

2

PROSESSTEKNIKK

MASSE- OG ENERGIBALANSER

3. UTGAVE

PROSESSTEKNIKK

Masse- og energibalanser

3. utgave

Sigurd Skogestad ¹

**Professor ved institutt for kjemisk prosessteknologi
Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU)**

This version printed 10. juli 2009

©Sigurd Skogestad
Trondheim • Norway

¹ Institutt for kjemisk prosessteknologi, NTNU, N7491 Trondheim, Norge
E-mail: skoge@chemeng.ntnu.no, Phone: +47-73594154, Fax: +47-73594080

1. utgave ble utgitt med støtte fra Norsk faglitterær forfatter- og oversetterforening.

Innhold

Innhold	iii
Forord	vii
1 Notasjon, begreper og tall	1
1.1 Notasjon	1
1.2 Sjekk alltid enhetene!	6
1.3 Nyttig: En del omregningsfaktorer	7
1.4 Mer nyttig: En del viktige tall	12
1.5 Viktige begreper	15
1.6 Enhetsoperasjoner	17
1.7 Satsvis kontra kontinuerlig prosess	21
1.8 Litt økonomi	24
1.9 Noen artige oppgaver	25
1.10 Verdens energiforbruk	30
2 Utledning av balanseligninger	33
2.1 Balanseprinsippet	33
2.2 Balanseligningen	35
2.3 Massebalanser uten akkumulering	41
2.4 Resirkulasjon	46
2.5 Flash-beregninger	55
2.6 Oppsummering: Prosedyre for utledning av balanseligninger	59
2.7 Løsbarhet og antall frihetsgrader	59
2.8 Simulering kontra design	67
2.9 Oppsummering	68
3 Massebalansen med reaksjon	71
3.1 Innledning	71
3.2 Komponentbalansen	71
3.3 Stasjonær komponentbalanse	72
3.4 Omsetningsgrad og reaksjonsomfang	73
3.5 Selektivitet og utbytte	76
3.6 Reaksjon og resirkulasjon	79
3.7 Atombalanser og antall uavhengige reaksjoner	81
3.8 Reaksjon med kjemisk likevekt	84

3.9	Oppsummering	86
4	Energibalansen	87
4.1	Den generelle energibalansen (åpent system)	87
4.2	Energiformer	88
4.3	Former for arbeid	90
4.4	Former av energibalansen	92
4.5	Beregning av entalpi	97
4.6	Energibalanse for blandeprosesser	99
4.7	Ventil: Isentalpisk trykkavspenning	105
4.8	Termodynamiske tilstandsdiagrammer	106
4.9	Energibalansen med reaksjon	109
4.10	Energibalanse med kinetisk og potensiell energi	116
4.11	Oppsummering energibalansen	119
5	Varmeveksling	121
5.1	Innledning	121
5.2	Beregning (design) av varmeveksler	123
5.3	Simulering av varmevekslere	130
6	Kompresjon og ekspansjon	135
6.1	Innledning	135
6.2	Kompresjon (trykkøkning)	136
6.3	Ekspansjon i turbin	136
6.4	Reversibelt akselarbeid	137
6.5	Reversibelt akselarbeid for ideell gass	140
6.6	Virkelig arbeid og eksempler	141
6.7	Pumpearbeid	145
6.8	Kompresjon og ekspansjon av reelle gasser	147
7	Entropi og likevekt	151
7.1	Termodynamikkens lover	151
7.2	Beregning av entropi	153
7.3	Likevekt	163
8	Arbeid fra varme	169
8.1	Termodynamikkens historie	169
8.2	Varmekraftmaskin og 1. lov	169
8.3	Varmekraftmaskin og 2.lov	170
8.4	Kjølemaskin og varmepumpe: Varme fra kulde	174
8.5	Virkningsgrad	179
8.6	Ideelt arbeid og eksperi	181
8.7	Gasskraftverk	191
8.8	Oppsummering	201
9	Mekanisk energibalanse	203
9.1	Den "vanlige" energibalansen	203
9.2	Mekanisk energi	204

9.3	Reversibelt akselarbeid og friksjon	204
9.4	Den mekaniske energibalansen	205
9.5	Kompressibel rørstrømning (gasser)	211
9.6	En kommentar om friksjon	214
9.7	Oppsummering	214
10	Kjemisk reaksjonsteknikk	217
10.1	Reaksjonskinetikk	217
10.2	Reaktorberegninger	223
11	Prosessdynamikk	235
11.1	Innledning	235
11.2	Modellering: Dynamiske balanser	236
11.3	Dynamisk analyse og tidsrespons	245
11.4	Linearisering	261
11.5	Dynamisk simulering med eksempler	263
11.6	Prosessregulering	281
11.7	Oppsummering	284
A	Litt termodynamikk og fysisk kjemi	285
A.1	Molbegrepet	285
A.2	Balansering av kjemiske reaksjoner	286
A.3	Termodynamiske begreper	287
A.4	Termodynamiske diagrammer	290
A.5	Tilstandsligninger	291
A.6	Arbeid, varme og energi	300
A.7	Arbeid for volumendring for lukket system	302
A.8	Indre energi	304
A.9	Entalpi	304
A.10	Varmekapasitet	306
A.11	Adiabatisk reversibel ekspansjon av ideell gass	306
A.12	Trykkuavhengighet av entalpi for ideell gass: Joules eksperiment	309
A.13	Beregning av entalpi	311
A.14	Termokjemi	314
A.15	Alternative referansestilstander	319
B	Mer termodynamikk: Entropi og likevekt	323
B.1	Entropi og termodynamikkens 2. lov	323
B.2	Definisjon av entropi	324
B.3	Carnot-syklus for ideell gass	327
B.4	Beregning av systemets entropi	331
B.5	Blandinger (variabel sammensetning)	334
B.6	Likevekt	336
B.7	Kort introduksjon til damp/væske-likevekt	341
B.8	Termodynamikkens fundamentale ligning og totale differensialer	346
C	Differensielle balanser: Eksempler	349
C.1	Tømming av gassbeholder	349

C.2 Logaritmisk midlere temperaturforskjell	350
C.3 Satsvis (Rayleigh) destillasjon	351
D Oppsummering av hele boka	353
E Eksamensoppgaver	359
E.1 Prøveeksamen	359
E.2 Løsning prøveeksamen	360
E.3 Flere gamle eksamensoppgaver	365
F Data	371
Register	379

Forord

I dagliglivet forbruker og omgir vi oss med en mengde produkter; som biler, bensin, plastposer, glass, lim, telefoner, klær, datamaskiner, lamper, fly, sminke, fiskestenger og toalettpapir. For å lage disse produktene trenger vi råvarer. Men det er ikke nok – vi trenger også en “*prosess*” for å omdanne råvarer til produkter, og i denne boka konsentrerer vi oss om prosessen (eller veien) fra råvare til produkt.

Utvikling av en ny prosess er uhyre krevende og spennende. Spesielt er valg av reaksjonsbetingelser (trykk, temperatur, omsetningsgrad) og separasjonsmetode viktig. Den endelige prosessen må optimaliseres for å være økonomisk konkurransedyktig. Dessverre er det ikke så ofte man få være med på å utvikle en ny prosess, men også analyse og forståelse av eksisterende prosesser (som vi fokuserer på i denne boka) er utfordrende og meget interessant.

I denne boka brukes tre grunnleggende prinsipper:

1. Massen er konservert (massebalanse = materialbalanse)
2. Energien er konservert (energibalanse = termodynamikkens 1. lov)
3. Alle prosesser går mot mer uorden og vil overlatt til seg selv ende opp i en tilstand av *likevekt* (med maksimal uorden – dette følger av termodynamikkens 2. lov).

For noen prosesser oppnås likevekt ganske raskt, men i mange tilfeller må vi også betrakte hastigheten (eller kinetikken) for prosessen, dvs. vi må ha med tiden/oppholdstiden som variabel. Det er viktig at man får en god forståelse av disse grunnleggende prinsippene, og dette krever en god del arbeid og modning.

Vi vil i denne boka først og fremst anvende disse prinsippene på makroskalanivå. Dette gir de enkleste ligningene og gir mye viktig informasjon med en relativt begrenset innsats. De samme prinsippene gjelder om vi graver oss ned i detaljene og ser på mikronivå, men isteden for enkle algebraiske ligninger ender vi da ofte opp med partielle differensialligninger som er vanskelig å arbeide med analytisk.

Målet med denne boka er primært å gi et grunnlag for industrielle prosesstekniske beregninger. Men prinsippene som anvendes er generelle og gjelder også for biologiske prosesser. Jeg har prøvd å lage en bok som er intellektuelt stimulerende ved at de aller fleste av formlene utledes fra de tre grunnprinsippene nevnt over. Dette fremmer også innsikt og forståelse. Det er videre lagt vekt på å presentere analytiske metoder som gir fysisk innsikt og kan brukes til “håndberegninger”. Selv om beregningene ofte utføres med datamaskin, er det helt avgjørende at man har fysisk innsikt og kan sjekke gyldigheten av beregningene ved forenklede håndberegninger.

For å muliggjøre analytiske beregninger og gi innsikt er det ofte nødvendig med forenklinger. Mange av de industrielt viktigste prosessene foregår i gassfase, og mange

av disse kan beskrives godt med antagelsen om ideell gass. I tillegg til antagelsen om ideell gass, vil vi forenkle våre beregninger meget vesentlig ved at vi som oftest antar *perfekt omrøring*, dvs. vi ser ikke på det detaljerte strømningsmønsteret på mikronivå.

Boka har to målgrupper:

1. Studenter som skal lære seg et grunnlag i prosesstekniske beregninger.
2. Ferdige ingeniører og videregående studenter som ønsker en oversikt bok til bruk ved praktiske beregninger.

Dette er til dels motstridende ønsker, men på den annen side bør en student som har investert tid og penger i en bok kunne forvente å ha nytte av den senere i sin karriere. Boka inneholder mange eksempler for å illustrere bruk av teorien på faktiske problemer. En liten oppfordring til studenter: Ikke selg denne boka! Mye av stoffet vil komme til direkte nytte i din (eventuelt) senere karriere som prosessingeniør.

Litt om bruk av boka

I Kapittel 1 er den viktigste notasjonen oppsummert og en del begreper definert. En del nyttige tall og omregningsfaktorer er også gitt. Man bør kikke igjennom dette kapitlet som primært er tenkt bruk til oppslag ved behov.

Leseren antas å ha noe forkunnskaper i fysikk og generell kjemi inkludert litt fysikalsk kjemi. Lesere med mangefull bakgrunn bør lese igjennom Appendix A, som inkluderer emner fra fysikalsk kjemi og termodynamikk. Det anbefales uansett å bla raskt igjennom dette materialet for å få en oversikt over innholdet siden det er bakgrunnsmateriale for senere kapitler.

Fokus i denne boka er altså på prinsippene for material- og energibalanser, og dette begynner i Kapittel 2 der vi introduserer det generelle balanseprinsippet som er prosessingeniørens viktigste hjelpemiddel. Dette videreføres til systemer med kjemisk reaksjon i Kapittel 3 og til energi i Kapittel 4, og så går det slag i slag.

Boka er i utgangspunktet utarbeidet til bruk i faget *Prosessteknikk* ved NTNU i Trondheim som undervises i 2. året av teknologistudiet i kjemi- og bioteknologi. Faget tas også av studenter fra andre studieprogrammer. Stoffet foreleses omtrent i følgende rekkefølge: Vi starter med temaer fra Appendix A (omtrent 3 uker) og tar deretter kapitlene 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, og til slutt (hvis tid) Kapittel 9. Som en del av faget inngår det et obligatorisk prosjekt med ekskursjon der man skal anvende kunnskapene på et konkret prosessanlegg.

Boka egner seg også for studenter og ingeniører med annen bakgrunn, f.eks. fra maskin-, petroleum- eller reguleringsteknikk. Boka kan også brukes for undervisning i mer videregående fag, og spesielt tenker jeg da på Kapittel 11 om prosessdynamikk og kapitlene 7 og 8 om entropi og varmekraft.

Forskjell mellom utgavene

1. utgave av denne boka kom oktober 2000, 2. utgave august 2003 og 3. utgave august 2009. Det finnes også en utvidet engelsk utgave (*Chemical and Energy Process Engineering*, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2009) som kom i august 2008.

I 2. utgave ble det gjort en rekke større og mindre endringer og korrigeringer i alle kapitler. Organiseringen og rekkefølgen av stoffet ble også endret og antall sider ble

øket med over 50 ved at det ble lagt inn en rekke nye eksempler. På tross av alle disse endringene er det neppe noe problem å bruke den gamle utgaven i parallel med den nye.

I tillegg til en rekke mindre endringer er det i 3. utgave gjort en del større endringer i Kapittel 8 arbeid fra varme, spesielt når det gjelder eksperi-delen. Endringene er likevel mindre omfattende enn det som ble gjort i forbindelse med den engelske utgaven.¹ For eksempel har den engelske utgaven et avsnitt om flash-beregninger som ikke er med i den norske utgaven.

Videre lesing

Dette er en introduksjons- og oversiktsbok, og det er mange bøker som kan anbefales for videre lesing. Spesielt gjelder dette innen termodynamikk der følgende anbefales:

M.M. Abbot and H.C. van Ness, *Thermodynamics with chemical applicationss*, Schaum's Outline Series, McGraw-Hill, New York 1989.

J.M. Smith and H.C. van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, 6th Edition, New York 1996.

Det kan kanskje bli litt mye teori, og lurer du på hvordan ting ser ut i virkeligheten så finner du mange fine illustrasjoner på prosessutstyr i følgende meget praktiske bok:

E. Ignatowitz, *Prosesskjemi - anlegg og utstyr*, Yrkesopplæring ans, 1995

Mer generelt er det vel anvendt tid å gå tilbake til klassikeren:

Olaf A. Hougen and Kenneth M. Watson, *Chemical Process Principles.*, Wiley. Part 1: Material and energy balances (1943). Part 2: Thermodynamics (1947). Part 3: Kinetics and catalysis (1947).

Boka har også en egen hjemmeside som du kommer til via forfatterens hjemmeside <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/>. Her finner du blant annet:

- Kommentarer og korrekjoner til boka
- Flere oppgaver og løsninger
- Matlab-filer benyttet i eksemplene
- Linker

Lykke til med lesingen av boka!

Takk

Jeg takker kollegaer, studenter, stipendiater, venner og familie for bidrag og nyttige kommentarer og støtte under utarbeidelsen av manuskriptet.

¹ S. Skogestad, *Chemical and Energy Process Engineering*, CRC Press, 2009.

Sluttord

Et sluttord skal naturligvis helst stå på slutten, men jeg plasserer det likevel først fordi det kan være greit å lese dette også før du begynner.

Balanseprinsippet er det viktigste i denne boka. Kort fortalt går det ut på at man avgrenser en del av verden med en grenseflate eller kontrollvolum (vanligvis markert som en prikket linje når vi tegner en figur) og definerer dette som vårt "system". Det som er utenfor kalles ofte omgivelsene. Inn og ut av systemet går ofte (prosess)strømmer, og bortsett fra dette kan det tilføres energi i form av varme eller arbeid. Vi setter så opp masse- og energibalanser basert på å "telle opp" det som går inn og ut av systemet.

Energibalanser er en god del vanskeligere enn massebalanser fordi det her finnes mange energiformer. Den viktigste energiformen for oss er *indre energi* (U). Dette er molekylenes energi som inkluderer blant annet kjemisk bindingsenergi og termisk energi relatert til molekylenes bevegelse. Vi betrakter åpne systemer med massestrømmer inn og ut av systemet. Med massestrømmer kommer i tillegg til strømmens indre energi det tilhørende strømnings(pV)-arbeidet som utføres av/på strømmen idet den dyrtes inn/ut av systemet. Ved å innføre entalpien $H = U + pV$ slipper vi å tenke mer på dette strømningsarbeidet (se også side 91):

Entalpien er summen av strømmens indre energi og strømningsarbeid

Energibalansen (termodynamikkens 1. lov) for en stasjonær strømningsprosess (kontinuerlig prosess med inn- og utstrømmer) skrives da

$$H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = Q + W_n \quad [\text{J/s}]$$

der Q er tilført varme og W_n er tilført nyttig arbeid, (n står for "nyttig" eller "non-flow"), dvs. W_n er totalt arbeid minus strømningsarbeidet (som jo er med i entalpien). Merk at vi her snakker om *strømmens* entalpi og betrakter et åpent system, og at det ikke skjer noen endringer i selve systemet. Det er *ikke* gjort noen antagelse om konstant trykk (du må ikke blande dette sammen med lukkede systemer, som stort sett studeres i fysikk og fysikalsk kjemi, der endringen i *systemets* entalpi er lik tilført varme kun for tilfellet med konstant trykk).

Tilstandsbegrepet er også uhyre sentralt. Dette sier at hvis vi betrakter et system (eller en prosess-strøm) i intern likevekt, så er tilstanden entydig bestemt ved at vi i tillegg til sammensetningen spesifiserer to variable, for eksempel entalpi og trykk. Verdien av alle øvrige tilstandsvvariable, for eksempel temperatur, entropi og volum er da gitt. Merk at arbeid og varme har med overføring mellom systemer å gjøre og derved ikke er tilstandsvvariable. En viktig følge av tilstandsbegrepet er at man kan evaluere endringer i en virkelig prosess ved å betrakte en tenkt prosess mellom samme start- og sluttilstand. Man kan for eksempel evaluere endringen i entalpi (som er en tilstandsfunksjon) for et åpent system, ved å betrakte en tenkt prosess mellom de samme tilstandene i et lukket system.

Meget sentralt er også entropibegrepet og termodynamikkens 2. lov. Kort fortalt er entropien ("graden av uorden") i et system en tilstandsfunksjon, og termodynamikkens 2. lov sier at for alle virkelige prosesser må den totale entropien i systemet pluss omgivelsene øke. I likevektstilstanden har den totale entropien sitt maksimum. Dette gir opphav til enkle og praktiske resultater som massevirkningsloven

(likevektskonstanter) og Carnotvirkningsgraden, $\eta = 1 - T_C/T_H$, for fraksjonen av varme som kan overføres til arbeid.

I det hele tatt er termodynamikk et meget nyttig redskap – det er utrolig hvor mye praktisk kunnskap som kan hentes fra termodynamikkens 1. og 2. lov samt ideen om at indre energi og entropi er tilstandsfunksjoner.

Oppsummert er den grunnleggende teorien for masse- og energibalanser enkel, men sammen med antagelsen om fase- eller kjemisk likevekt samt litt kunnskap om reaksjonshastigheter, danner den likevel grunnlaget for det meste en prosessingeniør trenger. Men selv om den grunnleggende teorien er enkel, trengs det likevel en god del erfaring og prosessinnsikt for å anvende den i praksis. Den beste måten å få dette på er ved oppgaveregning som herved anbefales varmt.

Kapittel 1

Notasjon, begreper og tall

Her er samlet litt av hvert som gjerne kunne ha stått i et Appendix, men jeg synes det var så viktig at jeg plasserte det først. Vi starter med å gi en oversikt over notasjonen og valg av basis. For praktiske beregninger må vi bruke tall, og vi gir en oversikt over omregningsfaktorer og del viktige tall. Vi definerer så en del sentrale begreper, og gir en oversikt over viktige enhetsoperasjoner. Vi ser på forskjellen mellom satsvise og kontinuerlige prosesser og gir en introduksjon til økonomisk analyse. Til slutt finner du noen artige oppgaver som trener i bruk av tall og omregning mellom enheter.

1.1 Notasjon

Symbol	Navn	SI enhet
C_p	varmekapasitet, konstant trykk	[J/K]
C_V	varmekapasitet, konstant volum	[J/K]
c	konsentrasjon	[mol/m ³]
E	(total) energi	[J]
H	entalpi	[J]
M	molvekt	[kg/mol]
m	masse	[kg]
n	molmengde	[mol]
Q	tilført varme	[J]
p	trykk	[N/m ²] = [Pa]
S	entropi	[J/K]
T	temperatur	[K]
t	tid	[s]
U	indre energi	[J]
V	volum	[m ³]
v	hastighet	[m/s]
W	tilført arbeid	[J]
x_i	molbrøk av komponent i	[mol i /mol totalt]
ρ	(masse)tethet	[kg/m ³]

De viktigste symbolene er gitt i tabellen. De følger internasjonale konvensjoner (IUPAC og ISO). Videre gjelder:

- Enheter er angitt i SI-systemet som har syv grunnenheter: m (meter), kg (kilogram), s (sekund), K (kelvin), mol, A (ampere) og cd (candela). Av disse brukes de fem første i denne boka. I tillegg bruker vi følgende avleddede SI-enheter:

$$N = kg \cdot m \cdot s^{-2}$$

$$Pa = N \cdot m^{-2} = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$$

$$J = N \cdot m = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$$

$$W = J/s = kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$$

Omregningsfaktorer til en del ikke-SI-enheter er gitt på side 7.

- Superskript * angir ofte ren komponent.
- Superskript ' angir ofte ideell gass.
- Subskript 0 angir initialtilstand ved tid t_0 , eller fødestrøm til en reaktor.
- Subskript f angir slutttilstand (*final*) ved tid t_f .
- SI-notasjon brukes også for prefiks:

$$10^3 = k \text{ (kilo)}; \quad 10^6 = M \text{ (mega)}; \quad 10^9 = G \text{ (giga)}; \quad 10^{12} = T \text{ (tera)}$$

$$10^{-2} = c \text{ (centi)}; \quad 10^{-3} = m \text{ (milli)}; \quad 10^{-6} = \mu \text{ (micro)}; \quad 10^{-9} = n \text{ (nano)}$$

Kommentar. Til å angi fraksjoner brukes ofte ppm = 10^{-6} (parts per million) og ppb = 10^{-9} (parts per billion). Dette er ikke SI-enheter, og billion kommer fra den amerikanske betegnelsen for milliard (10^9).

- Det er vanlig å bruke E til å angi eksponenter med 10, f.eks. $E-4 = 10^{-4}$.
- Gasskonstanten er $R = 8.3145 \text{ J/K mol}$.
- Standard verdi (IUPAC) for tyngdens akselerasjon er $g = 9.80665 \text{ m/s}^2$ (den er 9.82 m/s^2 i Norge, men vi bruker ofte 10 m/s^2).
- Standard trykk er $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$. (Inntil 1982 var standard trykk lik 1 atm = 1.013250 bar).
- Superskript \ominus (eller \circ) brukes generelt til å angi standardtilstander. For en gass ved temperatur T er standardtilstanden en (hypotetisk) tilstand som ideell gas ved $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Standard dannelsesentalpier $\Delta_f H^\ominus$ og andre termodynamiske størrelser er ved 1 bar og temperatur 298.15 K (25°C) med mindre annet er oppgitt.

Merk

- Det brukes her liten bokstav for masse m [kg] og antall mol n [mol]. Forøvrig brukes stor bokstav for de fleste *ekstensive* størrelser (variable som avhenger av størrelsen av systemet), f.eks. V , H , S , U , Q og W .
- Følgende er *intensive* størrelser (punktvariable): c , M , p , T , x og ρ .
- Merk at vi følger IUPAC-konvensjonen og lar Q angi *tilført* varme og W angi *tilført* arbeid (fra omgivelsene). For arbeid brukes ofte (og spesielt innen maskin-litteratur) den motsatte konvensjonen der W angir utført arbeid (på omgivelsene), dvs. W får motsatt fortegn.
- Vi bruker i denne boka molvekt M med SI-enheter, f.eks. for vann er $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$, men det mest vanlige er å angi molvekten i [g/mol] som ikke er standard SI-enhet, f.eks. $M = 18 \text{ g/mol}$ for vann.

- Merk følgende eksakte sammenheng mellom masse, molmengde og molvekt:

$$m[\text{kg}] = n[\text{mol}] \cdot M[\text{kg/mol}] \quad (1.1)$$

(som jo egentlig er definisjonen av molvekt M).

- Vi bruker klammeparentes i betydningen “med enhet”, f.eks. $[\text{kg}]$ betyr “med enhet kg ”. Klammeparenteser brukes av og til som “ekstra-opplysning” i ligningene (før tallene er satt inn). F.eks. kan vi skrive ideell gasslov som

$$p[\text{N/m}^2] = \frac{n[\text{mol}] \cdot R[\text{J/mol K}] \cdot T[\text{K}]}{V[\text{m}^3]}$$

Men hvis vi innfører tall i ligningene så brukes ikke lenger klammeparentesene og i den utstrekning vi måtte ha behov for en parentes så brukes “vanlig” parentes, f.eks.

$$p = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.31(\text{J/mol K}) \cdot 298.15\text{K}}{25 \cdot 10^{-3}\text{m}^3} = 99055 \text{ N/m}^2 = 0.991 \text{ bar}$$

- **Molfraksjon** (molbrøk). Betrakt en blanding med c stk. komponenter (molekyler), der vi har n_i mol av komponent i . Den totale molmengden n (av og til benevnt n_{tot}) er

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_c = \sum_{i=1}^c n_i = \sum_i n_i \quad [\text{mol}]$$

Molbrøken (molfraksjonen) x_i [mol i/mol totalt] er definert ved

$$x_i \triangleq \frac{n_i}{n} \quad (1.2)$$

og siden $n = \sum_i n_i$ har vi alltid at molbrøkene summerer til 1,

$$\sum_i x_i = 1 \quad (1.3)$$

Masse- og volumfraksjoner defineres på tilsvarende måte. For mol-, masse-, eller volum-fraksjoner brukes ofte betegnelsene ppm (parts per million = 10^{-6}) og ppb (parts per billion = 10^{-9}) som ikke er SI-enheter.

1.1.1 Valg av basis - Konsistent notasjon

Mange størrelser kan angis med ulik basis. For eksempel kan entalpien H angis på molbasis (kjemiker), på vektbasis (maskiningeniør) eller på volumbasis. For at det ikke skal være tvil om basisen, kan vi innføre spesielle symboler som beskrevet i det følgende; f.eks. brukes subskript m for molbasis (H_m) og liten bokstav for massebasis (h).

Molare størrelser (molbasis). Ekstensive størrelser X kan deles på molmengden n [mol], slik at vi får den tilhørende molare størrelse, som betegnes med subskript m , dvs.

$$X_m = X/n$$

som er en intensiv størrelse. Eksempler er molar varmekapasitet, molar entalpi og molart volum (molvolum):

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= C_p/n \quad [\text{J/K mol}] \\ C_{V,m} &= C_V/n \quad [\text{J/K mol}] \\ H_m &= H/n \quad [\text{J/mol}] \\ V_m &= V/n \quad [\text{m}^3/\text{mol}] \end{aligned}$$

Subskript m uteslates noen ganger når det er opplagt fra sammenhengen at det dreier seg om en molar størrelse. For eksempel, skrives standard dannelsesentalpi $\Delta_f H^\ominus$ [J/mol] i betydningen $\Delta_f H_m^\ominus$.

Spesifikke størrelser (massebasis). Ekstensive størrelser X kan deles på massen m [kg], slik at vi får den tilhørende spesifikke størrelse, som betegnes med å bruke liten bokstav, dvs.

$$x = X/m$$

som er en intensiv størrelse. Eksempler er spesifikk varmekapasitet, spesifikk entalpi, og spesifikt volum:

$$\begin{aligned} c_p &= C_p/m \quad [\text{J/K kg}] \\ c_V &= C_V/m \quad [\text{J/K kg}] \\ h &= H/m \quad [\text{J/kg}] \\ v &= V/m \quad [\text{m}^3/\text{kg}] \end{aligned}$$

Merk at tettheten ρ [kg/m^3] er det inverse av spesifikt volum, dvs.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \quad [\text{kg/m}^3]$$

- En del andre eksakte sammenhenger følger av definisjonene over. For eksempel er sammenhengen mellom molvolum V_m og tetthet ρ ,

$$V_m \quad [\text{m}^3/\text{mol}] = \frac{M \quad [\text{kg/mol}]}{\rho \quad [\text{kg/m}^3]}$$

der M er molvekten, og sammenhengen mellom molar og spesifikk varmekapasitet er

$$C_{p,m} \quad [\text{J/K mol}] = c_p \quad [\text{J/kg K}] \cdot M \quad [\text{kg/mol}]$$

Rater og prikknotasjon. For en kontinuerlig strøm angis ofte raten eller strømmengden (pr. tidsenhet) ved å bruke prikk-notasjon¹, \dot{X} . Eksempler er

- molrate (molstrøm) \dot{n} [mol/s]
- masserate (massestrøm) \dot{m} [kg/s]

¹ Enkelte, blant annet innenfor reguleringsteknikken, bruker prikknotasjon i betydningen tidsderivert $\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$ (endring pr. tidsenhet av en variabel), men dette bør unngås. For å unngå forvirring kan man evt. kutte ut hele prikknotasjonen ved å innføre egne betegnelser på strømmengder, og følgende er ganske mye brukt: Molstrøm $F = \dot{n}$ [mol/s], massestrøm $w = \dot{m}$ [kg/s] og volumstrøm $q = \dot{V}$ [m^3/s]. Vi bruker dette i Kapittel 11 om prosessdynamikk fordi vi der arbeider samtidig både med tidsderiverte og rater, og for å unngå forvirring har vi der kuttet all bruk av prikknotasjon.

- volumrate (volumstrøm) \dot{V} [m^3/s]
- entalpirate (entalpistrøm) \dot{H} [J/s]

Eksempel 1.1 I dette eksemplet ønsker vi å illustrere bruk av konsistent notasjon. Vi betrakter en kontinuerlig prosess der vann varmes opp fra 10°C til 25°C ved bruk av en elektrisk varmespiral. Massestrømmen av vannet er

$$\dot{m} = 2 \text{ kg/s}$$

(a) Beregn molstrømmen [mol/s], volumstrømmen [m^3/s] og tilført effekt [$\text{W}=\text{J/s}$]. (b) Beregn spesifikk [J/kg] og molar varme [J/mol] tilført. (c) Hvor mye vann er varmet opp på 1 time (i kg , mol og m^3) og hvor mye varme er tilført i denne perioden [J]. (d) Hva er kostnaden pr. time hvis strømprisen er 0.2 NOK/kW h.

Bruk følgende data for vann (væske): Molvekt $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$; tetthet $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$; spesifikk varmekapasitet $c_p = 4.18 \cdot 10^3 \text{ J/K kg}$.

Løsning. (a) Molstrøm og volumstrøm

$$\dot{n} = \dot{m}/M = 2 \text{ kg/s} / 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 111 \text{ mol/s}$$

$$\dot{V} = \dot{m}/\rho = 2 \text{ kg/s} / 1000 \text{ kg/m}^3 = 0.002 \text{ m}^3/\text{s}$$

Tilført effekt (varmemengde pr. tidsenhet) er gitt ved (mer om dette i Kapittel 4)

$$\dot{Q} = \dot{m}c_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) = 2 \text{ kg/s} \cdot 4.184 \cdot 10^3 \text{ J/kg K} \cdot (25 \text{ K} - 10 \text{ K}) = 125.5 \cdot 10^3 \text{ J/s} = 125.5 \text{ kW}$$

(b) Tilført varme pr. kg (spesifikk varmemengde)

$$q = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = \frac{125.4 \cdot 10^3 \text{ J/s}}{2 \text{ kg/s}} = 62.8 \text{ kJ/kg}$$

Tilført varme pr. mol (molar varmemengde)

$$Q_m = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 1131 \text{ J/mol}$$

(c) I løpet av tidsperioden $\Delta t = 3600 \text{ s}$ (1 time) varmer vi opp følgende mengde

$$m = \dot{m}\Delta t = 2(\text{kg/s}) \cdot 3600 \text{ s} = 7200 \text{ kg}$$

$$n = \dot{n}\Delta t = 400 \cdot 10^3 \text{ mol} = 400 \text{ kmol}$$

$$V = \dot{V}\Delta t = 7.2 \text{ m}^3$$

og tilført varme over perioden er

$$Q = \dot{Q}\Delta t = 125.4 \cdot 10^3 \text{ J/s} \cdot 3600 \text{ s} = 451.44 \cdot 10^6 \text{ J} = 451.44 \text{ MJ}$$

(d) Kostnaden for 1 time er

$$125.4 \text{ kW} \cdot 1 \text{ h} \cdot 0.2 \text{ NOK/kWh} = 25.1 \text{ NOK}$$

1.1.2 Forenklet notasjon

Med den konsistente notasjonen gitt ovenfor blir det mange ligninger å skrive og mange symboler å holde rede på. For eksempel, kan energibalansen i eksemplet over med *konsistent notasjon* skrives på følgende ekvivalente former

$$\begin{aligned}
 \text{Massembasis: } Q \text{ [J]} &= mc_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) & (1.4) \\
 \text{Molbasis: } Q \text{ [J]} &= nC_{p,m}(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \\
 \text{Masseratebasis: } \dot{Q} \text{ [J/s]} &= \dot{m}c_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \\
 \text{Molratebasis: } \dot{Q} \text{ [J/s]} &= \dot{n}C_{p,m}(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \\
 \text{Spesifikk massembasis: } q \text{ [J/kg]} &= c_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \\
 \text{Molar basis: } Q_m \text{ [J/mol]} &= C_{p,m}(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}})
 \end{aligned}$$

En alternativ metode, som vi vil bruke mye i denne boka, er å skrive ligningene for alle tilfellene med bruk av de “ekstensive symbolene”, som i (1.4), og isteden bruke benevning på variablene i ligningen til å skille mellom de ulike tilfellene. Vi slipper da unna med kun ett symbol (Q) isteden for mange (Q , \dot{Q} , q og Q_m). Videre brukes symbolet m for masse både for [kg] og [kg/s] og i enkelte tilfeller endog for [mol] og [mol/s]. Tilsvarende vil vi bruke C_p også i betydningen molar eller spesifikk varmekapasitet (dvs. vi vil for vann skrive $C_p = 4.18 \text{ kJ/K kg} = 75.3 \text{ J/K mol}$ i stedet for $c_p = 4.18 \text{ kJ/K kg}$ og $C_{p,m} = M c_p = 75.3 \text{ J/K mol}$).

Med *forenklet notasjon* skrives da energibalansen i eksemplet på formen

$$Q = mC_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}}) \quad [\text{J}; \text{ J/s}; \text{ J/kg}; \text{ eller } \text{ J/mol}] \quad (1.5)$$

der man som antydet i klammeparentesen kan ha flere **valg av basis** for m , f.eks.:

$$\begin{aligned}
 \text{Total massembasis: } Q \text{ [J]} &= m[\text{kg}] \cdot C_p[\text{J/kg K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Total molbasis: } Q \text{ [J]} &= m[\text{mol}] \cdot C_p[\text{J/mol K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Masseratebasis: } Q \text{ [J/s]} &= m[\text{kg/s}] \cdot C_p[\text{J/kg K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Molratebasis: } Q \text{ [J/s]} &= m[\text{mol/s}] \cdot C_p[\text{J/mol K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Spes.massebasis (}m=1\text{kg): } Q \text{ [J/kg]} &= C_p[\text{J/kg K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}]) \\
 \text{Molar basis (}m=1\text{ mol): } Q \text{ [J/mol]} &= C_p[\text{J/mol K}] \cdot (T_{\text{ut}}[\text{K}] - T_{\text{inn}}[\text{K}])
 \end{aligned}$$

Fordelen med den forenklede notasjonen i (1.5) er at man får færre spesialtilfeller og kan fokusere på *innholdet* i ligningen (massebalansen eller energibalansen). Så kan man etterpå bestemme seg for hvilke enheter som er mest hensiktsmessig (men man må naturligvis *alltid* passe på at alle ligninger har konsistente enheter).

Det vil likevel være tilfeller der vi for å unngå forvirring vil følge den *konsistente* notasjonen og innføre prikker (for rater), små bokstaver (for spesifikke størrelser) eller subskript m (for molare størrelser).

1.2 Sjekk alltid enhetene!

Hvis man bruker SI-enheter for alle tall som inngår i en ligning, så ender man alltid opp med SI-enheter i svaret. Man kan da tillate seg å kutte ut enhetene fra ligningene, slik

det er gjort enkelte steder i denne boken for å spare plass (eller egentlig pga. sløvhets fra forfatteren). *Dvs. hvis du finner et tall uten enheter så er det underforstått at det er gitt i SI-enheter.* For eksempel er molvolumet for ideell gass ved 0 °C og 1 atm lik

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.3145 \cdot 273.15}{1.01325 \cdot 10^5} = 22.414 \text{ l/mol}$$

(l/mol betyr her liter pr. mol). Her er det flere ting som egentlig ikke er bra:

1. Det er matematisk sett galt å kutte enheter i mellomregningen, men som nevnt er det underforstått at vi bruker SI-enheter dersom ikke noe annet er skrevet, dvs. vi har egentlig

$$V_m = \frac{8.3145 \cdot 273.15}{1.01325 \cdot 10^5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 22.414 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 22.414 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

2. Men i tillegg bør vi sette inn enheter “underveis” for å sjekke at vi virkelig ender ut med den forventede enheten. Dette gir en meget nyttig kontroll på at ligningen er dimensjonsmessig korrekt. Dvs. vi burde ha skrevet

$$V_m = \frac{8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 273.15 \text{ K}}{1.01325 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = 22.414 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot \text{K} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{N}}$$

Her ser vi lett at [K]-ene kanselleres og [N] kanselleres fordi [J] = [Nm], dvs. vi får

$$\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot \text{K} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{N}} = \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

som er SI-enheten for molvolum. Innsatt $10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ l}$ fås som forventet at $V_m = 22.414 \text{ l/mol}$.

1.3 Nyttig: En del omregningsfaktorer

Verden har dessverre ikke helt konvertert til metriske enheter (SI-enheter) ennå, og spesielt i USA går overgangen langsomt. Uansett finner man i gammel litteratur andre enheter, så en bør kjenne de viktigste enheter og omregningsfaktorer.

Tid. Standard SI-enhet for tid (*t*) er s (sekund). I tillegg brukes følgende avlede enheter:

$$1 \text{ min} = 60 \text{ s.}$$

$$1 \text{ h (time, hour)} = 60 \text{ min} = 3600 \text{ s.}$$

$$1 \text{ d (døgn, day)} = 24 \text{ h} = 86400 \text{ s.}$$

$$1 \text{ y} = 1 \text{ a (år, year)} \text{ regnes vanligvis som } 365 \text{ døgn} = 8760 \text{ h.}$$

Masse. Standard SI-enhet for masse (*m*) er kg (kilogram).

$$1 \text{ lb (pound)} = 1 \text{ lb}_m (\text{pound mass}) = 0.453593 \text{ kg.}$$

1 t (tonn; *ton*, *tonne*) = 1000 kg (eksakt). Men merk at man i engelsk litteratur kan finne betegnelsene (*short*) *ton* = 2000 lb = 907.185 kg (US) og (*long*) *ton* = 2240 lb = 1016.047 kg (britisk). Betegnelsen *tonne* brukes av og til for å angi klart at man mener metrisk tonn (1000 kg).

Lengde. Standard SI-enhet for lengde er m (meter).

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}.$$

Den britisk/amerikanske *foot* (ft) ble i 1960 definert til å være eksakt lik 0.3048 m (til sammenligning var den gamle norske foten hele 0.3137 m, mens den svenske kun var 0.2969 m). I tillegg har vi de britisk/amerikanske lengdeenhetene *inch*, *yard*, og *mile*, og vi har:

$$\begin{aligned} 1 \text{ inch} &= 1'' = \frac{1}{12} \text{ ft} = 0.0254 \text{ m} \quad (\text{eksakt}) \\ 1 \text{ ft} &= 1' = 0.3048 \text{ m} \quad (\text{eksakt}) \\ 1 \text{ yard} &= 3 \text{ ft} = 0.9144 \text{ m} \quad (\text{eksakt}) \\ 1 \text{ mile} &= 1760 \text{ yards} = 1609.344 \text{ m} \quad (\text{eksakt}) \end{aligned}$$

Den gamle norske tommen som vel fremdeles er gangbar enhet i snekkerbransjen var til sammenligning hele 2.615 cm, mens den gamle norske milen var 36000 norske fot = 11295 m. Den "nyere" betegnelsen 1 mil = 10000 m brukes kun i Norge og Sverige. Som lengdemål til sjøs brukes 1 nautisk mil = 1852 m (eksakt).

Volum. Standard SI-enhet for volum (V) er m^3 , men for mindre volumer brukes ofte den SI-avlede enheten l (liter) og vi har: $1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$ (eksakt).

I engelsk litteratur bruker ofte enheten *gallon*: $1 \text{ gal (US)} = 231 \text{ inch}^3 = 3.78541 \text{ l}$. (som ikke må forveksles med den mer sjeldent brukte britiske "imperial" gallon på hele 4.546 l).

I oljebransjen brukes enheten fat (*barrel; bbl*): $1 \text{ bbl} = 42 \text{ gal (US)} = 158.99 \text{ l} = 0.15899 \text{ m}^3$.

Min "favoritt-enhet" er forøvrig *acre-foot* som brukes i USA for å angi volumer av vannmagasiner og oljereservoarer. $1 \text{ acre} = 43560 \text{ ft}^2 = 4046.9 \text{ m}^2$ (dvs. 4.0469 norske mål) og vi har da at: $1 \text{ acre-foot} = 43560 \text{ ft}^3 = 1233.5 \text{ m}^3$.

For gassvolumer se side 10.

Temperatur. Standard SI-enhet for temperatur er K.

Omregninger (eksakte) mellom Kelvin [K], Rankine [R], Celsius [C eller $^{\circ}\text{C}$] og Fahrenheit [F eller $^{\circ}\text{F}$]:

$$\begin{aligned} T[\text{K}] &= t[{}^{\circ}\text{C}] + 273.15 \\ T[\text{K}] &= T[\text{R}]/1.8 \\ t[{}^{\circ}\text{C}] &= \frac{t[{}^{\circ}\text{F}] - 32}{1.8} \end{aligned}$$

Merk at man i termodynamiske formler (f.eks. ideell gaslov) *alltid* må bruke "absolutt" temperatur T (dvs. i K eller R). For å vise dette klart kan det være lurt å bruke stor bokstav (T) kun for absolutte temperatur (K eller R), og bruke liten bokstav (t) når temperaturen angis i Celsius eller Fahrenheit (så får man heller leve med det lille problemet at t også kan angi tid).

Kraft. Standard SI-enhet for kraft (F) er N ($= \text{kg m s}^{-2}$).

I det gamle i cgs-systemet (der man brukte cm og g i stedet for m og kg, og som ble avløst av SI-systemet i 1960) brukte man den “lille” enheten dyn; $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$.

Vi har videre den amerikansk/engelske enheten 1 lb_f (*pound force*) = 4.4482216 N . Den tilsvarer kraften som en masse på 1 lb har på jordoverflaten. Dette er en heller idiotisk enhet som gjør det nødvendig å innføre omregningsfaktoren g_c i ligninger som har med kraft (hvis du leser amerikansk litteratur vil du før eller senere komme bort i g_c og det er da kjekt å vite hva denne mystiske faktoren er). Newtons 2. lov er som kjent $F = ma$ der a er akselerasjonen. Det inngår ikke noen “faktor” i denne ligningen, men med den idiotiske enheten lb_f (*pound force*) må vi skrive $F = \frac{ma}{g_c}$ der faktoren g_c er lik verdien av tyngdens akselerasjon som ble benyttet ved definisjonen av 1 lb_f . Amerikanerne mäter akselerasjonen i ft/s^2 , og vi har da at

$$g_c = 32.1740 \frac{\text{lb}_m \cdot \text{ft}}{\text{lb}_f \cdot \text{s}^2}$$

Merk at vi i SI-enheter som forventet har at $g_c = 32.1740 \frac{0.453593 \text{ kg} \cdot 0.3048 \text{ m}}{4.4482216 \text{ N} \cdot \text{s}^2} = 1$ (dimensjonsløs).

Trykk. Standard SI-enhet for trykk (p) er Pa ($= \text{N m}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$), men vi oppgir vanligvis trykk i bar og vi har at $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ (eksakt). Videre gjelder:

$$\begin{aligned} p[\text{bar}] &= p[\text{atm}] \cdot 1.013250 \\ p[\text{bar}] &= p[\text{mmHg}] / 750.061 = p[\text{torr}] / 750.061 = p[\text{torr}] \cdot 133.32 \cdot 10^{-5} \\ p[\text{bar}] &= p[\text{psi}] / 14.5038 \end{aligned}$$

Her er den engelske enheten [psi] for trykk (som vi kjenner fra lufttrykk i dekk) det samme som [$\text{lb}_f \text{ in}^{-2}$] (pound-force per square inch).

I eldre litteratur (og i eldre prosessanlegg) brukes ofte enheten teknisk atmosfære ($[\text{kp/cm}^2] = [\text{at}]$):

$$p[\text{bar}] = p[\text{at}] \cdot 0.9807$$

I industrien betrakter man ofte “overtrykk” i forhold til atmosfæretrykk; spesielt maskinfolk bruker dette mye. I engelsk litteratur angis overtrykk med bokstaven g (for gauge) og i norsk og tysk litteratur med o (for overtrykk). Vi har da at

$$p[\text{barg; baro}] = p[\text{bar}] - 1.01325 [\text{bar}]$$

I enkelte tilfeller brukes bokstaven a for å angi eksplisitt at man snakker om det virkelige (“absolutte”) trykket, dvs. $1 \text{ bara} = 1 \text{ bar}$.

Eksempel. Hvis trykket er oppgitt til 0.400 barg, så er det virkelige (absolutte) trykket lik $0.400 + 1.013 = 1.413 \text{ bar}$.

Eksempel. Trykket i bildekk og sykkelslanger oppgis ofte i psig (pounds per square inch gauge). Hvis trykket er 30 psig så er det absolutte trykket $(30/14.504) + 1.013 = 3.082 \text{ bar}$.

Eksempel. Hvis trykket er oppgitt til 0.400 ato, så er dette sannsynligvis absolutt trykk i tekniske atmosfærer, dvs. det virkelige (absolutte) trykket er $0.4 \cdot 0.9807 = 0.392$ bar.

Eksempel. Hvis trykket er oppgitt til 0.400 ato, så er dette sannsynligvis overtrykk i tekniske atmosfærer, dvs. det virkelige (absolutte) trykket er $0.4 \cdot 0.9807 + 1.013 = 1.405$ bar.

Energi. Standard SI-enhet for energi er J ($= N \cdot m = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$).

Omrégningsfaktoren mellom den gamle enheten kalori (*calorie*) og Joule er 1 cal $= 4.184$ J (eksakt)².

For elektrisk energi brukes ofte 1 kWh $= 3600$ kJ $= 3.6$ MJ (eksakt).

I engelsk og amerikansk litteratur finner man ofte enheten Btu (British thermal unit); 1 Btu $= 1.05505$ kJ.³

En annen (og heller idiotisk) enhet som brukes i forbindelse med mekanisk energi i amerikansk litteratur er $1 \text{ ft} \cdot lb_f = 1.35582$ J (se *pound force* nevnt over, side 9). Faktoren g_c nevnt over dukker da opp også i energi-ligninger, f.eks. blir den kinetiske energien $E_K = \frac{mv^2}{g_c}$. Selvsagt er $g_c = 1$ (dimensjonsløs) dersom vi bruker SI-enheter.

For effekt (energi pr. tidsenhet) var hestekraft [hk, hp] tidligere mye brukt; 1 hp (US) $= 745.7$ J/s $= 0.7457$ kW.

Enheten tonn oljeekvivalent (toe) brukes som et mål på energiinnholdet i brensel. Enheten er noe løselig definert som (lavere) forbrenningsvarme for 1 tonn olje, og vi har tilnærmet at 1 toe $= 42$ GJ.

Gassvolumer. Mengder angis ved massen (m) eller antall mol (n). Fra gammelt av har det også vært vanlig å bruke *volum* til å angi mengde, fordi det er enhet som er enkelt å forstå og måle. Problemet er at volumet ikke er et presist mengdemål siden det også avhenger av temperatur og trykk. Dette har medført at man har innført en rekke ulike "standard" ("normal")-tilstander for å angi volumer – både for gass og væske.

Her ser vi på gasser hvor volumet av stoffet i en (tenkt) tilstand som ideell gass ved gitt temperatur T og trykk p brukes som en alternativ måte å angi mengden på. For en ideell gass er volumet

$$V = n \frac{RT}{p} = nV_m$$

der

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

² Omrégningsfaktoren mellom (termokjemisk) kalori og Joule er 4.184 (eksakt), men det finnes også andre "kalorier" i bruk, blant annet *International Table (IT)*-kalorien fra 1956 med omrégningsfaktor 4.1868, og "ved 15 °C"-kalorien fra 1950 med omrégningsfaktor 4.1855. Problemet skriver seg tilbake til 1800-tallet da man benyttet ulike enheter for varme (kalori) og arbeid (Joule).

³ Enheten kalori var opprinnelig definert som varmemengden for å gi 1 gram vann en temperaturstigning på 1 °C. Tilsvarende var enheten Btu definert som varmemengden for å gi 1 lb vann en temperaturstigning på 1F. For vann har vi da at $C_p(l) \approx 1$ Btu/lb F ≈ 1 cal/g K $= 4.184$ kJ/kg K.

er molvolumet. Med gitt ("standardeller "normal") T og p ser vi da at "standardvolumet" V er et direkte mål for antall mol n . For eksempel ved $T = 298.15\text{K}$ og $p = 1\text{ bar}$ er $V_m = 8.3145 \cdot 298.15/10^5 = 24.790 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 24.79 \text{ l/mol}$. Men også andre temperaturer og trykk benyttes:

- Antall "normalkubikkmeter" [Nm^3] er (det tenkte) volumet stoffet ville ha som ideell gass ved $0\text{ }^\circ\text{C}$ og 1 atm . I denne tilstanden er

$$V_m = \frac{8.3145 \text{ J/K mol} \cdot 273.15 \text{ K}}{1.01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2} = 22.414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 22.414 \text{ l/mol}$$

eller $1/V_m = 1/(22.414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}) = 44.615 \text{ mol/m}^3$. Vi har da at

1 Nm³ er 44.615 mol.

- Enheten "standard kubikkmeter" [Sm^3] er opprinnelig definert (US) ved $60\text{ }^\circ\text{F}$ ($15.56\text{ }^\circ\text{C}$) og 0 psig (1 atm) der $V_m = 8.3145 \cdot 288.706/(1.01325 \cdot 10^5) = 23.690 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 23.690 \text{ l/mol}$. eller $1/V_m = 42.211 \text{ mol/m}^3$. Vi har da at

1 Sm³ (US) er 42.211 mol.

1 Sft³ (US) er 1.1953 mol.

Dagens *ISO-standard* som bl.a. brukes i Nordsjøen er imidlertid å definere Sm^3 ved $15\text{ }^\circ\text{C}$ og 1 atm , der $V_m = 8.3145 \cdot 288.15/(1.01325 \cdot 10^5) = 23.645 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 23.645 \text{ l/mol}$ eller $1/V_m = 42.292 \text{ mol/m}^3$ (som er 0.2% høyere enn US-verdien). Vi har da,

1 Sm³ (ISO) er 42.292 mol.

Produksjonsmengder. Mange rare enheter er i vanlig bruk i prosessindustrien for å angi produksjonsmengder. Her er noen eksempler (i stigende orden av merkverdighet etter forfatterens mening):

1 TPD (ton per day) = $1 \text{ t/d} = 1000 \text{ kg/d} = 11.574 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$

1 TPA (ton per annum) = $1 \text{ t/y} = 2.740 \text{ kg/d} = 31.71 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$

1 KTPA (kton per annum) = $1000 \text{ t/y} = 2740 \text{ kg/d} = 31.71 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$

1 MTPA (million ton per annum) = $10^6 \text{ t/y} = 2740 \text{ t/d} = 31.71 \text{ kg/s}$

1 MTA (metric ton per annum) = $1 \text{ t/y} = 31.71 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$

1 gpm (US gallons per minute) = $63.09 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$

1 BPD (barrels per day) = $1 \text{ bbl/d} = 0.15899 \text{ m}^3/\text{d} = 1.8401 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$

1 MIGD (million imperial gallons per day) = $4546 \text{ m}^3/\text{d} = 0.05262 \text{ m}^3/\text{s}$

1 MM lbs/hr = $10^6 \text{ lb/h} = 453.6 \text{ t/h} = 126.00 \text{ kg/s}$

Til slutt en vanlig enhet (US) for store gassmengder:

1 BCFD (billion cubic feet per day) = $10^9 \text{ Sft}^3/\text{d} = 327.74 \text{ Sm}^3/\text{s}$

Merk her at 1 Sft³(US) er 1.1953 mol så 1 BCFD er 13.834 kmol/s.

Listen over er ganske forvirrende; merk at bokstaven M kan bety mega (million) eller metric eller romertallet for 1000! Kombinasjonen MM betyr million (to romertall) – vennligst ikke spør meg hvorfor denne merkverdigheten fremdeles er mye brukt i industrien...

Merk videre at i et typisk prosessanlegg er 10 kg/s en “stor” strømmengde, 1 kg/s en “middels” mengde og 0.1 kg/s en “liten” mengde; se figur 1.9 (side 23).

Øving 1.1 En annen vanlig enhet for gassmengder er standard cubic meters (US) per hour, $[scmh]=[SCMH]=[Sm^3\ (US)/h]$. Vis at $10^3\ scmh$ er $11.725\ mol/s$.

1.4 Mer nyttig: En del viktige tall

Som ingeniør er det meget viktig å ha en følelse for størrelsесorden og å være i stand til å gjøre raske overslagsberegninger. Det er i den forbindelse en stor fordel å kunne utenat en del tall. For eksempel må man kunne molvektene til de vanligste elementer og komponenter (slik som at molvekten for vann er $M = 18\ g/mol$) og man må kjenne gasskonstanten $R = 8.31\ J/mol\ K$. Under er det gitt en del andre tall som det er kjekt å kunne (eller i det minste kunne finne frem raskt). Forøvrig vises det til side 371 for referanser til kilder for fysikalske data.

Luft. *Normalt trykk* (“atmosfæretrykk”) ved jordoverflaten settes til 1 atm = 1.013250 bar (der 1 bar er $10^5\ N/m^2 = 10^5 Pa$). *Sammensetningen* av (tørr)⁴ luft kan i de fleste tilfeller settes til 21 mol% O_2 og 79% N_2 (hvis du vil være litt mer nøyaktig kan du bruke 78.1% N_2 , 0.9% Ar og 21% O_2 ; det “beryktede” CO_2 -innholdet i luft er kun ca. 0.04% = 400 ppm (men det er stigende og var ca. 370 ppm i 2000, mens det lå stabilt på ca. 275 ppm i tusener av år før 1750)).

Molvekten M for (tørr) luft er tilnærmet 29 g/mol. *Varmekapasiteten* av luft er $C_p = 29\ J/mol\ K$ (= 1.0 kJ/K kg) og man regner $\gamma = C_p/C_V = 1.4$. *Tettheten* av luft ved 1 bar og 25 °C er når vi antar ideell gass

$$\rho^\ominus(g) = \frac{p^\ominus M}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 29 \cdot 10^{-3}}{8.31 \cdot 298.15} = 1.19\ kg/m^3$$

Vann. *Molvekten* for vann er mer nøyaktig 18.015 g/mol. Man bør kjenne en del fysikalske data for vann (her gitt ved ca. 25 °C):

$$\begin{aligned} \text{Væske : } \quad \rho(l) &= 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \\ C_p(l) &= 4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{K kg}} = 75.3 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ \text{Gass : } \quad \rho^\ominus(g) &= \frac{p^\ominus M}{RT} = 0.74 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; \end{aligned}$$

⁴ Med “tørr” (*dry*) luft menes at vi ser bort fra vann. I “mettet” luft er vanninnholdet ca. 0.6% ved 0 °C, ca. 3% ved 25 °C og 100% ved 100 °C (fordi damptrykket av vann er ca. 0.006 atm, 0.03 atm og 1 atm ved de tre temperaturene). Med “mettet” (*saturated*) menes generelt at vi har likevekt med en annen fase, i dette tilfellet er luften (gassen) i likevekt med vann (væske), dvs. luften inneholder maksimal mengde vann før vi får utkondensering.

$$C_p(g) = 1.87 \frac{\text{kJ}}{\text{K kg}} = 33.6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Fordampningsvarme : $\Delta_{\text{vap}}H = 2444 \text{ kJ/kg} = 44.03 \text{ kJ/mol}$

Ved vannets normale kokepunkt (100°C) er fordampningsvarmen 2257 kJ/kg
 $= 40.66 \text{ kJ/mol}$.

Merk at i de gamle kalorienhetene er $C_p(l, H_2O) = 1 \text{ cal/g K} = 1 \text{ kcal/kg K}$ (definisjonen på en kalori var jo nettopp varmemengden for å varme opp 1 g vann 1 grad – men merk at den “folkelige” matkalorien benyttet tidligere i dagligtale og på merking av matvarer egentlig var 1 kcal.) Merk at det krever samme varmemengde å fordampe vann som å varme opp væsken ca. 584 K .

Følgende enkle formel gir forbausende gode estimater for damptrykket av vann i området fra 100°C (normalt kokepunkt) til 374°C (kritisk punkt):

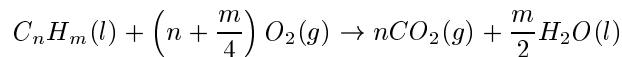
$$p_{H_2O}^{\text{sat}}[\text{bar}] = \left(\frac{t[\text{ }^\circ\text{C}]}{100} \right)^4 \quad (1.6)$$

Med denne huskeregelen kan du raskt få respekt når du snakker med driftspersonell om temperatur og trykk på damp. I tabellen under er estimatet sammenlignet med det målte **damptrykket for vann**:

$t[\text{ }^\circ\text{C}]$	50	75	100	120	150	200	250	300	$374.14(t_c)$
Estimat (1.6)[bar]	0.0625	0.3164	1.000	2.074	5.062	16.00	39.06	81.00	195.9
Målt[bar]	0.1235	0.3858	1.013	1.985	4.758	15.53	39.73	85.81	220.9(p_c)

Andre komponenter. *Varmekapasiteter* for væske og gass for en del komponenter er gitt i nomogramform i Appendix (side 377 og 378). Vi merker oss her at varmekapasiteten for væske typisk er i området 2 kJ/K kg , og at vann skiller seg klart ut med sin høye verdi på 4.18 kJ/K kg .⁵

Fordampningsvarmer for **hydrokarboner** er typisk ca. 400 kJ/kg (dvs. mye lavere enn for vann som har verdi 2444 kJ/kg). Forbrenningsvarmen for hydrokarboner er typisk ca. 100 ganger høyere enn fordampningsvarmen. For hydrokarboner C_nH_m med $n > 4$ er den “høyere” forbrenningsvarmen ved 25°C ca. 48000 kJ/kg . Dette er standard reaksjonsvarme Δ_rH^\ominus for



Forbrenningsvarmen pr. kg er noe større for små hydrokarboner, og metan har en (høyere) forbrenningsvarme lik 55501 kJ/kg . Ofte (f.eks. ved angivelsen av energimengde i brensel) brukes den “lavere” forbrenningsvarmen (med vann som gassprodukt) som typisk er 3500 kJ/kg lavere. Lavere forbrenningsvarmen er 50014 kJ/kg for metan, ca. 42000 kJ/kg for fyringsolje, ca. 29300 kJ/kg for kull og ca. 17300 kJ/kg for ved. Se side 318 for mer om forbrenningsreaksjoner.

⁵ Det er typisk at vann skiller seg ut. Dette skyldes hovedsaklig de sterke hydrogenbindingene i væskefasen. F.eks. er kokepunktet på 100°C mye høyere enn man skulle forvente for et så lite molekyl. Vann har også et høyt kritisk trykk på 221 bar.

Varmekapasitet for ideell gass. For en ideell gass er varmekapasiteten kun en funksjon av temperaturen og vi har videre

$$\boxed{C_{p,m} - C_{V,m} = R} = 8.3145 \text{ J/mol} \quad (1.7)$$

For ideelle gasser kan varmekapasiteten beregnes fra statistisk termodynamikk ved å summere bidragene fra

- molekylenes bevegelse (translasjon, rotasjon og vibrasjon),
- elektroniske bidrag ved svært høye temperaturer.

Isolert har hvert atom i molekylet 3 frihetsgrader til bevegelse og for ideell gass gir hver (aktive) frihetsgrad et bidrag $\frac{1}{2}R$ [J/K,mol] til varmekapasiteten. Bidraget fra bevegelse ved høye temperaturer for et molekyl med N_a atomer er derfor $C_{V,m} = 3N_a \frac{R}{2}$ eller

$$\text{Bevegelse høy temperatur : } C_{p,m} = (3N_a + 2)R/2$$

Av de $3N_a$ frihetsgradene til bevegelse brukes 3 frihetsgrader til translasjon, 3 til rotasjon (2 for lineære molekyler) og de resterende til vibrasjon. Translasjonsfrihetsgradene er "aktive" allerede ved "lave" temperaturer, så kommer rotasjonsbidraget inn ved "midlere" temperaturer, mens bidraget fra vibrasjon først kommer inn ved "høye" temperaturer. Ved "svært høye" temperaturer kommer *i tillegg* bidraget fra de elektroniske frihetsgradene.

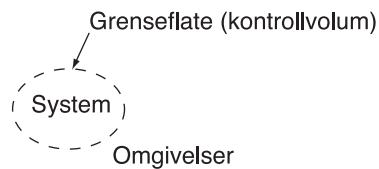
- For en monoatomisk gass ($N_a = 1$, f.eks. He eller Ar) er det kun translasjon og bidraget til varmekapasiteten fra bevegelse er $C_{p,m} = (3+2)R/2 = 2.5R = 20.79 \text{ J/mol K}$.
- For et diatomisk molekyl ($N_a = 2$, f.eks. N_2) er det $3N_a = 6$ frihetsgrader til bevegelse. Ved "midlere" temperaturer er imidlertid kun de tre frihetsgradene fra translasjon og de to fra rotasjon aktive og vi har $C_{p,m} = (5+2)R/2 = 29.1 \text{ J/mol K}$. Ved "høyere" temperaturer kommer bidraget fra vibrasjon inn og det totale bidraget fra bevegelse er $C_{p,m} = (6+2)R/2 = 33.2 \text{ J/mol K}$. For eksempel er $C_{p,m}$ for N_2 (ideell gass) lik 29.12 [J/mol,K] ved 298 K ("midlere" temperatur) og 32.69 ved 1000 K ("høy" temperatur), men pga. bidraget fra de elektroniske frihetsgradene ved "svært høye" temperaturer stiger den videre til 37.05 ved 3000 K .
- For *større molekyler* er ved "midlere" temperaturer alle de tre rotasjonsfrihetsgradene aktive og bidraget fra bevegelse er $C_{p,m} = (6+2)R/2 = 33.2 \text{ J/mol K}$. Ved "høyere" temperaturer kommer også bidraget fra de resterende $N_a - 6$ vibrasjonsfrihetsgradene. (spesielt for de større molekylene) og verdien er høyere. For eksempel er $C_{p,m}$ (ideell gass) ved 25°C (298 K) lik
 - 33.63 J/mol K for H_2O
 - 35.89 J/mol K for NH_3
 - 35.52 J/mol K for CH_4
 - 73.76 J/mol K for C_3H_8

Ideell gass varmekapasiteter er viktige ved praktiske beregninger (se side 299), og i praksis brukes empiriske uttrykk for temperaturavhengigheten (se side 311),

f.eks. $C_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3$. Merk at varmekapasiteten for *ideell gass* alltid øker med temperaturen (men pga. trykkavhengigheten for reell gass vil varmekapasiteten for mettet damp (reell gass) avta mot null når vi nærmer oss det kritiske punkt).

1.5 Viktige begreper

I dette faget fokuserer vi på *prosessen* (hendelseforløpet, ”veien”) for å komme fra en tilstand (føde) til en annen tilstand (produkt). For å studere dette må vi definere nærmere systemet og omgivelsene der prosessen skjer. Her følger definisjoner av disse og en del andre viktige begreper. De fleste er fra termodynamikken og for mer detaljer vises det til Appendix A.



Figur 1.1: System og omgivelser

Prosess - Hendelseforløp fra en starttilstand til en slutttilstand. I våre prosesser skjer dette ved transport, overføring eller transformasjon av masse og/eller energi som bringer oss fra en innstrøm til en utstrøm.

System - Avgrenset del av verden som vi betrakter (det utenfor kalles **omgivelser** - som forøvrig også er et system).

Kontrollvolum - Romlig avgrensning av systemet (avgrenset fra omgivelsene med systemets grenseflate).

Lukket system - System uten utveksling av masse med omgivelsene.

Isolert system - System uten interaksjon med omgivelsene, dvs. et lukket system uten utveksling av varme eller arbeid med omgivelsene.

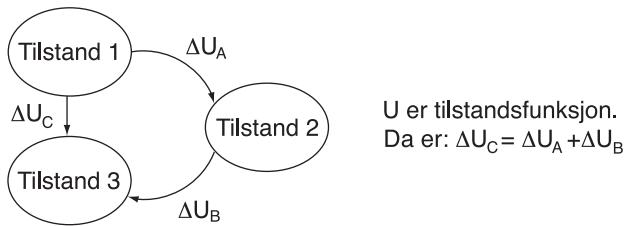
Eksempel på et isolert system: En perfekt termosflaske.

Åpent system - System med utveksling av masse med omgivelsene.

Adiabatisk system (prosess) - System (prosess) uten utveksling av varme (med omgivelsene), dvs. $Q = 0$.

Tilstand - Kvantitativ karakterisering av systemet i et gitt tidspunkt.

Tilstandsfunksjon (egenskap) - Variabel som for et system i intern likevekt kun avhenger av systemets tilstand i et gitt tidspunkt og ikke av hvordan (”veien”) systemet kom til denne tilstanden.



Figur 1.2: Eksempel på tilstandsfunksjon

I tillegg til sammensetningen må minst to tilstandsvariable angis for å entydig spesifisere systemets (termodynamiske) tilstand – verdien av de øvrige tilstandsvariable er en funksjon av disse (se også side 289). I våre systemer velges ofte følgende “basisvariable”: Mengden n_i av alle komponentene (alternativt total molmengde n og sammensetning x_i), trykk p og temperatur T .

- Begrepet “tilstandsligning” brukes vanligvis for ligningen som beskriver sammenhengen mellom trykk, volum og temperatur. Den kan f.eks. brukes til å beregne volumet V gitt tilstandsvariablene n , p og T . Den enkleste tilstandsligningen er ideell gasslov

$$pV = nRT \quad (1.8)$$

der gasskonstanten $R = 8.3145 \text{ J/K mol}$ er en universell konstant uavhengig av sammensetningen. Ideell gasslov gjelder best ved lavt trykk og ved høy temperatur (se figur side 294). For reelle gasser benyttes mer kompliserte ligninger med parametere som er en funksjon av sammensetningen, f.eks. Redlich-Kwongs tilstandsligning (se side 297).

Ekstensiv variabel - Variabel der verdien er avhengig av mengde stoff i systemet (“systemets størrelse”), f.eks. masse, volum, energi og entalpi.

Intensiv variabel - Punktvariabel som er uavhengig av mengde stoff, f.eks. trykk, temperatur, tetthet og molar entalpi.

Strøm - Vanligvis noe som strømmer i et rør [kg/s], men generaliseres her til å omfatte en mengde (bulk) stoff [kg]. En strøm defineres ved sin mengde (f.eks. kg eller kg/s) og tilstand. Tilstanden angis typisk ved å gi følgende intensive variable: sammensetning, trykk, temperatur og evt. fasefordeling (i stedet for de to siste kan man oppgi entalpiinnhold)

Reversibel prosess - Hypotetisk prosess der de drivende krefter til enhver tid er null slik at prosessen hele tiden er i likevekt (både internt og med sine omgivelser).

(En slik prosess er ikke praktisk realisert fordi den ville ta uendelig lang tid, men en tenkt reversibel prosess mellom to gitte tilstander kan likevel brukes til å beregne endringen av tilstandsvariable for en reell prosess.)

Satsvis (batch) prosess - Prosess der tilsats av føde og/eller uttapping av produkt ikke skjer kontinuerlig. Dette inkluderer enhver prosess som foregår i et lukket system. *Eksempel:* Reaksjon i et begerglass.

Kontinuerlig prosess - Prosess med kontinuerlig føde og kontinuerlig uttapping av produkt, dvs. et spesialtilfelle av et åpent system. En slik kontinuerlig prosess med inn- og utstrømmer kalles ofte for en **strømningsprosess**.

Stasjonær (*steady-state*) prosess - Kontinuerlig prosess der alle variable er uavhengig av tiden (NB. Det betyr ikke at det ikke "skjer noe" siden strømmene endres gjennom de ulike prosessenhetene). *Eksempel:* Blanding av kaldt og varmt vann ved en dusjprosess.

Ikke-stasjonær eller dynamisk prosess - Prosess der variablene varierer med tiden, f.eks. kokking av poteter.

Konstante betingelser

- *isoterm*: konstant temperatur
- *isobar*: konstant trykk
- *isochor*: konstant volum
- *isentalpisk*: konstant entalpi
- *isentropisk*: konstant entropi

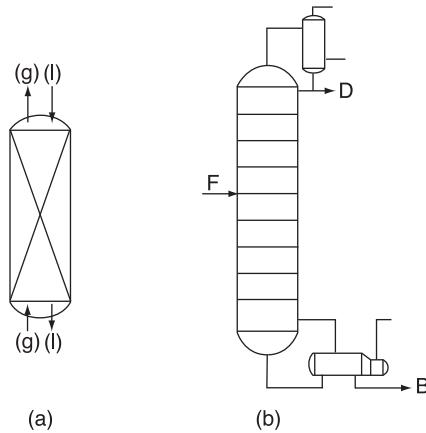
1.6 Enhetsoperasjoner

Utviklingen av kjemiteknikken (*chemical engineering*) som fagfelt henger nært sammen med begrepet enhetsoperasjoner. Man fant ut at det var visse operasjoner som ofte var felles i en papirfabrikk, et meieri eller i et raffineri, og dette forenklet utvekslingen av erfaring og beskrivelsen av prosessene vesentlig. Noen enhetsoperasjoner (her listet alfabetisk) er:

Absorber eller absorpsjonkolonne (Figur 1.3a). Kolonne (se kolonne) med to fødestrømmer (gass og væske) og to produktstrømmer (gass og væske), der hensikten er å fjerne en eller flere "tunge" komponenter fra gassen ved at de overføres til (absorberes i) væsken. I en strippekolonne (se stripper) skjer prosessen med motsatt fortegn.

Bråkjøler (*quench*). Apparatur der en varm fødestrøm (vanligvis gass) bringes i direkte kontakt med en kald strøm (ofte kaldt vann) for å få til en rask avkjøling. Brukes ofte etter en reaktor for å stoppe reaksjonen.

Destillasjon (Figur 1.3b). Prosess der en fødestrøm F separeres i en "lett" produktstrøm (destillat D) og en "tung" produktstrøm (bunnprodukt B) ved bruk av suksessiv fordampning og kondensasjon. De tre strømmene F , D og B er vanligvis i væskefase. I selve kolonnen (se kolonne) strømmer damp og væske i motstrøm, og føden kommer inn et stykke opp i kolonnen. Man utnytter at flyktigheten (damptrykket) til ulike komponenter er ulik. I toppdelen av kolonnen (over fødepunktet) vil tunge komponenter kondensere og derved fjernes fra gassen og overføres til (absorberes i) væsken, mens i bunndelen vil lette komponenter fordampes og derved fjernes (stripes) fra væsken og



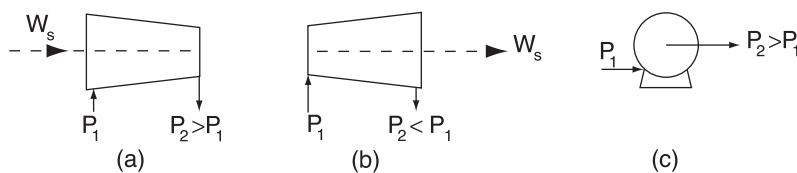
Figur 1.3: (a) Absorber/stripper (kolonneseksjon). (b) Destillasjonskolonne.

overføres til gassen. Derved oppkonsentreres lette komponenter i toppen og tunge komponenter i bunnen.

Dampstrømmen oppover i kolonnen ("oppkoket") genereres ved at man tilfører varme ved høy temperatur og fordamper væske i en *koker* (*reboiler*) i bunnen av kolonnen. Vækstrømmen nedover i kolonnen (refluksen) genereres ved at man fjerner omtrent samme varmemengde ved en lavere temperatur og kondenserer damp i en *kondensator* (*condenser*) i toppen av kolonnen. Kokeren og kondensatoren er begge varmevekslere.

Ekstraksjon. Utveksling av komponenter mellom to vækstrømmene. Dette kan skje i en ekstraksjonskolonne (se kolonne) med de to vækstrømmene i motstrøm.

Kolonne- eller tårnseksjon (Figur 1.3a). Apparatur der lett fase (vanligvis gass, men kan være væske) og tung fase (væske) kontaktes ved at den lette fasen strømmer oppover i kolonnen og den tunge fasen strømmer nedover i motstrøm. Hensikten er å utveksle en eller flere komponenter mellom de to fasene. Det er viktig å oppnå god kontakt mellom fasene. For oppnå dette brukes som "innmat" enten plater (platekolonne) eller fyllmateriale som gir stor kontaktoverflate, f.eks. Rashig-ringer (pakket kolonne eller fylt kolonne).



Figur 1.4: (a) Kompressor. (b) Turbin. (c) Pumpe

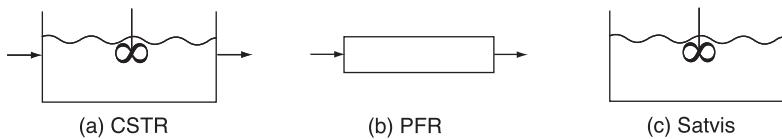
Kompressor (Figur 1.4a). Enhet som øker trykket til en gass-strøm ved å tilføre mekanisk arbeid (akselarbeid eller shaft work, W_s). Virkningsgraden η angir fraksjonen av tilført arbeid som omdannes til “nyttig” økning i trykket (det resterende øker gassens temperatur pga. friksjonstap). Det motsatte av en kompressor er en turbin (se dette).

Krystallisator. Apparatur der faste krystaller felles ut av overmettet væske.

Membranenhet. Utveksling av masse mellom to strømmer (gass eller væske) gjennom en porøs “vegg” (membranen).

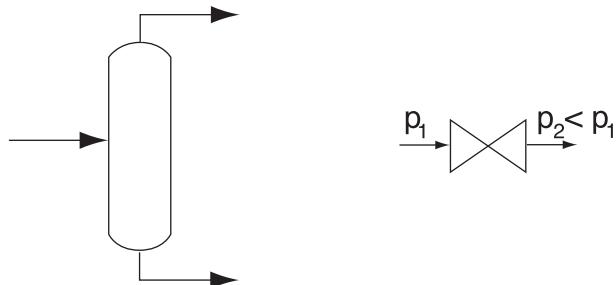
Pumpe (se Figur 1.4c). Enkel “kompressor” (se dette) som brukes til å øke trykket til en væskestrøm ved å tilføre mekanisk arbeid.

Reaktor (se Figur 1.5). Enhet der det skjer en kjemisk omsetning. Ulike typer reaktorer er: (a) Blandetanksreaktor (*continuously stirred tank reactor, CSTR*), (b) stempelstrømreaktor (*plug flow reactor, PFR*), og (c) satsvis (*batch*) reaktor.



Figur 1.5: Reaktortyper

Skrubber (vasker). Fellesbetegnelse for en del enheter der vann brukes til å fjerne partikler, dråper eller komponenter fra en gass-strøm.



Figur 1.6: (a) Separator. (b) Ventil

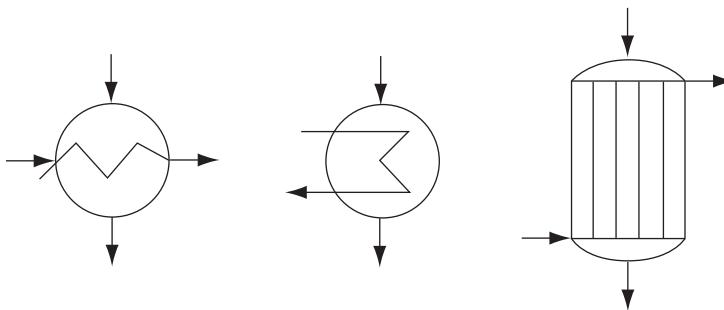
Separator (Figur 1.6a). Fellesbetegnelse for mange forskjellige enhetsoperasjoner (typisk tankar eller “dunker”) hvor en strøm separeres i to (eller flere) utstrømmer med ulik sammensetning. Eksempler: gass/væske-separator (flash-tank), væske/væske-separator etc. (Hvis utstrømmene har lik sammensetning kaller vi enheten for en *splitter*.)

Stripper eller strippekolonne (Figur 1.3a). Kolonne (se dette) med to fødestrømmer (gass og væske) og to produktstrømmer (gass og væske), der hensikten er å fjerne (strippe av) en “lett” komponent fra væsken ved at den overføres til gassen. I en absorpsjonskolonne (se dette) skjer prosessen med motsatt fortegn.

Turbin (ekspansjonsmaskin) (Figur 1.4b). Enhet der det tas ut mekanisk arbeid (W_s) fra trykkpotensialet (dvs. fra en trykkreduksjon) fra en gass eller væske. En kompressor er det motsatte av en gassturbin, og en pumpe det motsatte av en væsketurbin.

En del av en turbin kan være en **dyse** hvor trykkpotensialet omsettes til kinetisk energi, og den kinetiske energien kan deretter omsettes til mekanisk arbeid ved bruk av skovler.

I en ideell turbin utvikles ingen friksjonsvarme slik at hele trykkpotensialet omsettes til mekanisk arbeid. Virkningsgraden η angir fraksjonen av det ideelle arbeidet som tas ut i virkeligheten (det resterende øker gassens temperatur pga. friksjonstap).



Figur 1.7: Alternative flytskjemasymboler for varmeveksler

Varmeveksler (Figur 1.7). Enhet der varme overføres fra en varm strøm til en kald strøm gjennom en vegg.

Ventil (Figur 1.6b). Stor “kran” der man oppnår et trykkfall. I en reguleringsventil kan strømmengden [kg/s] justeres ved å endre ventilstillingen som endrer strømningstverrsnittet.

Ventilligningen gir sammenhengen mellom strømningsmengde, ventilposisjon og trykkfall. En typisk ventilligning for væske er

$$q = \underbrace{C_d f(z)}_{C_v} A \sqrt{\Delta p / \rho} \quad (1.9)$$

der q [m^3/s] er volumetrisk strømningsrate, C_d (dimensjonsløs i SI-enheter) er ventilkonstanten, z er ventilposisjonen (0 for lukket og 1 for fullt åpen), $f(z)$ (mellan 0 og 1) er ventilkarakteristikken (f.eks. $f(z) = z$ for en lineær ventil), A [m^2] er tverrsnittsarealet for ventilen, $\Delta p = p_1 - p_2$ [N/m^2] er trykkfallet over ventilen og ρ [kg/m^3] er tettheten av fluidet. På massesbasis er strømningsraten m [kg/s] = ρq og strømningshastigheten gjennom ventilen er v [m/s] = q/A . En typisk verdi for en reguleringsventil er $C_d \approx 1$. $C_v = C_d f(z) A$ [m^2] er **ventilkoeffisienten** som avhenger av ventilåpningen z . Merk at ventilkoeffisienten C_v som finnes i litteraturen ofte er definert forskjellig. Noen leverandører bruker at C_v er vannmengden i gallon per minutt (gpm) når

trykkfallet er 1 psi, og for å konvertere til "vår" C_v må den oppgitte verdien deles med 41625. Andre leverandører bruker at C_v (da ofte kalt K_v) er vannmengden i m^3/h når trykkfallet er 1 bar, og for å konvertere til "vår" C_v må den oppgitte verdien for K_v deles med 36000.

En **strupeventil (choke)** er en ventil der hovedhensikten er å redusere trykket og ikke å justere strømningsmengden.

En **Joule-Thompson-ventil** er en ventil (choke) der hovedhensikten er å bruke trykkfallet til å oppnå kjøling av en ikke-ideell gass. Man utnytter at det normalt kreves energi for å dra molekylene fra hverandre på grunn av tiltrekkende krefter mellom molekylene (unntatt ved veldig høye trykk der effekten kan være motsatt).

Vifte. En enkel kompressor (se dette), men der formålet hovedsaklig er forflytning av gassen og ikke trykkøkning.

med flere... Spesielt er det mange andre mekaniske enhetsoperasjoner som håndterer faste stoffer og væskepartikler:

- blander
- dekanter
- dråpefanger
- elektrostatisk filter
- filter, filterpresse (se side 64 og 80)
- flotasjon
- granulering
- knuser, mølle
- koalisator
- centrifuge (se side 80)
- sedimenterings-separator
- sikt
- skrue (pumpe for faste stoffer)
- syklon, hydrosyklon
- tørker (se side 80)
- venturivasker

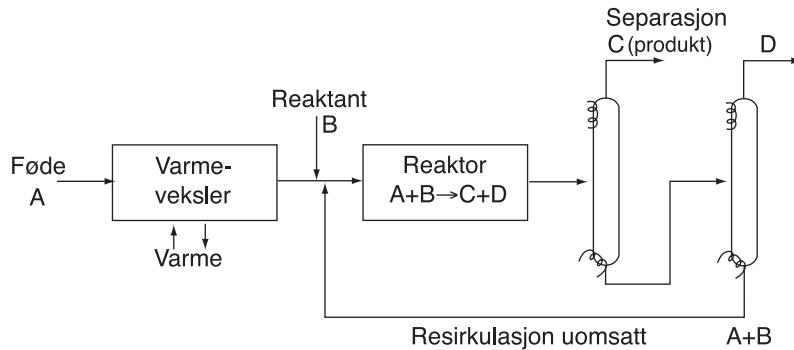
og flere. Maskiningeniørene er dyktige på mange av disse operasjonene (men maskiningeniører blir ofte flakkende i blikket hvis en operasjon omfatter kjemiske reaksjoner og spesielt hvis det blir snakk om mol...).

1.7 Satsvis kontra kontinuerlig prosess

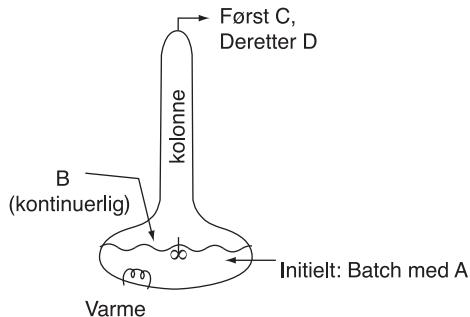
Forskjellen mellom en satsvis og kontinuerlig prosess er illustrert i Figur 1.8. I en kontinuerlig prosess har man en egen enhet (varmeveksler, reaktor, kolonne, etc.) til hver delprosess og enhetene er arrangert sekvensielt i rom med en kontinuerlig strøm mellom dem. I tillegg er det vanligvis kontinuerlig resirkulasjon for å forbedre utbyttet. I en satsvis prosess, som ofte er en direkte oppskalering av prosessen som

brukes på lab- eller kjøkkenbenken, brukes ofte samme enhet for flere delprosesser, og delprosessene foregår her sekvensielt i tid.

1. KONTINUERLIG:



2. SATSVIS (samme apparatur til mange operasjoner):



1. Oppvarming
2. Reaksjon med tilsats av B ($A+B \rightarrow C+D$)
3. Destillasjon (Produkt C)
4. Destillasjon (Produkt D)
5. Gjenværende: Uomsatt A og B til neste batch

Figur 1.8: Kontinuerlig og satsvis prosess med samme føde og produkt

Kontinuerlig produksjon kan gi vesentlig lavere energiforbruk enn satsvis produksjon, blant annet fordi man kan dekke energibehov i en del av prosessen med energioverskudd et annet sted. Det er også lettere å automatisere prosessen slik at man har mindre behov for operatører. Kort sagt blir driftskostnadene lavere enn ved satsvis produksjon. I tillegg er det en del prosesser som er lite egnet for satsvis produksjon. Dette gjelder spesielt gassfaseprosesser med kort oppholdstid i reaktoren, og dette inkluderer svært mange av dagens viktigste industrielle prosesser.

På den annen side er kontinuerlige anlegg mer kompliserte og krever ofte langt større investeringer enn et satsvis anlegg med samme kapasitet. For små produksjonsmengder vil derfor satsvis produksjon være mer lønnsomt. Satsvise anlegg er også langt mer fleksible og man kan samme bruke standard apparatur til å produsere

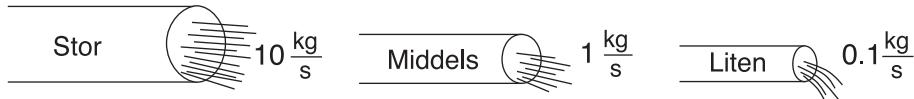
en lang rekke produkter. Et kontinuerlig anlegg er på den annen side spesialtilpasset den aktuelle føde og produkt, og man regner at det tar minimum 2-3 år å få en ny kontinuerlig prosess produksjonsklar - dette kan overstige markedslevetiden for enkelte spesialprodukter.

Fram til ca. 1900 foregikk omtrent all produksjon satsvis, og fram til omtrent 1970 var prosessingeniørenes kanskje viktigste oppgave å erstatte gammeldagse satsvis ("bøtte-og-spann") anlegg med moderne kontinuerlige prosesser. Det meste av utdannelsen var og er derfor rettet mot kontinuerlige prosesser. Men i de siste årene har man fått øynene opp for at satsvise prosesser er å foretrekke når stor fleksibilitet ønskes og for små produksjonsmengder.

De fleste storskala prosesser med årsproduksjon større en ca. 5000 tonn/år foregår i dag kontinuerlig, mens prosesser med produksjon mindre enn ca. 500 tonn/år foregår satsvis. For produksjonsmengder mellom ca. 500 og 5000 tonn/år bør man foreta en nærmere vurdering.

1.7.1 Typisk produksjonsmengde i en kontinuerlig prosess

I kontinuerlige prosesser foregår produksjonen vanligvis døgnkontinuerlig. Vi antar typisk 8000 driftstimer i et år som er ca. 90% av det totale antallet på 8760 timer.



Figur 1.9: Stor, middels og liten produksjonsmengde.

- I de **minste** kontinuerlige prosesser vil produksjonsmengden være ca. 1000 tonn/år ≈ 3 tonn/d (d står for døgn) ≈ 0.1 tonn/h (h står for time) ≈ 2 kg/min ≈ 0.03 kg/s.
- For et **stort** anlegg for bulkkjemikalier vil produksjonsmengden typisk være ca. 250 ganger større, dvs. ca. 10 kg/s.
- For virkelig store anlegg (f.eks. oljeraffineri) kan produksjonsmengden være enda en faktor 10 større enn dette.
- Oppsummert ligger produksjonsmengden i området fra 0.03 kg/s (meget lite anlegg) til 0.1 kg/s (lite anlegg), 1 kg/s (middels anlegg), 10 kg/s (stort anlegg) og 100 kg/s (kjempeanlegg).
- *Huskeregel:* En "**middels**" strøm (se Figur 1.9) er på rundt 1 kg/s.

Hvis man sier at en typisk molvekt er 30 g/mol betyr dette at molare produksjonsmengder kan ligge i størrelsesorden 1 mol/s (meget lite anlegg) til 3000 mol/s (kjempeanlegg).

Merk at du må gange med en faktor 3.6 for å komme fra kg/s til tonn/h (t/h) og for å komme fra mol/s til kmol/h.

1.7.2 Typisk produksjonsmengde i en satsvis prosess

Ofte foregår satsvis produksjon ved at man starter på en ny sats (batch) hver dag. La oss anta at vi har produksjon 250 dager pr. år og har 1 sats pr. dag. Da har vi

- En årsproduksjon på under 500 tonn/år (der satsvis produksjon vanligvis er best) tilsvarer en sats på mindre enn 2 tonn.
- En årsproduksjon på over 5000 tonn/år (der kontinuerlig produksjon vanligvis er best) tilsvarer en sats på mer enn 20 tonn.

Dette betyr at hvis det i et produksjonsanlegg brukes satser på ca. 2 tonn eller mer så bør det vurderes om kontinuerlig produksjon er mer lønnsomt; se også Eksempel 1.2 (side 24).

1.8 Litt økonomi

Investeringskostnaden I [\$_; NOK] for en enhet eller prosess som funksjon av produksjonsmengden m [kg/s] skrives ofte på formen

$$I = c_0 + c_1 m^q; \quad (\text{typisk : } q \approx 0.67) \quad (1.10)$$

Her er skalingsekspONENTEN q nesten alltid mindre enn 1, dvs. vi har en storskala-fordel ved at investeringen øker mindre enn proporsjonalt med produksjonen. Verdien $q \approx 0.67$ kan begrunnes med at produksjonskapasiteten m øker proporsjonalt med volumet av apparaturen, mens investeringen I typisk øker proporsjonalt med arealet av apparaturen. Hvis L [m] representerer en typisk lengde på apparaturen har vi da at $m \sim L^3$ og $I \sim L^2$ og det følger at $I \sim m^{2/3}$ dvs. en eksponent på $q = 2/3 = 0.67$ (symbolet \sim betyr "er proporsjonal med").

Uttrykket i (1.10) kan brukes både for et kontinuerlig og satsvis anlegg, men verdien av faktorene c_0 og c_1 er vanligvis mindre for et satsvis anlegg. Merk at man ved satsvis produksjon kan ha mulighet for å leie seg tid på et eksisterende generisk anlegg i stedet for å bygge nytt. På den annen side er driftskostnadene, spesielt til operatører og energi, vanligvis vesentlig større i et satsvis anlegg.

Ved overslagsberegninger beregner man ofte kun kostnaden for innkjøp av hovedapparaturen, dvs. man tar ikke med kostnader til ventiler, mindre pumper, måleutstyr, automatisering (regulering), montering, etc. For å beregne den totale investeringen I multipliseres kostnaden for hovedapparaturen med en erfaringsverdi ("Langfaktoren"). Langfaktoren ligger typisk rundt 5.

Vi illustrerer nå ideene for økonomisk analyse på et enkelt eksempel.

Eksempel 1.2 økonomisk analyse av satsvis og kontinuerlig produksjon. For et kontinuerlig (c for continuous) produksjonsanlegg som produserer stoffet X antas investeringskostnaden lik

$$I_c[\$] = 10 \cdot 10^5 + 0.5 \cdot 10^5 m^{0.7}$$

der m [t/y] årsproduksjonen i tonn og vi ser at skalingsekspONENTEN er 0.7. Dette er den totale investeringskostnaden, dvs. Lang-faktoren er tatt med. Vi merker oss at det koster en million dollar å bygge et anlegg med 0 produksjonskapasitet. Produksjonskostnaden i det

kontinuerlige anlegget når vi ser bort fra kapitalkostnader antas lik

$$P_c[\$/y] = 2 \cdot 10^6 + 100 \cdot m[t/y]$$

Her er den konstante faktoren relatert til blant annet en minimumsbemanning mens det variable bidraget er relatert til energi, operatører og råstoffer. Hvis vi antar at anlegget er i drift i 10 år, og at vi avskriver investeringen lineært over denne perioden så blir den totale årlige produksjonskostnaden $[\$/y]$ lik $P_c + I_c/10$ og kostnaden pr. tonn blir $C_c = P_c/m + I_c/(10m)$ eller

$$C_c[\$/t] = 2 \cdot 10^6/m + 100 + 10^5/m + 0.5 \cdot 10^4 m^{-0.3} = 100 + 2.1 \cdot 10^6/m + 0.5 \cdot 10^4 m^{-0.3} \quad (1.11)$$

der m er i $[t/y]$. For eksempel, med en produksjon på $m = 10000$ t/y blir produksjonskostnaden i $\$$ pr. tonn:

$$C_c[\$/y] = 100 + 210 + 315 = 625$$

For et **satsvis** (b for batch) produksjonsanlegg for det samme stoffet X antas i dette eksemplet at investeringeskostnaden er $1/10$ av for det kontinuerlige anlegget, dvs. $I_b = I_c/10$, mens de variable produksjonskostnadene til energi, råstoffer og operatører antas 10 ganger høyere

$$P_b[\$/y] = 1000 \cdot m[t/y]$$

(Merk at dette er et eksempel og tallene kan være vidt forskjellige i et annet tilfelle). Den totale produksjonskostnaden (igjen med avskriving over 10 år) blir lik $P_b + I_b/10[\$/y]$ og kostnaden pr. kg blir

$$C_b[\$/t] = 1000 + 10^4/m + 0.5 \cdot 10^3 m^{-0.3} \quad (1.12)$$

der m er i $[t/y]$. For eksempel, med en produksjon på $m = 10$ t/y blir produksjonskostnaden i dollar pr. tonn:

$$C_b[\$/t] = 1000 + 1000 + 250 = 2250$$

Tabellen under sammenligner produksjonskostnaden $[\$/t]$ for en del verdier av kapasiteten $[t/y]$:

	$m[t/y]$	1	10	100	1000	10000	100000	1000000
Kontinuerlig :	$C_c[\$/t]$	2100000	213000	22400	2830	625	279	181
Satsvis :	$C_b[\$/t]$	11500	2250	1225	1072	1032	1016	1008

Vi ser at for dette eksemplet krysser kostnadene for satsvis og kontinuerlig produksjon ved ca. 4000 t/y (men vanligvis ligger det ved noe lavere produksjon).

1.9 Noen artige oppgaver

Under finner du noen artige oppgaver som gir litt trening i beregning med ulike enheter og gir litt innsikt i typiske størrelser av tall. Det anbefales sterkt at man tar med enhetene som kontroll når løsningen utarbeides. Manglende opplysninger kan hentes fra informasjon gitt tidligere i kapitlet.

Øving 1.2 En dag er strømprisen (for elektrisk kraft) 0.50 NOK/kWh. Hva tilsvarer dette i NOK/GJ? (Svar. 138.8 NOK/GJ)

Øving 1.3 En dag er prisen for olje med tetthet 0.8 kg/l lik 5 NOK/l. Hva tilsvarer dette i NOK/GJ? (Svar. 138.8 NOK/GJ med vann som gassprodukt)

Øving 1.4 Forbrenningsvarmen for bjørkeved er ca. 17300 kJ/kg . Hva blir energiprisen i NOK/GJ dersom vedprisen er 2000 NOK per favn stablet ved, bjørk har tetthet 500 kg/m^3 , $1 \text{ favn} = 2.4 \text{ m}^3$ og pakningsgraden for stablet ved er 75%. (Svar. 128 NOK/GJ)

Øving 1.5 Hvor mye koster det da å varme opp 100 l vann fra 10°C til 50°C ved bruk av elektrisitet eller olje? (Svar. 2.32 NOK)

Øving 1.6 Hvor mye olje [kg] trengs for å varme opp 100 l vann fra 10°C til 50°C ? (Svar. 0.372 kg olje med vann som gassprodukt)

Øving 1.7 Oljeprisen for Nordsjøolje er en dag 100 USD/fat og dollarkursen er 7 NOK/USD . $1 \text{ barrel (fat)} = 159 \text{ l}$. Hva er oljeprisen i NOK/l ? (Svar. 4.40 NOK/l)

Øving 1.8 Ved en bensinstasjon i USA er prisen 2.62 USD/gallon . Hva tilsvarer dette i NOK/l ? (Svar. 5.54 NOK/l)

Øving 1.9 Gassprisen varierer mye avhengig av avstand til forbruker. I oktober 2005 varierte gassprisen fra $0.75 \text{ USD/million Btu}$ i Saudi-Arabia til $8 \text{ USD/million Btu}$ i Vest-Europa og $14 \text{ USD/million Btu}$ i USA. Hva tilsvarer dette i NOK/GJ ? (Svar. 5.7 NOK/GJ (Saudi), 61 NOK/GJ (Europa), 106 NOK/GJ (USA))

Øving 1.10 Hva tilsvarer en gasspris på $8 \text{ USD/million Btu}$ (Vest-Europa nov. 2005) i NOK/m^3 ? (Svar. 2.55 NOK/m^3)

Øving 1.11 Gassproduksjonen i den norske delen av Nordsjøen var i 2001 $53 \cdot 10^9 \text{ Sm}^3$ (som var ca. 2% av verdens produksjon av naturgass). Hva tilsvarer dette i kg/s og hva er forbrenningsverdien i GW (anta at naturgassen har molvekt 18 g/mol og brennverdi 42 MJ/m^3). (Svar. 1277 kg/s , 70.6 GW .)

Øving 1.12 I tillegg de $53 \cdot 10^9 \text{ Sm}^3$ nevnt over ble det i 2001 produsert ytterligere $34 \cdot 10^9 \text{ Sm}^3$ som ble reinjisert som trykksøtting for oljeutvinning og for å unngå fakling. (a) Hva er verdien av dette på det europeiske markedet med en gasspris på $8 \text{ USD/million Btu}$ (nov. 2005)? (b) Hva er den potensielle verdien av dette som elektrisk kraft (NOK pr. år) dersom man antar en virkningsgrad på omdanning til elektrisk kraft på 50% (inkludert energi for å fjerne CO_2 og reinjisere dette i stedet for naturgass) og en strømpris på 0.15 NOK/kWh . (Svar. (a) $87 \text{ milliarder NOK/år}$. (b) $30 \text{ milliarder NOK/år}$.)

Øving 1.13 Anta at det finnes $1.5 \text{ millioner biler i Norge}$ som årlig kjøres 12000 km og at det midlere bensinforbruket er 0.1 l/km . Anta at bensin har tetthet 0.7 g/l og forbrenningsvarme 48000 kJ/kg . Hva er midlere bensinforbruk (kg/s) og forbrenningseffekt (GW) for alle disse bilene? (Svar. 40.0 kg/s , 1.92 GW .)

Øving 1.14 Elektrisitetsforbruket i Norge var i 1999 ca. 122000 GWh . Hva er midlere elektrisitetsforbruk i GW ? (Svar. 13.9 GW .)

Øving 1.15 En vanlig enhet (US) for å angi gassmengder er $[\text{scmh}]=[\text{SCMH}] = [\text{Sm}^3/\text{h}]$ (US Sm^3). Vis at $10^3 \text{ scmh} = 11.725 \text{ mol/s}$.

Øving 1.16 Hvor mye CO_2 [Sm^3] dannes når vi forbrenner 1 l bensin (anta at tettheten for bensin er 0.7 kg/l og at molforholdet C:H er 1:2)? (Svar. 1.18 Sm^3 .)

Øving 1.17 Verdens årlige energiforbruk (2002) tilsvarer ca. 10 500 millioner tonn oljeekvivalenter (toe). Hva tilsvarer dette i kWh? Hva er det midlere energiforbruket (effekten) i TW? Hva er det midlere energiforbruket [kW] pr. menneske? (Data: 1 toe tilsvarer ca. 42 GJ og det er 6 milliarder mennesker). (Svar. $1.22 \cdot 10^{14}$ kWh/y, 14 TW, 2.3 kW/person)

Øving 1.18 Solceller. Når det tas hensyn til refleksjon, mottar jorden fra solen ca. 120000 TW som er ca. 8500 ganger mer energi enn det vi i dag forbruker. Den mest direkte måten å utnytte solenergien på er med solceller.

Den midlere solinnstrålingen til jorda er ca. 240 W/m^2 , men alt dette når ikke ned til overflaten. Anta at man i Sahara har middelverdi på 220 W/m^2 . Hvor stort areal må man dekke med solceller for å dekke verdens energiforbruk (2002) hvis virkningsgraden i en solcelle for omdanning til elektrisitet antas lik 15% (som er et stykke fra den teoretiske grensen på ca. 30%)? (Svar. $433\,000 \text{ km}^2$. Dette er litt under 1/1000 av Jordens areal og tilsvarer ca. 70 m^2 solceller pr. person.)

Øving 1.19 Elektrisitetspris med solceller. I Trondheim er soleffekten på det meste ca. 700 W/m^2 , og årsmiddelet ligger rundt 100 W/m^2 . Hva blir prisen på strømmen (i NOK/kWh) når prisen på solceller antas lik 5000 NOK/m^2 og det antas lineær avskrivning over 10 år? (Svar. 3.88 NOK/kWh)

Kommentar: Elektrisitetsproduksjon fra solceller er i dag (2002) relativt beskjeden i et globalt perspektiv og utgjør ca. 500 MW. Elektrisitetsproduksjonen fra solceller vokser med ca. 50% pr. år, og etter hvert som kostnadene for å produsere solceller går ned (her vil prosessteknikken spille en avgjørende rolle!), forventes strømprisen i de mer solrike strøk av verden å kunne komme under 0.5 NOK/kWh. Oljeselskapet Shell har laget en studie (2001) som konkluderer med at solceller rundt 2050 vil være klodens viktigste kilde til elektrisitet.

Øving 1.20 Bioenergi. Spørsmål: Hvor mye av drivstoffet til biler i Norge kan dekkes av biodrivstoff? Gitt: Tilveksten av skog i Norge er ca. 20 millioner m³ pr. år og energiinnhold er ca. 2100 kWh/m³. Anta at virkningsgraden for konvertering av ved til biodrivstoff er 50%. (Svar. 2.4 GW som er omtrent lik bensinforbruket i Norge. Selv i det mest optimistiske tilfellet er det bare akkurat nok.)

Øving 1.21 LNG (liquefied natural gas) er flytende metan (mer presist skal det inneholde minimum 92 vekt-% metan). I Teknisk Ukeblad 14. mars 2003 finner vi en artikkel om et nytt småskala LNG-anlegg på Karmøy. Det er oppgitt at "årskapasiteten er 60 tonn eller 20 mill. Sm³ tilsvarende 220 GWh." Kan disse tallene stemme? (Svar. Nei, men det stemmer rimelig bra hvis 60 tonn er døgnproduksjonen).

Menneskelig energiforbruk

Øving 1.22 Følgende tall gjelder for midlere energiforbruk pr. dag for mennesker:

Minimum for å overleve	900 kcal/d
Student, lærer, kontorarbeider	1900 kcal/d
Tømmerhogger, toppidrettsutøver	4500 kcal/d

Hva blir midlere energiforbruk i Watt? (Svar. 44 W, 92 W, 218 W (en person som sitter stille avgir en varme på ca. 60 W, dvs. omtrent tilsvarende en lyspære)).

Øving 1.23 Hvor mye tortillachips pr. dag tilsvarer dette for studenten hvis energiinnholdet (forbrenningsvarmen) er 2150kJ/100g ? (Svar. 370g.)

Øving 1.24 Følgende tilnærmede formel er gitt for det maksimale arbeid et menneske kan yte over en periode P :

$$\dot{W}_s[W] = \frac{2500}{\ln P[s]}$$

Hva blir fra dette det maksimale arbeid over en periode på (a) 2 sekunder og (b) 1 time? (Svar. (a) 3600 W. (b) 305W.)

Kommentar: Merk at arbeid og energiforbruk er to forskjellige ting. Kun en mindre del av menneskets energiforbruk fra forbrenning av mat omsettes til arbeid i musklene (kanskje 10-30%). Resten omdannes til varme og avgis ved varmetap, svetting, etc..

Øving 1.25 Hva er det midlere arbeidet i Watt når en vektløfter løfter en vekt på 200 kg opp 2 m i løpet av 2 sekunder? (Svar. 2000 W).

Øving 1.26 Hva er det midlere arbeidet i Watt når en person på 80 kg stiger opp 1000 m i løpet av en time? (Svar. 222W)

Øving 1.27 Fra (6.14) er arbeidet i en pumpe $\dot{W}_s = \dot{V}\Delta p$ der \dot{W}_s [W] er arbeidet pr. tidsenhet (effekten), \dot{V} [m^3/s] er volumstrømmen og Δp [N/m^2] er trykkstigningen. Beregn arbeidet som hjertet utfører for en person i hvileposisjon gitt følgende data:

- Blodstrømmen er 5 l/min og går både til lungene og kroppen (via de to hjertekammerene).
- Trykkøkningen for blodet til lungene er 25 $mmHg$.
- Trykkøkningen for blodet til kroppen er 130 $mmHg$.

(Svar. 1.7 W (ved treningskondisjon kan arbeidet være ca. 5 ganger høyere; hovedsaklig pga. raskere puls som gir strøm strømningsmengde).

Her er noen øvingsoppgaver som har med **varmetapet Q for mennesker**. Med konstant kroppstemperatur gjelder den stasjonære energibalansen (4.14),

$$E = Q + W \quad [J; J/s]$$

- $E = \Delta H_{\text{combustion}}$ – energi tilført fra mat (fra forbrenning)
- W – arbeid utført av kroppen på omgivelsene
- Q – varme overført fra kroppen til omgivelsene (netto kjøling)

(Merk: for å holde tallene positive har vi reversert fortegnskonvensjonen for E , Q and W i forhold til IUPAC-standarden brukt i det meste av boka.)

I de fleste tilfeller – i alle fall over lengre tid – er arbeidet W neglisjerbart i forhold til varmen Q (for eksempel er netto arbeid W som du utfører lik null hvis du går opp og ned et fjell – selv om det ikke føles slik!). I praksis må derfor all den kjemiske energien E som tilføres med maten fjernes som varme Q :

$$E \approx Q$$

Typiske tall for nødvendig energi E for noen aktiviteter:

sove	70 W
sitte	100 W
gå	250 W
jogge	500 W

For å fjerne den tilsvarende varmen Q ser vi på tre mekanismer:

1. Varmetap ved pusting (Q_1)
2. Varmetap gjennom huden (Q_2)
3. Varmetap ved (Q_3)

Det totale varmetapet er da

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

I den føste øvingen under viser vi at puste-varmetapet Q_1 er neglisjerbart i de fleste tilfeller.

Øving 1.28 En person puster 20 l/min og utgående luft er 20 °C varmere enn inngående.

(a) Hva er varmetapet pga. pustingen når vi ser bort fra endringer i luftens vanninnhold ($Q_1 = mc_P\Delta T$)? (Svar. 7.9 W.)

Hvis lufttemperaturen ikke er for høy og vi tar det rolig gir varmetapet Q_2 gjennom huden tilstrekkelig kjøling:

Øving 1.29 Som diskutert i kapittel 5 om varmeveksling kan varmemengden Q_2 [W] som overføres gjennom huden fra kroppen til luften beregnes fra ligning (5.1),

$$Q_2 = UA\Delta T \quad [\text{J/s}]$$

Her er $\Delta T = T_{\text{body}} - T_{\text{air}}$ [K eller C] temperaturforskjellen, A [m^2] er kroppens areal (huden) og U [$\text{W}/\text{m}^2 \text{ K}$] er total varmegjennomgangskoeffisient. For mennesker varierer U fra ca. 2 $\text{W}/\text{m}^2 \text{ K}$ (godt kledd og lite vind) til 20 $\text{W}/\text{m}^2 \text{ K}$ (svømmer i vann). Hudarealet varierer fra 1.6 m^2 (kvinne) til 1.8 m^2 (mann). I denne øvingen bruker vi $U = 5 \text{ W}/\text{m}^2 \text{ K}$ (som er en typisk verdi) og $A = 2 \text{ m}^2$ som gir $UA = 10 \text{ W}/\text{K}$. Normal kroppstemperatur (T_{body}) er 37.0°C.

Oppgave: Ved hvilken lufttemperatur begynner du å svette når (a) $Q = 100 \text{ W}$ (sitter), (b) $Q = 250 \text{ W}$ (går) og (c) $Q = 500 \text{ W}$ (jogger). (Svar. 27°C, 12°C, -13°C.)

Hvis lufttemperaturen er høy er **svetting** den eneste måten som kan gi tilstrekkelig kjøling. Svetting gir kjøling pga. fordampning av vann og vi har

$$Q_3 = m \cdot \Delta_{\text{vap}}H \quad [\text{J}; \text{J/s}]$$

der m [kg; kg/s] er mengde vann fordampet og $\Delta_{\text{vap}}H$ [J/kg] er fordampningsvarmen for vann som er 2444 kJ/kg ved 25°C. I den neste øvingen vil du se at selv for moderat energitap kan det gå med flere liter vann per dag til svetting.

Øving 1.30 En person oppholder seg i et varmt klima der varmetapet Q_2 pga. temperaturforskjellen mellom kropp og uteluft er neglisjerbart. Hvor mye vann må stakkaren svette per dag (24 h) hvis energiforbruket er 100 W?

(Svar. 3.54 kg/d).

En fottur ned til bunn av Grand Canyon i Arizona (US) er fantastisk, men man må være litt forsiktig. I motsetning til en normal topptur så er det returen som er den vanskelige delen. I tillegg kommer at personer som kommer fra litt kaldere strøk ikke er vant til at man faktisk må drikke en del - uansett om man går opp eller ned. Høydeforskjellen fra toppen ned til bunnen i Grand Canyon er 1360 m og når du begynner på turen nedover møter du advarende skilt:

Warning. DO NOT attempt to hike from the canyon rim to the river and back in one day. Each year hikers suffer serious illness or death from exhaustion.

Et annet skilt gir detaljer om en ung kvinne som omkom:

Margaret L. Bradley was a 24-year-old athlete and medical student who finished the 2004 Boston Marathon in a little more than three hours. On July 2, 1984, she died in the Grand Canyon of dehydration. Margaret and a companion left the South Rim mid-morning for what they thought was a 15 mile (24 km) day hike. They failed to carry a map, so they were unaware that the proposed hike was actually 27 miles (43 km). The predicted high temperatures for the inner canyon was 105°F (41°C). Each carried inadequate food and water. Margaret had 1.5 liters of water, 2 energy bars and 1 apple. They were unprepared for the extreme heat, excessive distance and lack of water. By mid-afternoon, the hottest part of the day, the two ran out of water and were severely heat stressed. Margaret's companion could no longer continue. Thinking it would be best to go for help, they decided to separate - their final mistake. Her companion, after resting out the heat of the day, made it out alive. Two days after beginning their trip, park rangers found Margaret's body.

Når du går i Grand Canyon er varmeproduksjonen Q på minst 600 W. Tenk hva som skjer hvis du lar en kjele med vann stå på en plate med 600 W – vannet forsvinner raskt, og det er dette som skjedde med Margaret Bradley. Hvis du går tom for vann må du holde deg i ro slik at du produserer minst mulig varme – slik turkameraten som overlevde gjorde (og slik de fleste gjør i varme strøk – det er derfor de beveger seg så langsomt!).

Øving 1.31 Et skilt på toppen av Grand Canyon opplyser at du må drikke mellom 0.5 og 1 liter vann pr. time. Bevis at dette er rimelig ved å beregne energimengden (i Watt) som trenges for å fordampe denne vannmengden. (Svar. 339W til 678W).

Min datter Hanne og jeg trosset alle disse advarslene (vi er tross alt nordmenn!) og gikk opp og ned til elven på en dag. Vi startet fra South Rim kl. 6 om morgenen og gikk ned Kaibab Trail og returnerte på Bright Angel Trail, Hele turen tok 12 timer inkludert avstikkere til Phantom Ranch og Plateau Point. Dette var 8. juni 2008 og temperaturen i bunnen var rundt 37°C. Turen var relativt enkel (nordmenn!) men vi drakk mye vann!

Øving 1.32 Hanne hadde på pulsklokke og den estimerte at hun hadde brukt 7000 kalorier på turen. Hvor mye vann tilsvarer dette hvis alt varmetapet er ved svetting? (Svar. 12 kg som nok er del mer enn det hun faktisk drakk.)

1.10 Verdens energiforbruk

Vi avslutter kapitlet med å se på verdens energiforbruk. Vår høye levestandard er nært koblet til et høyt energiforbruk. Tabell 1.1 viser verdens energiforbrukt for perioden

2000 til 2050 slik det er estimert av oljeselskapet Shell. Energiforbruket er forventet å doble seg i denne perioden og fossile kilder (olje, gass og kull) vil dominere. Uansett er det en kjempeutfordring å skaffe verden tilstrekkelig energi på en bærekraftig måte. Dette vil kreve mye innsats ikke minst har prosessingeniøren en stor og viktig oppgave!

Tabell 1.1: Estimert energiforbruk fra ulike kilder [EJ/y = 10^{18} J pr år]. *Kilde: Shell Energy scenarios (2008).*

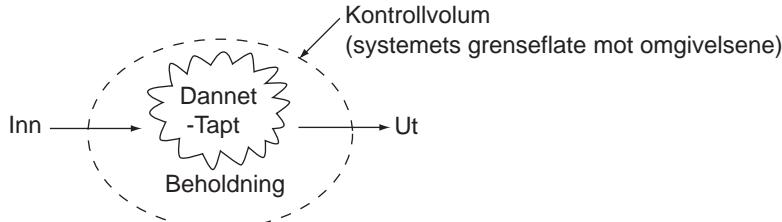
	2000	2010	2020	2030	2040	2050
Olje	147	176-177	186-191	179-192	160-187	141-157
Natur gass	88	109-110	133-139	134-142	124-135	108-122
Kull	97	137-144	172-199	186-210	202-246	208-263
Kjernekraft	28	30-31	30-34	34-36	38-41	43-50
Biomasse	44	48-50	52-59	59-92	54-106	57-131
Sol	0	0-1	2-7	22-26	42-62	74-94
Vind	0	1-2	9-9	17-18	27-28	36-39
Andre fornybare (inkl. vannkraft)	13	18-19	28-29	38-40	50-51	62-65
Totalt	417	524-531	628-650	692-734	738-815	769-880

Kapittel 2

Utledning av balanseligninger

Balanseprinsippet er prosessingeniørens viktigste redskap. Vi tar først for oss balanser generelt. Vi formulerer deretter en mer detaljert prosedyre for utledning av balanseligninger for våre prosesser med vekt på massebalanser. Resirkulasjon forbedrer prosessens effektivitet, men massebalanseligningene blir koblet og litt vanskeligere å løse. Til slutt ser vi på løsbarhet og frihetsgrader av ligningene.

2.1 Balanseprinsippet



Figur 2.1: Balanseprinsippet

Betrakt en balanserbar (tellbar) størrelse i et system avgrenset av en grenseflate (kontrollvolum) over en gitt tidsperiode. Den generelle **balanseligningen** skrives

$$\underbrace{\text{Endring beholdning}}_{\text{akkumulert i systemet}} = \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{gjennom systemets grenseflate}} + \underbrace{\text{Dannet} - \text{Tapt}}_{\text{internt i systemet}} \quad (2.1)$$

- **Beholdning:** Mengden av den balanserte størrelsen som befinner seg innenfor systemets grenseflate ved et gitt tidspunkt.
- **Endring beholdning:** Akkumulert av den balanserte størrelsen over tidsperioden.
- **Inn:** Mengde tilført systemet av størrelsen over tidsperioden.
- **Ut :** Mengde fjernet fra systemet av størrelsen over tidsperioden.
- **Dannet** (kildeledd): Mengde dannet innen systemet av størrelsen over tidsperioden.
- **Tapt** (slukledd): Mengde tapt innen systemet av størrelsen over tidsperioden.

Balanseligningen kan generelt kun anvendes på ekstensive variable, dvs. variable som avhenger av systemets størrelse (masse), men har forøvrig et stort anvendelsesområde.

Eksempler på balanserbare størrelser: totalmasse, komponentmasse, molmengde (total og komponent), energi, impuls (bevegelsesmengde), befolkning, penger.

Eksempler på ikke-balanserbare størrelser: volum (tenk på blanding av gasser med ulikt trykk), konsentrasjon, temperatur og trykk (som ikke engang er ekstensive variable), entalpi (det er energi som er balanserbar).

Eksempel 2.1 Bank-konto. *Følgende balanse kan settes opp for en bankkonto i løpet av et år:*

$$\text{Endring beholdning} = \text{Innsatt} - \text{Uttatt} + \text{Renter} - \text{Gebyrer}$$

Her er "renter" et kildeledd (dannet) mens "gebyrer" er et tapsledd. *Kjennskapet til dette grunnleggende bokholderiprinsippet kan forklare hvorfor så mange sivilingeniører i kjemi har vært bankdirektører (f.eks. for Fokus Bank og DnB).*

Eksempel 2.2 Balanse over antall studenter i et auditorium. La B betegne antall studenter. Vi betrakter en forelesningstid (perioden) og antar at det ikke skjer noen fødsler (dannet) eller dødsfall (tap), slik at $B_{\text{dannet}} = B_{\text{tap}} = 0$. Videre antar vi at auditoriet tømmes mellom hver forelesning, slik at "Endring beholdning" blir null. Balanseligningen blir da $B_{\text{ut}} = B_{\text{inn}}$ eller

$$\text{Antall studenter ut} = \text{Antall studenter inn}$$

Konserverte størrelser

En konservert størrelse er pr. definisjon en størrelse der vi ikke har noe dannelsesledd eller tapsledd,

$$\text{Dannet} = 0; \quad \text{Tap} = 0$$

Balanseligningen for konserverte størrelser får da den enkle formen (**konserveringsprinsippet eller bevaringsloven**):

$$\text{Endring beholdning} = \text{Inn} - \text{Ut} \quad (2.2)$$

I denne boka ser vi mye på følgende to konserverte størrelser

1. Total masse m [kg]

2. Energi E [J]

Kommentarer.

- *Massen av hvert element* er også en konservert størrelse (atombalansen), men atombalansene *ingår indirekte* i støkometriene for reaksjonsligningene, dvs. de "brukes opp" når vi balanserer reaksjonsligningene. Vi vil derfor vanligvis ikke eksplisitt formulere atombalansene.
- For systemer uten kjemisk reaksjon er også *komponentmasse* ([kg A] eller [mol A]) en konservert størrelse, og også total molmengde [mol].
- At masse er en konservert størrelse er rimelig opplagt og dette har vært kjent lenge.
- Derimot er det langt mindre opplagt at også energi er en konservert størrelse, og dette ble først fastlagt rundt 1850 med termodynamikkens 1. lov.
- Men dannes det ikke energi ved eksoterme kjemiske reaksjoner? Svaret er **nei**, dvs. det kan nok hende at noe av molekylene indre energi omdannes fra kjemisk bindingsenergi til termisk energi, men energimengden er konstant.
- Strengt tatt er massen en konservert størrelse kun for systemer uten kjernreaksjoner og ved hastigheter langt fra lyshastigheten. I en atombombe utnytter man jo nettopp det faktum at masse omdannes til energi dannes etter Einsteins berømte formel $\Delta E = \Delta mc^2$. Det er derfor i denne boka underforstått at vi kun ser på systemer uten kjernreaksjoner og på hastigheter langt fra lyshastigheten $c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

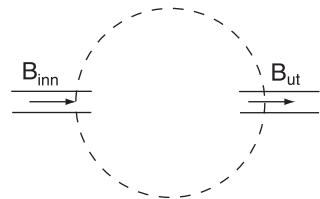
En tredje viktig konservert størrelse er

- 3. Impuls** (bevegelsesmengde mv) (*momentum* på engelsk) [N/s]. Balanseligningen for impuls kan skrives $d(mv)/dt = \sum_i F_i$ hvor $\sum_i F_i$ er summen av alle kraftene som virker på systemet, inkl. gravitasjon og friksjon. Dette er også kjent som Newtons 2. lov. Impulsbalansen brukes svært mye i fluidmekanikken for å finne sammenhengen mellom trykk og strømningshastighet. Vi benytter ikke eksplisitt impulsbalansen i denne boka, men vi betrakter i Kapittel 9 den "mekaniske energibalansen" som gir tilsvarende informasjon.

Bidrag fra massestrømmer

For våre systemer deler vi ofte ledet "Inn - Ut" i to bidrag; det som transporteres sammen med massestrømmer (for strømningsprosesser) og det som overføres på annen måte (f.eks. varme gjennom en vegg), dvs.

$$\underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{Gjennom systemets grenseflate}} = \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{med strømmer}} + \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\text{annen måte (gj. vegg)}}$$



Figur 2.2: Bidrag "Inn - Ut" fra massestrømmer

Her er

- **Inn med strømmer:** Tilførsel av størrelsen ved hjelp av en massestrøm ("bulktransport"). Dette kan skje kontinuerlig gjennom et rør (for en kontinuerlig prosess) eller ved tilsats over et avgrenset tidsrom (for en satsvis prosess), f.eks. tilsats av reagenser til et begerglass.
- **Ut med strømmer:** Tapping av størrelsen ved hjelp av en massestrøm ("bulktransport"). Dette kan skje kontinuerlig gjennom et rør (for en kontinuerlig prosess) eller over et avgrenset tidsrom (for en satsvis prosess), f.eks. fjerning av produkter fra et begerglass.
- **Inn - Ut annen måte:** Dette er en samlepost som tar med seg den netto tilførsel av størrelsen på andre måter enn med massestrømmer. Hvis størrelsen vi ser på er energi, kan dette være varmeoverføring gjennom veggen (Q) eller arbeid (W).

2.2 Balanseligningen

La oss formulere balanseprinsippet litt mer matematisk. Innfør

B – Beholdning av balanserbar størrelse innen kontrollvolumet

Vi kan ta balanser over en viss tidsperiode eller pr. tidsenhet:

- 1. Balanse over et visst tidsrom.** Vi betrakter tidsperioden fra start (ved tiden t_0) til slutt (ved slutt(*final*)-tiden t_f). Over denne tidsperioden

$$\Delta t = t_f - t_0$$

er endringen i beholdningen

$$\Delta B = B_f - B_0 \quad (2.3)$$

og fra (2.1) utleder vi den **generelle balanseligningen over tidsrommet Δt :**

$$\boxed{\Delta B = B_{\text{inn}} - B_{\text{ut}} + B_{\text{dannet}} - B_{\text{tapt}}} \quad (2.4)$$

Vi vil ofte bruke slike balanser for *satsvise* prosesser der vi betrakter tiden fra påfylling av reaktanter B_{inn} (ved t_0) til uttapping av produkter B_{ut} (ved t_f).

- 2. Balanse pr. tidsenhet.** Dette brukes for kontinuerlige prosesser der det skjer en kontinuerlig tilførsel (\dot{B}_{inn}) og fjerning (\dot{B}_{ut}). Her bruker vi prikk-variable for å angi klart at vi snakker om rater (men vi vil ofte kutte ut prikkene senere for å forenkle notasjonen). Fra (2.4) utleder vi den **generelle (dynamiske) balanseligningen pr. tidsenhet:**

$$\boxed{\frac{dB}{dt} = \dot{B}_{\text{inn}} - \dot{B}_{\text{ut}} + \dot{B}_{\text{dannet}} - \dot{B}_{\text{tapt}}} \quad (2.5)$$

La oss bevise (2.5). Vi betrakter en tidsperiode fra tiden t_0 til tiden $t_0 + \Delta t$ der Δt er en liten verdi (f.eks. 1 sekund). Vi antar at ratene for tilførsel etc. er konstante innen denne perioden, dvs. vi har at $B_{\text{inn}} = \dot{B}_{\text{inn}}\Delta t$, etc. Vi får da fra (2.4) for tidsperioden Δt :

$$\Delta B = \underbrace{\dot{B}_{\text{inn}}\Delta t}_{B_{\text{inn}}} - \underbrace{\dot{B}_{\text{ut}}\Delta t}_{B_{\text{ut}}} + \underbrace{\dot{B}_{\text{dannet}}\Delta t}_{B_{\text{dannet}}} - \underbrace{\dot{B}_{\text{tapt}}\Delta t}_{B_{\text{tapt}}}$$

Vi deler på begge sider med Δt slik at balansen blir pr. tidsenhet og lar så $\Delta t \rightarrow 0$. Definisjonen av derivert, $dB/dt \triangleq \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta B/\Delta t$, gir så (2.5). \square

Kommentar notasjon. Merk at vi i denne boka vanligvis bruker symbolene B_{inn} og B_{ut} i betydningen “inn og ut **med massestrømmer**” (andre bidrag til “Inn-Ut” vil bli gitt egne symboler; f.eks. $Q + W$ i energibalansen). Merk videre at vi i B_{inn} inkluderer *alle* innstrømmene (og tilsvarende alle utstrømmene i B_{ut}), mens når vi bruker tall som subskript, f.eks. B_1 , så refererer dette til én strøm. F.eks. med flere innstrømmer har vi $B_{\text{inn}} = B_1 + B_2 + \dots = \sum_i B_i$.

Spesialtilfelle 1: Konserverert størrelse (masse og energi)

For en konserverert størrelse (f.eks. total masse eller energi) er det ikke noe “dannet” eller “tapt” dvs. $B_{\text{dannet}} = 0$ og $B_{\text{tapt}} = 0$, og den generelle balanseligningen blir

$$\text{Over tidsrom } \Delta t : \quad \Delta B = B_{\text{inn}} - B_{\text{ut}} \quad (2.6)$$

$$\text{Pr. tidsenhet : } \quad dB/dt = \dot{B}_{\text{inn}} - \dot{B}_{\text{ut}} \quad (2.7)$$

Spesialtilfelle 2: Ingen akkumulering

I det meste av denne boka (med unntak av Kapittel 11) betrakter vi prosesser der det ikke skjer noen akkumulering over tidsperioden, dvs. beholdningen innen systemet endres ikke. For en slik prosess gjelder:

$$\text{Endring beholdning} = \text{Akkumulert} = 0$$

For en **satsvis prosess** uten akkumulering er $\Delta B = 0$, f.eks. hvis tanken tømmes mellom hver sats, og balanseligningen blir

$$\text{Over tidsrom } \Delta t : \quad B_{\text{ut}} = B_{\text{inn}} + B_{\text{dannet}} - B_{\text{tapt}} \quad (2.8)$$

For en **kontinuerlig prosess** uten akkumulering (= stasjonær prosess) har vi ingen tidsvariasjon, dvs.

$$\text{Akkumulert pr. tidsenhet} = \frac{dB}{dt} = 0$$

og balanseligningen blir

$$\text{Pr. tidsenhet} : \quad \dot{B}_{\text{ut}} = \dot{B}_{\text{inn}} + \dot{B}_{\text{dannet}} - \dot{B}_{\text{tapt}} \quad (2.9)$$

som er det mest vanlige tilfellet vi vil se på i denne boka. I de fleste kontinuerlige prosesser oppnås aldri helt stasjonære forhold (uten akkumulering) fordi det hele tiden skjer endringer (*forstyrrelser*) i fødestrømmer og endringer i prosessapparatur. Likevel brukes den idealiserte antagelsen om stasjonær prosess ved beregning og utforming (*design*) av de fleste prosessanlegg.

Vi merker oss at hvis vi ser bort fra prikkene så er ligningene (2.8) og (2.9) identiske. For å forenkle vil vi i det videre stort sett kutte ut prikknotasjonen og vi kan da bruke samme ligningen for både en satsvis og kontinuerlig prosess.

Kombinert spesialtilfelle 1 og 2: Total massebalanse uten akkumulering

Siden total masse er en konservert størrelse blir massebalansen (2.5) uten akkumulering for ethvert kontrollvolum 0 = $m_{\text{inn}} - m_{\text{ut}}$, eller

$$\boxed{m_{\text{inn}} = m_{\text{ut}}} \quad [\text{kg; kg/s}] \quad (2.10)$$

Denne gjelder for total masse, samt for komponentmasse dersom det ikke skjer kjemisk reaksjon.

Vi kommer tilbake med mange anvendelser av den stasjonære massebalansen (2.10) i neste avsnitt (side 41). Men før vi kommer så langt skal først vi se på fylling av et badekar der vi trenger en dynamisk massebalanse (spesialtilfelle 1), og deretter på en membranenhet der vi trenger både dynamiske og stasjonære massebalanser.

Eksempel 2.3 Prosess med akkumulering: Fylling av badekar. La m [kg] være massen av vann i badekaret. Masse er en konservert størrelse og fra (2.7) blir massebalansen for et badekar under påfylling:

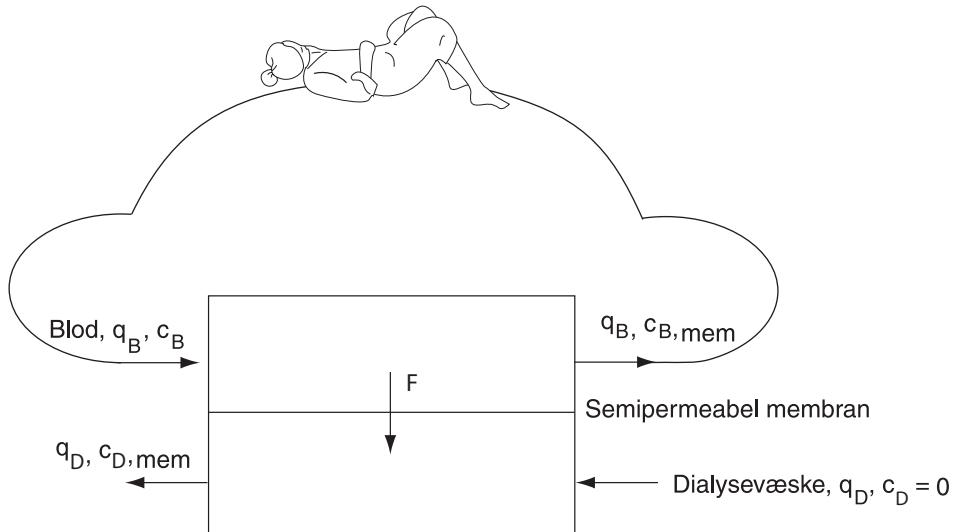
$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{\text{inn}} - \dot{m}_{\text{ut}} \quad [\text{kg/s}]$$

Under påfyllingen er sannsynligvis proppen i slik at $\dot{m}_{ut} = 0$, og massebalansen blir $\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{inn}$. Ved påfyllingen øker beholdingen m av masse i systemet med tiden ($dm/dt > 0$), dvs. vi har en "dynamisk prosess" der det skjer en akkumulering av masse. Denne økningen skjer inntil vi skrur av vannet (da er $\dot{m}_{ut} = 0$ og $\dot{m}_{inn} = 0$) eller badekaret renner over. I begge tilfeller gjelder at vi får

$$\dot{m}_{ut} = \dot{m}_{inn}$$

Det skjer da ikke lenger noen akkumulering i systemet ($dm/dt = 0$), og vi har en kontinuerlig stasjonær prosess. Antagelsen om stasjonære forhold er meget vanlig ved beregninger for de fleste industrielle prosesser, og blir diskutert i neste avsnitt (side 41).

Eksempel 2.4 Massebalanser for kunstig nyre (membranenhet). Vi skal i dette eksemplet sette opp massebalanser for urin for en pasient som renser blodet (dialyse) med en kunstig nyre (dialysemaskin, membranenhet). Så lenge pasienten er tilkoblet er dette en kontinuerlig prosess. For selve membranenheten vil vi anta ingen akkumulering (stasjonær balanse), mens vi for pasienten tar med akkumulering (dynamisk balanse).



Figur 2.3: Rensing av blod med membranenhet (kunstig nyre)

Mer detaljer om prosessen: Ved dialysemaskinen overføres urinstoff fra blodet (B) gjennom en semipermeabel membran til dialysevæsken (D), som vist skjematisk i Figur 2.3. Her angir q [m^3/min] volumstrøm og c [mol/m^3] konsentrasjonen av urinstoff. Dialysevæsken inneholder mange av de samme komponentene som blodet (slik at blodet ikke skal tappes for disse), men vanligvis kan vi anta at den ikke inneholder urinstoff, dvs. $c_D = 0$.

Vi vil anta at membranenheten er koblet i motstrøm (som vist i figuren) og at arealet A av membranen er tilstrekkelig stort slik at vi kan anta den lokale konsentrasjonsforskjellen $\Delta c = c_B - c_D$ er tilnærmet 0 ved den enden av membranen der blodet går ut, dvs. at vi har en "perfekt membranenhet" med

$$c_{B,mem} = c_D = 0$$

Masseoverføringen gjennom membranen antas beskrevet av Ficks lov:

$$F = kA\Delta\bar{c}$$

der F [mol/min] er mengde urinstoff overført, k [m/min] er masseoverføringskoeffisienten (eller permeabiliteten) som antas konstant, A [m^2] er membranens areal, og $\Delta\bar{c} = c_B - c_D$ [mol/ m^3] er "midlere" konsentrasjonsforskjell over membranen.

Data. I denne oppgaven antar vi at vi har 50 l kroppsvæske i kroppen som ved start ($t = 0$) inneholder 50 mmol/l urinstoff. Membranenheten er tilkoblet i 240 min, og strømningsmengdene er konstante og lik 0.3 l/min blod og 0.5 l/min dialysevæske (Merk at 72 l blod går igjennom membranenheten i løpet av de 4 timene den er tilkoblet). Vi har da at

$$c_{B,0} = 50 \text{ mmol/l}, \quad c_D = 0 \text{ mmol/l}$$

$$q_B = 0.3 \text{ l/min}, \quad q_D = 0.5 \text{ l/min}$$

$$V = 50 \text{ l}, \quad t = 240 \text{ min}$$

Kommentar. Membranenheten er nesten identisk med skall-og-rør-varmeveksleren i Figur 5.2 (side 122), men rørene er semipermeable fibrer der det i stedet for varme overføres masse. Blodet strømmer inni fibrene (rørene) mens dialysevæsken strømmer i motstrøm på utsiden.

Massebalanse pasient (dynamisk, dvs. med akkumulering). Vi begynner med å sette opp balanser for pasienten. Grenseflaten (kontrollvolumet) inkluderer da pasienten, men ikke membranenheten. Vi antar at urinstoffet fordeler seg i all kroppsvæsken (som er på $V = 50$ l og antas konstant). Konsentrasjonen av urinstoff i kroppen $c_B(t)$ vil avta med tiden t som membranenheten er tilkoblet. Dette kan utledes mer eksakt ved å sette opp den dynamiske molbalansen (med $B = n$ i (2.5)) for mengden av urinstoff i kroppen med membranenheten tilkoblet:

$$dn/dt = \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out} \quad [\text{mol/s}]$$

der n [mol] er mengden urinstoff (urea) i kroppen. Vi har her, for å forenkle beregningene, neglisjert mengde urinstoff som dannes mens pasienten er tilkoblet, dvs. $\dot{n}_{dannet} = 0$ og $\dot{n}_{tap} = 0$. Vi har videre

$$n = Vc_B, \quad \dot{n}_{out} = q_B c_B, \quad \dot{n}_{in} = q_B c_{B,mem}$$

og vi får med antagelse om konstant V :

$$Vdc_B/dt = q_B c_{B,mem} - q_B c_B$$

Med antagelsen $c_{B,mem} = 0$ gir dette differensialligningen

$$Vdc_B/dt = -q_B c_B$$

Separasjon av variable gir $dc_B/c_B = -(q_B/V)dt$, som integrert gir

$$c_B(t) = c_{B,0} \cdot e^{-q_B t/V}$$

Med de gitte data har vi at $(q_B t/V) = 1.44$ og vi får

$$c_B(240 \text{ min}) = 0.237 c_{B,0} = 0.237 \cdot 50 = 11.8 \text{ mmol/l}$$

Dvs. i løpet av 4 timer er mengde urin i blodet redusert til 23.7% av den opprinnelige verdien. Dette er utledet for en ideell membran, men virkelige membraner gir lignende verdier.

Massebalanse membranenhet (stasjonær, dvs. uten akkumulering). La oss nå sette opp massebalansene for urin over selve membranenheten, og se nærmere på hva antagelsen $c_{B,mem} = 0$ innebærer. Grenseflaten (kontrollvolumet) inkluderer nå membranenheten, men ikke pasienten. Massen av blod og dialysevæske (og derved av urin) i selve membranenheten er relativt lite, og vi vil derfor neglisjere akkumuleringen av urin i selve membranenheten. Vi har da at $dn/dt \approx 0$ der n er mengde urin akkumulert i

membranenheten (vi kunne ikke gjøre denne antagelsen over da vi satte opp massebalansen for selve pasienten fordi den totale mengden kroppsvæske er meget stor). Det er to sider av membranen og vi setter opp en stasjonær balanse (inn=ut) for urin for hver side av membranenheten:

$$\text{Blodsiden: } q_B c_B = q_B c_{B,mem} + F$$

$$\text{Dialysevæskesiden: } q_D c_D + F = q_D c_{D,mem}$$

De to ligningene er koblet gjennom mengden F som overføres fra blod til dialysevæske gjennom membranen. Vi kan eliminere F ved å addere ligningene (eller alternativt ved å sette opp en total massebalanse over hele membranenheten) og får:

$$\text{Totalt (inn = ut): } q_B c_B + q_D c_D = q_B c_{B,mem} + q_D c_{D,mem} \quad (2.11)$$

Disse massebalanseligningene gjelder uavhengig av hvordan selve membranen fungerer, dvs. de gjelder både for med- og motstrøm. Ligningene kan brukes til å beregne urinkonsentrasjonen $c_{D,mem}$ i dialysevæsken. I vårt tilfelle med "perfekt membran" og motstrøm gir (2.11) at vi ved start ($t = 0$) har

$$c_{D,mem} = \frac{q_B c_B + q_D c_D - q_B c_{B,mem}}{q_D} = \frac{0.3 \cdot 50 + 0.5 \cdot 0 - 0.3 \cdot 0}{0.5} = 30 \text{ mmol/l}$$

og ved slutt ($t = 240 \text{ min}$) har $c_{D,mem} = (0.3 \cdot 11.8 / 0.5) = 7.0 \text{ mmol/l}$.

Kommentar. Vi har over antatt at vi har en "perfekt membran" der det ikke er noe urin i blodet som forlater membranen og går tilbake til pasienten, dvs. $c_{B,mem} = 0$. Denne antagelsen forutsetter:

- Strømmene er i motstrøm (som vist i figuren)
- Arealet A er tilstrekkelig stort (strengt tatt må det gå mot uendelig), slik at vi tilnærmet har null drivende kraft i den enden av membranen der blodet går ut, dvs. $\Delta c = c_{B,mem} - c_D = 0$.
- Mengde dialysevæske q_D (m^3/s) er større en mengde blod q_B (m^3/s).

Det siste kan vises ved å sette $c_D = 0$ og $c_{B,mem} = 0$ inn i den totale massebalansen (2.11) for urin. Vi får $c_B/c_{D,mem} = q_D/q_B$ og siden $c_B > c_{D,mem}$ (urin overføres fra blod til dialysevæske) må vi nødvendigvis ha $q_D > q_B$ (I motsatt fall, dvs. med $q_D < q_B$, vil vi med en uendelig (perfekt) membran få null drivende kraft i den andre enden av membranen, dvs. $c_{D,mem} = c_B$, men da må vi fra massebalansen nødvendigvis ha $c_{B,mem} > c_D$, dvs. $c_{B,mem} > 0$).

Her kommer et par øvingsoppgaver som følger opp membran-eksemplet. Fra varmeoverføring er det velkjent at motstrøm er mer effektivt enn medstrøm, og i neste oppgave vil dette bli bekreftet for masseoverføring i membran.

Øving 2.1 Perfekt membranenhet med medstrøm. Ved en feiltagelse ble strømmen i eksemplet over koblet i medstrøm og du kan i denne oppgaven anta at $c_{B,mem} = c_{D,mem}$.

- (i) Hva må antas for at dette skal holde?
- (ii) Bruk den totale massebalansen for membranenheten til å utlede et uttrykk for $c_{B,mem}/c_B = (1 - \epsilon)$, der ϵ er membranenhetens "virkningsgrad" (som var 1 for tilfellet med motstrøm med ideell membran). Merk at ϵ kun skal avhenge av q_B og q_D .
- (iii) Sett dette inn i den dynamiske massebalansen for mengde urinstoff i kroppen, og bruk de gitte data til å beregne $c_{B,in}$ ved $t=240 \text{ min}$ i dette tilfellet (med medstrøm). (Svar. 20.3 mmol/l, dvs. omtrent det dobbelte av de 11.8 mmol/l vi fant med motstrøm.)

Den neste oppgaven bør løses etter at du har lest Kapittel 5 om varmeveksling.

Øving 2.2 Massebalanse for reell membranenhet.

- (a) **Forenklet membranmodell.** Ovenfor har vi antatt at membranen er perfekt (eller mer presist at $N = kA/qD \gg 1$). Vi skal nå utlede en forenklet membranmodell der denne

antagelsen ikke er nødvendig. For å forenkle beregningene antar vi perfekt blanding på hver side av membranen (det er da ingen forskjell mellom med- og motstrøm), dvs. vi setter $\Delta c = c_{B,mem} - c_{D,mem}$ når vi beregner F .

(i) Eliminér $c_{D,mem}$ fra massebalanseligningene og bruk dette til å utlede et uttrykk for $c_{B,mem}/c_B = (1 - \epsilon)$, der ϵ er en funksjon av kA, q_B, q_D .

(ii) Bestem virkningsgraden ϵ for tilfellene med $N = 1$ og $N = \infty$ (bruk ellers data som gitt tidligere).

(b) **Motstrøms membranmodell.** Den forenklede modellen gir verdifull innsikt, men er for pessimistisk fordi den virkelige midlere Δc er større.

(i) Ut fra ditt kjennskap til varmevekslere, hva tror du det korrekte uttrykket for den "midtore konsentrationsforskjellen" Δc er for en motstrøms membranenhet (uttrykt ved $c_{B,mem}, c_B, c_{D,mem}$ og c_D).

(ii) Bestem fra dette den korrekte virkningsgraden ϵ for tilfellene med $N = 1$ og $N = \infty$ (bruk ellers data som gitt over).

2.3 Massebalanser uten akkumulering

Vi presenterer i det følgende en del generelle prinsipper for utledning av balanseligninger, og hvordan dette kan brukes i praksis. Vi begynner med det enkleste, men også viktigste: Massebalanser for en prosess uten akkumulering. Den totale massebalansen for en prosess uten akkumulering er, se ligning (2.10):

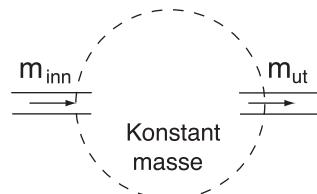
$$m_{\text{inn}} = m_{\text{ut}} \quad [\text{kg}; \text{kg/s}]$$

Merk at $m_{\text{inn}} = m_1 + m_2 + \dots$ kan bestå av flere innstrømmer, og tilsvarende kan det være flere utstrømmer. Ved å skrive $m = \rho V$, der V [m^3] er volum og ρ [kg/m^3] er tetthet, blir den totale massebalansen $\rho_{\text{inn}} V_{\text{inn}} = \rho_{\text{ut}} V_{\text{ut}}$. For det spesielle tilfellet at *tetheten er konstant*, dvs. $\rho_{\text{inn}} = \rho_{\text{ut}}$, kan da den totale massebalansen skrives som en "volumbalanse" (her er anførelstegn i høyeste grad påkrevet siden volum ikke er en konservert størrelse):

$$V_{\text{inn}} = V_{\text{ut}} \quad [\text{m}^3; \text{m}^3/\text{s}] \quad (\text{kun for konstant tetthet})$$

Massebalansen (2.10) gjelder også på komponentbasis for tilfeller *uten reaksjon* (her skrevet for en vilkårlig komponent A):

$$m_{A,\text{inn}} = m_{A,\text{ut}} \quad [\text{kgA}; \text{kgA/s}; \text{molA}; \text{molA/s}] \quad (\text{ingen reaksjon}) \quad (2.12)$$



Figur 2.4: Massebalanse uten akkumulering

Tilsynelatende er det trivielt å sette opp slike balanser, men i praksis er det ikke alltid så enkelt, med mindre man arbeider *systematisk*. Følgende prosedyre anbefales (for mer detaljer se Tabell 2.2, side 60):

1. Få oversikt over problemet ved å tegne opp flytskjema.
2. Oppsummér strømdata - enten i en tabell eller direkte på flytskjemaet.
3. Definér kontrollvolum(er) (vanligvis ett for hver enhet)
4. Sett opp balansene (for total masse, molmengde, energi, etc.)
5. Løs ligningene

Ved løsning av ligningene er det ofte lurt å starte beregningen på et visst punkt i prosessen, f.eks. ved å velge en "lur" **basis**. For å velge en "lur" basis kan man analysere problemet lokalt (f.eks. rundt reaktoren eller over totalprosessen) for å se om man har nok opplysninger til å starte løsningen. Dvs. man begynner i en ende av problemet, setter opp noen ligninger (f.eks. en totalbalanse), løser disse ligningene og tar med seg løsningen over i neste delproblem, etc. Men det er viktig å ha klart for seg at det alltid ville være mulig å skrive ned alle ligningene og så løse dem simultant (f.eks. ved bruk av regneark eller et annet program).

Vi vil nå se på en del eksempler på bruk av massebalansen uten akkumulering. Vi vil først se på blandeprosesser (som er meget viktige industrielt), og vil se på mer kompliserte prosesser med resirkulasjon i neste avsnitt.

Eksempel 2.5 Blanding i kontinuerlig prosess. *Det skal lages 10 kg/s 5% etanol-løsning ved å blande fra to tanker med henholdsvis 1% etanol og 41% etanol (resten vann, alt på vektbasis). Hvor mye trengs av de to fødestrømmene?*

Løsning. Flytskjema er vist i Figur 2.5(a), og vi merker oss at vi mangler data for de to fødemengdene som vi kaller m_1 og m_2 [kg/s] (her kunne vi om ønskelig bruke prikknotasjon, \dot{m}_1 og \dot{m}_2 , for å vise eksplisitt at det er massestrømmer, men vi bruker her den forenklede notasjon hvor prikkene utelates og vi i stedet angir benevning i ligningen).

Den totale massebalansen "Inn=Ut" gir

$$m_1 + m_2 = 10 \quad [\text{kg/s}]$$

Komponentbalansen for etanol [kg E/s]:

$$0.01\text{kg E/kg} \cdot m_1 + 0.41\text{kg E/kg} \cdot m_2 = 0.05\text{kg E/kg} \cdot 10\text{kg/s}$$

Dette er to ligninger med to ukjente. Vi finner $m_1 = 9 \text{ kg/s}$ og $m_2 = 1 \text{ kg/s}$.

Følgende eksempel er meget likt, men i stedet for en kontinuerlig prosess med en differensiell balanse [kg/s] skal vi nå se på en satsvis prosess der vi balanserer over en viss tidsperiode [kg].

Eksempel 2.6 Satsvis blandeprosess (begerglass). *Fra rent vann og en vandig løsning med 5 % NaCl (S) skal det lages 1 kg med 2% NaCl (alt i vekt-%). Hvor mye trengs av hver reagens?*

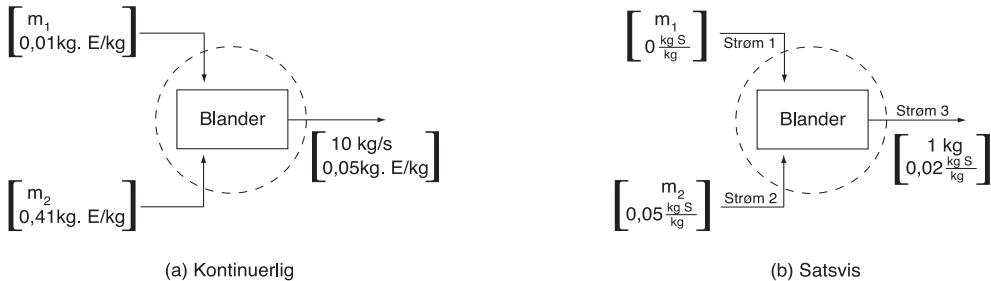
Løsning. Flytskjema er vist i Figur 2.5(b). Vi kaller de to ukjente massene av "reagensene" for m_1 og m_2 [kg]. Den totale massebalansen "Inn=Ut" gir

$$m_1 + m_2 = 1 \quad [\text{kg}]$$

og komponentbalansen for NaCl:

$$0 + 0.05m_2 = 0.02 \cdot 1 \quad [\text{kg S}]$$

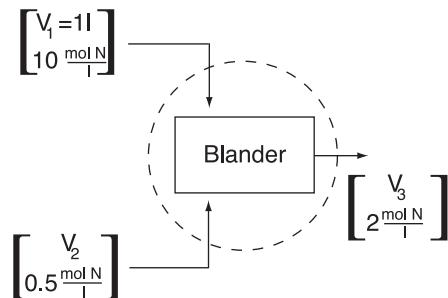
og vi finner $m_2 = 0.4$ og $m_1 = 0.6 \text{ kg}$.



Figur 2.5: Blanding av strømmer ved (a) kontinuerlig prosess (eksempel 2.5) og (b) satsvis prosess (eksempel 2.6)

Det neste eksemplet skal illustrere at volum ikke er en konservert størrelse med mindre man antar konstant tetthet, og illustrerer valg av basis og skalering.

Eksempel 2.7 Nok et blandeeksempel. En strøm på $2 \text{ m}^3/\text{h}$ med 10 mol/l NaOH (strøm 1) skal fortyndes med en løsning med 0.5 mol/l NaOH (strøm 2) for å lage et produkt med 2 mol/l NaOH (strøm 3). Hvor mye av strøm 2 må tilsettes?



Figur 2.6: Nok et blandeeksempel.

Løsning. Flytskjema er vist i Figur 2.6. La oss som basis velge 1 l konsentrert lut (strøm 1) (selv om det er oppgitt at mengden er $2 \text{ m}^3/\text{h}$). Den totale massebalansen blir $m_1 + m_2 = m_3$ [kg] og ved å innføre tettheten $\rho = m/V$ [kg/m³] gir dette

$$\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 = \rho_3 V_3$$

der vi altså har antatt $V_1 = 1 \text{ l}$. Tettetene er ikke oppgitt så vi har ikke nok opplysninger til å løse oppgaven, så vi **antar at tettheten er lik for alle strømmene**, dvs. $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3$ (dette er naturligvis ikke helt korrekt, men neglisjering av blandingsvolumer er en vanlig antagelse). Massebalansen gir da “volumbalansen”

$$\underbrace{V_1 + V_2}_{=1l} = V_3 \quad [\text{l}]$$

Massebalansen for NaOH på molbasis blir (her trengs ingen antagelse om lik tettet)

$$10 \cdot 1 + 0.5V_2 = 2V_3 \quad [\text{mol NaOH}]$$

og ved å kombinere de to ligningene finner vi $V_2 = 5.33l$ som er mengden som trengs til 1 l av strøm 1. For å forbruke 2 m^3/h av strøm 1 må vi skalere alt med en faktor 2 $[(m^3/h)/l]$, dvs. vi trenger 10.66 m^3/h med strøm 2.

Her kommer noen oppgaver du kan løse på egenhånd.

Øving 2.3 Blanding av bensin Det skal lages 98 oktan bensin med 1 vekt% aromater ved å blande tre fraksjoner. Fraksjon 1 er 90 oktan med 0.2% aromater. Fraksjon 2 er 105 oktan med 2% aromater. Fraksjon 3 er 95 oktan med 0.5% aromater. Du kan anta at oktantall blandes lineært på vektbasis. Hvor mye trengs av hver fraksjon? (Svar. 0.111, 0.356, 0.533 fra balanser for total, oktan og aromat).

Øving 2.4 Massebalanse destillasjon. En fødestrøm F på 2000 kmol/h med 60 mol% metanol og 40 mol% vann separeres i en destillasjonskolonne og gir to produkter: Et "lett" metanolprodukt (destillat D) som inneholder 2 mol% vann, og et "tungt" vannprodukt (bunnprodukt B) som inneholder 5 mol% metanol.

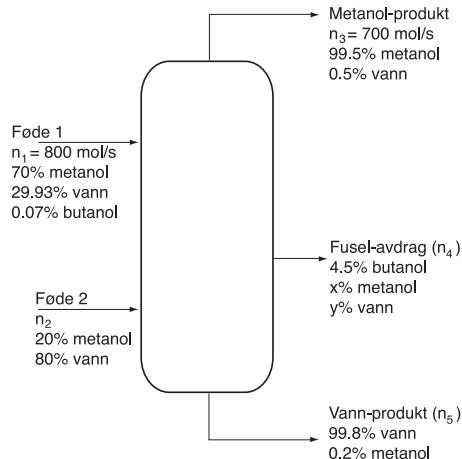
- (a) Tegn flytskjema og formuler to massebalanser.
- (b) Beregn mengden av metanolproduktet. (Svar. 1183 kmol/h).

Øving 2.5 Skylling av begerglass. Vi har et 0.5 l begerglass der vi har utført et forsøk med en saltløsning (S). Etter forsøket er det en rest på 10 ml med konsentrasjon 100 g S/l . Vi skal skylle begerglasset ved å bruke rent vann. Etter hver skylling er det en rest på 10 ml.

- (a) Hva er konsentrasjonen i begerglasset etter to skyllinger med 200 ml vann hver?
- (b) Hva er konsentrasjonen i begerglasset etter fire skyllinger med 50 ml vann hver?
- (c) Kommentér løsningen.

(Svar. (a) 0.227 g S/l . (b) 0.077 g S/l . (c) Bedre med flere små skyllinger.)

Øving 2.6 Destillasjon av metanol.



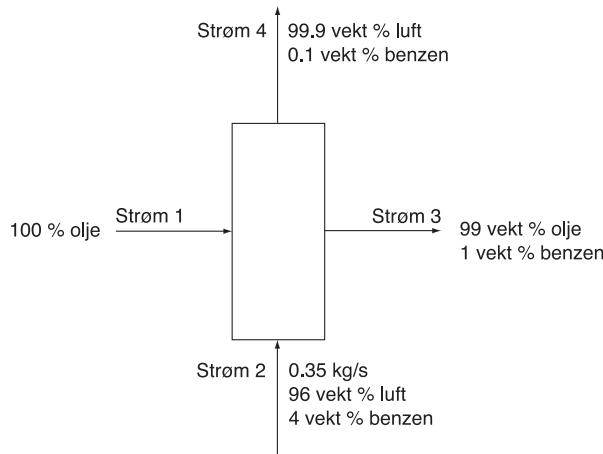
Figur 2.7: Destillasjonskolonne med to føder og sideavdrag

I en metanolfabrikk er det en destillasjonskolonne der metanol tas av som topp-produkt og vann som bunn-produkt. Kolonnen har to føder. Det er litt butanol i den ene føden, og butanolen tas ut som et "fuselavdrag" midt på kolonnen. (Destillasjon er basert på forskjeller i flyktighet, og man skulle forvente at butanol, som koker ved en høyere temperatur enn vann,

kommer ut i bunn av kolonnen. Grunnen til at dette ikke skjer er at vann og butanol "ikke liker hverandre" i væskefasen og derved presses butanolen oppover i kolonnen.) Flere opplysninger er gitt i Figur 2.7 (alle tall er i mol-%). Vi ønsker å bestemme mengden av føde 2 (n_2).

- (a) Hvor mange uavhengige massebalanser kan settes opp for kolonnen?
- (b) Hvor mange ytterligere opplysninger trenger du for å løse problemet?
- (c) Er systemet løsbart hvis det er gitt at fuselen inneholder 2% metanol? (Hvis ja, finn svaret).
- (d) Er systemet løsbart hvis det er gitt at fuselmengden er $n_4 = 20 \text{ mol/s}$ (hvis ja, finn svaret).

Svar. (a) 3. (b) 1. (c) 691.5 mol/s. (d) nei.



Figur 2.8: Absorpsjonskolonne

Øving 2.7 Absorpsjonskolonne. I absorpsjonsprosessen i Figur 2.8 brukes olje (strøm 1) til å fjerne benzen fra forurensset luft (strøm 2). (a) Hvor mange uavhengige massebalanser kan settes opp? (b) Beregn mengde olje (strøm 1).

Svar. (a) 3. (b) 1.3527 kg/s

Eksempel 2.8 Lineær interpolasjon. Følgende data for tettheten ρ [g/ml] av etanol-vann blanding er gitt ved 20 °C (vekt-% etanol):

0.99823(0%), 0.98187(10%), 0.96864(20%), 0.95382(30%)

0.93518(40%), 0.91384(50%), 0.89113(60%), 0.86766(70%)

0.84344(80%), 0.81797(90%), 0.80424(95%), 0.78934(100%)

Oppgave: Bestem tettheten av en blanding med 63 vekt% etanol ved å bruke lineær interpolasjon.

Løsning. Lineær interpolasjon tilsvarer at du plotter de gitte verdier for y (her ρ) som funksjon av x (her vektfraksjon) og trekker rette linjer mellom nabopunkter. Med to nabopunkter (x_1, y_1) og (x_2, y_2) er da at y -verdien for en gitt x gitt ved:

$$y = (1 - \alpha)y_1 + \alpha y_2; \quad \alpha = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \quad (2.13)$$

Tettheten av en blanding med 63 vekt% etanol estimeres da med lineær interpolasjon til å være $0.7 \cdot 0.89113 + 0.3 \cdot 0.86766 = 0.88409 \text{ g/ml}$.

Kommentar 1: Tegn en figur med ρ som funksjon av vektfraksjon så ser du at dette er riktig. Fysisk tilsvarer det at man etter vektstangregelen kan lage en blanding med 63 vekt% ved å blande $1 - 0.3 = 0.7$ vektfraksjon 60%-blanding med 0.3 vektfraksjon 70%-blanding.

Kommentar 2: Lineær interpolasjon er nøyaktig når datapunktene ligger nær hverandre. Hvis vi for eksempel kun hadde data for 0% og 100% så ville vi ved lineær interpolasjon estimere tettheten til $0.37 \cdot 0.99823 + 0.63 \cdot 0.78934 = 0.8666 \text{ g/ml}$ som er en god del forskjellig fra den "korrekte" verdien på 0.88409 g/ml som vi fant over.

Øving 2.8 Vis at hvis du neglisjerer blandingsvolumer (ideell blanding) så kan tettheten av en blanding generelt beregnes etter følgende formel:

$$\rho_{\text{id}} = v_1 \rho_1 + v_2 \rho_2 = \frac{1}{\frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}} \quad (2.14)$$

der v_1 og v_2 er volumfraksjoner (merk at volumfraksjoner alltid oppgis før blanding), w_1 og w_2 er massefraksjoner (før eller etter blanding er det samme), og ρ_1 og ρ_2 er tettheten av de rene stoffer.

Øving 2.9 Blandingsvolum for etanol-vann. Du skal bruke tetthetsdataene fra Eksempel 2.8 til å bestemme volumet når du blander 1 l 96-volum% etanol og 1 l vann ved 20°C . Du vil finne at det er et "tap", men før du kommer så langt skal du besvare følgende delspørsmål:

- Hva er sammensetningen på massebasis av 96 volum% etanol?
- Bruk de gitte tetthetsdata til å beregne masse vann og etanol i 1 l 96 volum% etanol.
- Vi skal nå (endelig) se på blandingen av 1 l 96 volum% etanol og 1 l vann. Beregn sammensetningen av blandingen i vekt-% og i volum-%.
- Bruk de gitte tetthetsdataene til å bestemme tettheten av blandingen din ved lineær interpolasjon som vist i Eksempel 2.8.
- Endelig: Hva blir volumet av blandingen din?

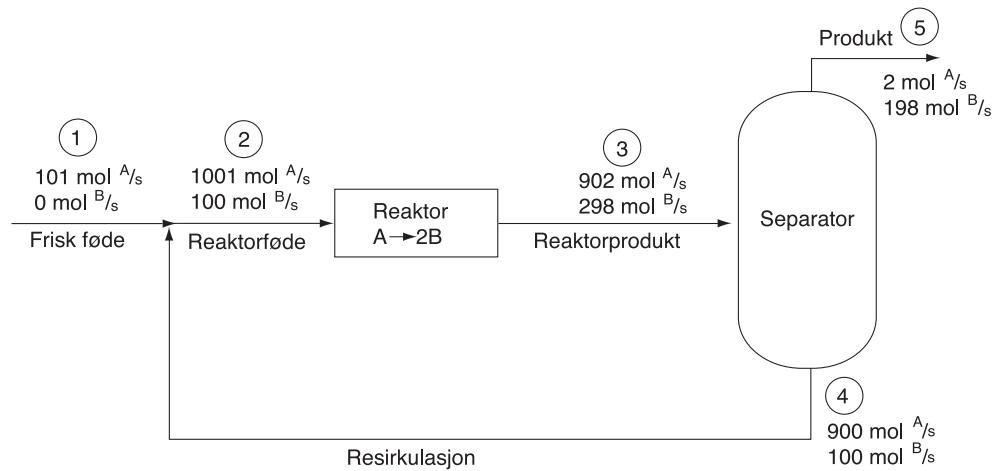
Svar. (a) 94.99 vekt-% etanol. (b) 40.25 g vann og 763.98 g etanol. (c) 42.39 vekt% etanol og 48.20 volum% etanol (det blir noe mer enn 48 volum-%, fordi volum ikke er en konserverert størrelse, og den opprinnelige 96%-literen tilsvarer derfor noe mer enn 1 l rent vann + etanol). (d) 0.9301 g/ml. (e) Og endelig: volumet reduseres ved blandingen fra 2 l til 1.938 l - dette skyldes at vann og etanol "liket hverandre".

2.4 Resirkulasjon

Resirkulasjon er en meget effektiv og vanlig måte for å

- øke prosessens utbytte (økonomisk gevinst)
- unngå utslip (miljøgevinst)

Spesielt er det vanlig ved kjemiske reaksjoner å resirkulere uomsatt reaktant for å øke utbyttet. Et eksempel er vist i Figur 2.9 der uomsatt reagens A resirkuleres for å øke det totale utbyttet. Merk forskjellen mellom "frisk" føde til prosessen som helhet og føde til reaktoren. Omsetningsgraden for reaktanten A i reaktoren er kun 9.9% (pr. gjennomløp), men pga. resirkulasjonen er omsetningsgraden for A i prosessen som helhet 98.0%.



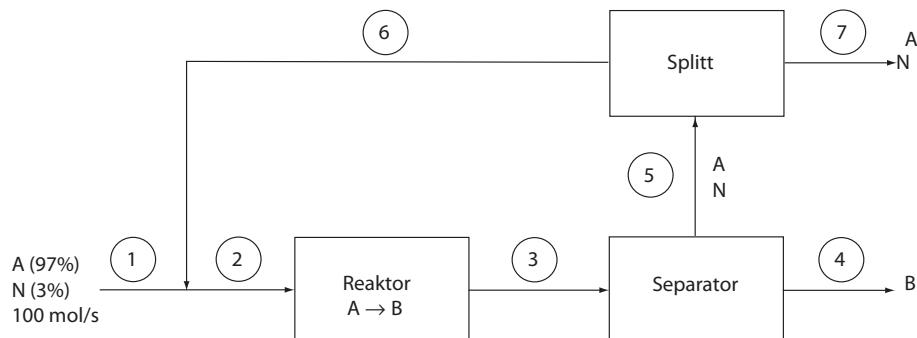
Figur 2.9: Flytskjema for prosess med reaktor, separasjon og resirkulasjon

Ved resirkulasjon må man passe på at alle komponenter som ikke kan reagere (inakter og overskudd reaktant) har en “vei ut” – ellers vil resirkulasjonsstrømmen etter hvert gå mot uendelig. På grunn av dette må man ofte ta ut et lite avtapp (*purge*) fra resirkulasjonsstrømmen for å tappe ut oppsamlet inert (se Eksempel 2.9).

Øving 2.10 Sjekk løsning. Sjekk at løsningen gitt i flytskjemaet i figur 2.9 tilfredsstiller massebansene.

Merk at det i praksis kan ta en del tid å “bygge opp” mengden og sammensetningen av en resirkulasjonsstrøm til sin stasjonære verdi. I beregningene antar vi “direkte” stasjonære forhold, dvs. vi antar at resirkulasjonsmengden har nådd den verdien hvor den ikke lenger endres.

Eksempel 2.9 Reaktor med resirkulasjon. Vi skal her se nærmere på prosessen i



Figur 2.10: Kontinuerlig prosess med reaksjon, separasjon, resirkulasjon og avtapp (brukt også i eksempel med EXCEL regneark).

Figur 2.10. Føden på 100 mol/s inneholder komponentene A (97%) og N (3%), der N er en inert. I reaktoren skjer reaksjonen



Reaksjonen er likevektsbegrenset, og ved utløpet av reaktoren (strøm 3) er det gitt at

$$K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{n_{B,3}}{n_{A,3}} = 0.3911$$

Ureagert A separeres fra B og resirkuleres til reaktoren. I utgangspunktet antar vi ideell separasjon, dvs. produktet (strøm 4) er ren B og inneholder all B (vi vil senere se på tilfellet der en fraksjon x av B fra reaktoren går i strøm 5, men foreløpig antas x = 0). Inerten N følger komponent A, og for å unngå at den samler seg opp ved resirkulasjonen, har vi et avtapp (strøm 7).

Uten resirkulasjon. For å motivere bruken av resirkulasjon, vil vi først betrakte tilfellet uten resirkulasjon, dvs. $n_6 = 0$. For reaktoren kan vi sette opp tre uavhengige komponent(masse)balanser

$$\begin{aligned} n_{A,3} &= n_{A,2} - \xi = 97 - \xi & [\text{mol A/s}] \\ n_{B,3} &= n_{B,2} + \xi = \xi & [\text{mol B/s}] \\ n_{N,3} &= n_{N,2} = 3 & [\text{mol N/s}] \end{aligned}$$

Her er ξ [mol/s] "reaksjonsomfanget" som forteller hvor mye A som omsettes ved reaksjonen (og som pga. støkometriken for reaksjonen $A \rightarrow B$ er lik mengde B som dannes ved reaksjonen). Videre er $n_{B,3}/n_{A,3} = K = 0.3911$ (likevekt), som kombinert med massebalansene for A og B gir $\frac{\xi}{97-\xi} = 0.3911$ og vi finner $\xi = 27.27$ [mol/s]. Innsatt gir dette

$$\begin{aligned} n_{A,3} &= 69.73 & [\text{mol A/s}] \\ n_{B,3} &= 27.27 & [\text{mol B/s}] \\ n_{N,3} &= 3 & [\text{mol N/s}] \end{aligned}$$

Med den ideelle separatoren har vi da at produktet (strøm 4) er 27.27 mol B/s, mens det er et tap på 69.73 mol A/s i strøm 7.

Med resirkulasjon. Vi innfører nå resirkulasjon ved å sende en fraksjon f av strøm 5 tilbake til reaktoren (strøm 6). Vi skal bestemme mengde resirkulert slik at tapet av A kun er 9 mol/s. Løsningen (strømdata) er oppsummert i tabellen under. Alle tall er i mol/s.

	1 Frisk	2 R.føde	3 R.prod	4 Prod.	5	6 Resirk	7 Avtapp
A	97	313	225	0	225	216	9
B	0	0	88	88	0	0	0
N	3	75	75	0	75	72	3
Totalt	100	388	388	88	300	288	12

Vi skal vise hvordan vi i dette tilfellet kan komme frem til tallene i denne tabellen ved å løse massebalansene "for hånd":

1. Strøm 1 (frisk føde) er gitt. Det er mest naturlig å starte med å beregne reaktoren, men strøm 2 er ukjent så vi kjenner ikke reaktorføden. Men det viser seg at vi kan jobbe oss baklengs ved å starte med totalbalanser rundt hele prosessen:
2. Strøm 7 (avtapp) kan settes opp direkte: 9 mol/s A (gitt tap) og 3 mol/s N (fra totalbalanse for N over hele prosessen).

3. Strøm 4 (produkt) er også grei: Fra en totalbalanse for A følger at $97 - 9 = 88 \text{ mol/s}$ A omsettes, og fra støkiometriene må dette være lik mengde B i strøm 4
4. som er lik mengde B i strøm 3.
5. Fra likevekten er da mengde A i strøm 3 lik $88/0.3911 = 225 \text{ mol/s}$
6. som er lik mengde A i strøm 5.
7. Sammensestningen av strøm 5 er lik strøm 7, og det følger mengde av inert (N) i strøm 5 er $\frac{3}{9} \cdot 225 = 75 \text{ mol/s}$.
8. Vi kan nå beregne strøm 6 (=5-7),
9. og til slutt strøm 2 (=1+6), og vi kan fylle ut tabellen.

Kommentar. Mengden resirkulert (strøm 6) er 288 mol/s som er 2.88 ganger mengden frisk føde (strøm 1). Dette betyr at resirkuleringsfraksjonen er $f = 288/300 = 0.96$. Vi merker oss at vi ved å resirkulere uomsatt A har greidd å redusere tapet av A fra 69.73 mol/s til 9 mol/s . Dette tapet kan reduseres ytterligere ved å

1. Øke fraksjonen (og mengden) resirkulert (tapet av A kan teoretisk reduseres til 0 ved å la $f \rightarrow 1$, men da vil mengdene i resirkulasjonssløyfen gå mot uendelig).
2. Innføre en ny separasjonsprosess som separerer A fra N.

Det optimale valg av prosess og prosessbetingelser bestemmes av økonomien.

2.4.1 Systematisk formulering og løsning av avmassebalansene

I mer kompliserte tilfeller kan det være vanskelig å løse massebalansene "for hånd" som vist i eksemplet over. Vi bør da i stedet arbeide systematisk ved å sette opp alle ligningene og deretter løse disse. Dette er illustrert under.

Eksempel 2.9 fortsettes. Ligninger for reaktor med resirkulasjon. Vi setter her opp alle ligningene for prosessen i Figur 2.10. Dette er hovedsaklig massebalansene for de tre komponentene over hver enhet. Vi tar ikke med den totale massebalansen siden den er summen av de tre komponentbalansene. For separatoren antar vi at fraksjonen x av B fra reaktoren går i strøm 5, og ideell separasjon for de to andre komponentene. Videre antar vi her at resirkulasjonsforholdet f er gitt.

Massebalansligningene er: Blandepunkt. 3 massebalanser (strøm 2 = strøm 1 + strøm 6):

$$n_{A,2} = n_{A,1} + n_{A,6}$$

$$n_{B,2} = n_{B,1} + n_{B,6}$$

$$n_{N,2} = n_{N,1} + n_{N,6}$$

Reaktor. 3 massebalanser (strøm 3 = strøm 2 + dannet ved reaksjon)

$$n_{A,3} = n_{A,2} - \xi$$

$$n_{B,3} = n_{B,2} + \xi$$

$$n_{N,3} = n_{N,2}$$

Separator. 3 massebalanser (strøm 4 + strøm 5 = strøm 3):

$$n_{A,4} + n_{A,5} = n_{A,3}$$

$$n_{B,4} + n_{B,5} = n_{B,3}$$

$$n_{N,4} + n_{N,5} = n_{N,3}$$

Splitter. 3 massebalanser (strøm 5 + strøm 7 = strøm 5):

$$n_{A,6} + n_{A,7} = n_{A,5}$$

$$n_{B,6} + n_{B,7} = n_{B,5}$$

$$n_{N,6} + n_{N,7} = n_{N,5}$$

Videre har vi gitt en del opplysninger som vi må formulere i ligningsform. Gitt likevekt i reaktor:

$$K = n_{B,3}/n_{A,3}$$

Separator. 3 gitte opplysninger om separasjon for hver komponent:

$$n_{A,5} = f_A n_{A,3}; \quad f_A = 1$$

$$n_{B,5} = f_B n_{B,3}; \quad f_B = x$$

$$n_{N,5} = f_N n_{N,3}; \quad f_N = 1$$

Splitter. Alle 3 komponenter splitter likt:

$$n_{A,6} = f \cdot n_{A,5}$$

$$n_{B,6} = f \cdot n_{B,5}$$

$$n_{N,6} = f \cdot n_{N,5}$$

Totalt er dette 19 ligninger. Strøm 1 er gitt, og videre antas K (likevektskonstanten), f (resirkulasjonsfraksjonen) og x (separasjonsfaktor for B) gitt. Vi har da 19 ukjente: 6 ukjente strømmer (strøm 2 til strøm 7) hver med 3 ukjente mengder, samt reaksjonsomfanget ξ . Vi har da 19 ligninger og 19 ukjente, så forutsatt at de 19 ligningene er uavhengige (noe de er), har ligningssystemet en entydig løsning.

Hvis vi går tilbake til vår "håndløsning" av oppgaven på side 48, så var der ikke f gitt, dvs. vi hadde til gjengjeld en opplysning om at $n_{A,7} = 9 \text{ mol/s}$, slik at vi hadde 20 ligninger.

Generelt finnes det tre metoder for å løse slike problemer.

1. Simultant: Løs alle ligningene som et stort ligningssett. Dette brukes i de mer avanserte kommersielle prosess-simulatorene. Matlab kan også brukes til dette. Dette kan bli komplisert, men metoden har sine fordeler, f.eks. i tilfeller der prosessparametrene skal optimaliseres.
2. Sekvensielt: Start med føden og gå sekvensielt gjennom prosessen. Vi gjetter verdien på (inntil da) ukjente strømmer, f.eks. ved å sette dem lik null. Vi itererer så vi får konvergens og svaret ikke lenger endrer seg. Denne metoden brukes vanligvis når vi løser med regneark (se under).
3. For hånd. Her er det viktig å finne et "lurt" sted å starte beregningene. Dette kan for eksempel være å starte med en totalbalanse over hele prosessen (slik vi gjorde i eksemplet over). I andre tilfeller kan det være lurt å starte med reaktoren, f.eks. ved å velge 100 mol/s reaktorføde som basis. Hvis denne basisen ikke er konsistent med annen gitt opplysning for mengden, kan vi enkelt skalere alle strømmene til slutt.

2.4.2 Bruk av regneark

I et eksemplet skal vi bruke den sekvensielle løsningsmetoden i et regneark. Eksemplet gir også en innføring i bruk av Excel.

Eksempel 2.9 fortsettes. Løsning med regneark (og en liten innføring i bruk av Excel), se Tabell 2.1.

For det gitte eksemplet kan vi bruke følgende sekvensielle løsningsprosedyre:

1. Vi starter med strøm 1 (gitt)
2. Vi antar i første omgang at strøm 6 er 0 mol/s (dette er riktig for tilfellet uten resirkulasjon, men ikke for tilfellet med resirkulasjon).
3. Vi kjenner nå strøm 2 og med antagelse om likevekt ved utløpet av reaktoren kan vi bestemme reaksjonsomfanget ξ og reaktorproduktet (strøm 3).
4. Med de gitte dataene for separatoren kan vi beregne strøm 4 og deretter strøm 5. I første omgang vil vi betrakte tilfellet med ideell separasjon ($x = 0$).
5. Med gitt resirkulasjonsfraksjon f bestemmer vi strøm 7 og en "ny" strøm 6.
6. Vi går så tilbake til punkt 3 og finner en ny strøm 2; fra denne beregner vi ny strøm 3, etc. Iterasjonene fortsetter inntil dette konvergerer til den stasjonære løsningen, dvs. inntil n_6 ikke lenger endres (det kan ta en god del iterasjoner, spesielt dersom vi resirkulerer mye).

A. Uten resirkulasjon.

START EXCEL MINIKURS

1. Skriv inn tittelen i celle C1 (For nybegynnere med regneark, velg først celle C1 med musa. Dette skal uthave rammen rundt cellen. Skriv så teksten (ikke bry deg om teksten går på utsiden av cellen) og trykk "Enter").
2. Skriv inn prosess-spesifikasjonene: Start med å skrive "Data" i celle B2, og fortsett med å fylle ut som vist. Merk at det for desimaltall i norsk versjon av regneark brukes komma (for eksempel 0,97), mens det i amerikanske versjoner brukes punktum (0.97).

	A	B	C	D	E	F	G	H
1			ØVING M/ REGNEARK					
2		Data						
3	Føde	100						
4	Sammensetn.	0,97	A					
5		0	B					
6		0,03	N					
7	Likevektskont	0,3911						
8	x (frak B str5)	0						
9	f (resirk.frak.)	0,96						
10								
11								
12		Strøm 1	Strøm 2	Strøm 3	Strøm 4	Strøm 5	Strøm 6	Strøm 7
13	Mengde A	97	97	69,72899	0	69,72899	66,93983	2,789159
14	Mengde B	0	0	27,27101	27,27101	0	0	0
15	Mengde N	3	3	3	0	3	2,88	0,12
16	Totalt	100	0	100	27,27101	72,72899	69,81983	2,909159
17								
18	Reak.omfang			27,27101				

Tabell 2.1: Excel-regneark for massebalanse: Uten resirkulasjon

3. Gå ned og fyll ut teksten i celle A13-A16 og i celle B12-H12 (Strøm 1 til 7). Nå skal vi begynne med beregningene av massebalansene
4. Vi begynner med å beregne mengden av A i strøm 1 (celle B13). Du kan regne ut dette ved å skrive "=B3*B4" i celle B13, dvs. ved å skrive celleadresser.

Men som alle veteranbrukere av regnearket vet, er det raskere og sikkere å trykke på selve cellene du refererer til i stedet for å skrive celle-adresser. Så i stedet trykker du på celle B13 og skriver inn “=”. Dette forteller regnearket at du har tenkt å skrive inn en formel. Velg så celle B3 (total fødemengde) med musa (bokstaven ‘‘B3’’ vil nå komme frem i celle B13). Skriv symbollet for multiplikasjon, “*”. Velg så celle B4 (fraksjon A) med musa. Formelen er nå ferdig; avslutt med ’’enter’’. Tallet 97 skal nå komme frem i celle B13.

5. Gjør tilsvarende med B og N i strøm 1. Totalmengden i celle B16 er selvsagt lik B3, men ikke bruk det. Skriv heller at celle B16 er lik summen av de tre cellene over (årsaken er at vi senere skal kopiere dette til alle de andre totalmengdene!) - dette kan gjøres ved å skrive = i celle B16, nå dukker SUMMER (SUM) opp og denne skal du trykke på. Programmet vil nå foreslå å summere de tre cellene over - og det svarer du OK til. Det skal nå stå 97, 0, 3, 100 for strøm 1.
 6. Gå til strøm 6 og fyll foreløpig inn 0'er for mengde A, B og N i strøm 6 fordi vi ikke har noe resirkulert (ingen formler foreløpig).
 7. Formelen for totalmengden av strøm 6 i celle G16 kan du kopiere fra celle B16 ved å bruke ‘‘Kopier’’ (ctrl-C) og ‘‘Lim inn’’ (ctrl-V). Du kan gjerne først som sist fortsette med å gjøre det samme for totalmengden til de andre 5 strømmene.
 8. Strøm 2 er summen av strøm 1 og strøm 6. Du kan først gå til A i strøm 2 (celle C13) og skrive = og så markere A i strøm 1 (celle B13), skrive +, markere A i strøm 6 (celle G13), og trykke enter. Den resulterende formelen kan du kopiere til komponentene B og N i de to cellene under (for eksempel ved å bruke ctrl-c og så ctrl-v to ganger). Det skal nå stå 97, 0, 3, 100 for strøm 2.
 9. Vi er nå klare til å beregne strøm 3 som er produktet fra reaktoren. Vi kjenner føden (strøm 2) og likevektkonstanten K så det er i prinsippet greit. Vi ønsker å bruke reaksjonsomfang ξ som intern (hjelpe)variabel. Fra massebalansen over reaktoren har vi at $n_{A,3} = n_{A,2} - \xi$; $n_{B,3} = n_{B,2} + \xi$. Ved utløpet av reaktoren har vi likevekt, $n_{B,3}/n_{A,3} = K$. Ved å kombinere disse ligningene kan vi utlede $\xi = (K \cdot n_{A,2} - n_{B,2})/(1+K)$. Med de gitte celleadresser er dette lik $(B7*C13 - C14)/(1+B7)$. Skriv dette i celle D18. Etter at du trykker enter skal tallet 27,27101 dukke opp.
 10. Nå kan du beregne strøm 3: $n_{A,3} = n_{A,2} - \xi$, $n_{B,3} = n_{B,2} + \xi$, $n_{N,3} = n_{N,2}$. Skriv inn disse formlene ved å bruke den beregnede verdien av ξ i celle D18 (for eksempel ‘‘=C13-D18’’ i celle D13). Det skal nå stå 69,73, 27,27, 3, 100 for strøm 3.
 11. Strøm 5 inneholder: all A fra strøm 3 (‘‘=D13’’ i celle F13), fraksjonen x av B fra strøm 3 (=D14*B8 i celle F14) og all N fra strøm 3. Siden x=0 skal det nå stå 69,73, 0, 3, 72,73 for strøm 5.
 12. Strøm 4 = Strøm 3 - Strøm 5 (‘‘=D13-F13’’ i celle E13; og kopi av dette i de to cellene under). Det skal nå stå 0, 27,27, 0, 27,27 i strøm 4. Regnearket skal nå være som vist i Tabell 2.1.
- B. La oss nå fortsette med resirkulasjonen.**
13. Strøm 6 (resirkulasjon) er en fraksjon f av strøm 5 (‘‘=F13*B9’’ i celle G13). Du vil nå få en feilmelding fra Excel om ‘‘sirkelreferanse’’ (circular reference). Dette skyldes at strøm 6 påvirker seg selv via beregningen av strøm 2 etc. For å fikse dette trykk på Verktøy (Tools og så Options) på menyen, gå nedover til Alternativer og velg Beregning (calculations). Velg Manuell (manual). Kryss av for Gjentagelse (iteration) og sett Maks. antall gjentagelser (max. iterations) lik 1.
 14. Gå nå tilbake og prøv på nytt med beregning av strøm 6 (‘‘=F13*B9’’ i celle G13). Du skal nå ikke få noen feilmelding. Fortsett med å fylle ut tilsvarende for komponent B og N. Det skal nå stå 66,94, 0, 2,88 for strøm 6.

15. Strøm 7 = strøm 5 - strøm 6 ("=F13-G13" i celle H13 etc.). Det skal nå stå 2.79, 0, 0.12 for strøm 7.
16. Nå kan vi fortsette beregningen ved å trykke på knappen F9. Hver gang du trykker F9 vil den nye verdien for strøm 2 settes inn og en ny beregning foretas. Hold F9-knappen inne inntil beregningen konvergerer (med $x=0$ og $f=0,96$ skal vi skal ende opp med totalt 12 [mol/s] i strøm 7 og 288 [mol/s] i strøm 6), se tabellen på side 48.

Nå skal vi oppdage styrken ved regneark: nemlig hvor enkelt det er å beregne effekten av endringer i data. Sett nå inn f.eks. $x=0.2$ (20% av B går i strøm 5). Ved å holde F9-knappen inne vil du finne at mengde avtapp (strøm 7) er 14,75 og mengde resirkulert (strøm 6) er 354,02.

SLUTT EXCEL MINIKURS

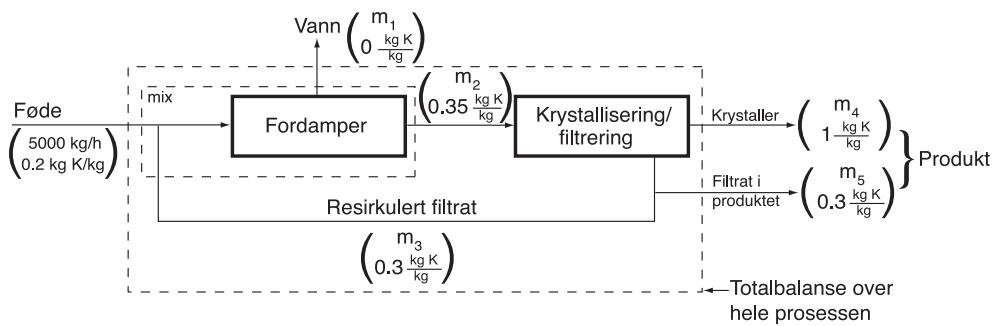
Prøv deg nå på egenhånd, enten ved bruk av håndberegninger eller med regneark:

Øving 2.11 (a) Hva blir resirkulasjonen (strøm 6) om tapet av A kun er 1 mol/s? (Svar. 977.84 mol/s - merk at denne store strømmen består av 75% inert) (b) Hva blir resirkulasjonen (strøm 6) om føden er uten inert (dvs. føden er 100 mol A/s) vi ønsker 0 tap av A? (Svar. 255.7 mol/s)

2.4.3 Flere eksempler med resirkulasjon

Vi tar for oss massebalanser for systemer med kjemiske reaksjoner i mer detalj i Kapittel 3. La oss nå se på et annet resirkulasjonseksempel uten reaksjon.

Eksempel 2.10 Kontinuerlig krystallisering med resirkulasjon. 5000 kg/h av en vandig løsning med 20% (alle tall i vekt%) av et kaliumsalt (forkortet K) blandes med en resirkulasjonsstrøm. Dette sendes til en fordamper der vann fjernes slik at strømmen nå inneholder 35% K. Denne strømmen sendes til krystallisering/filtrering. Filtratet (væsken) med 30% K resirkuleres. Filterkaken (produktet) består av 3.846% filtrat (væske) og resten faste krystaller (ren K). Bestem alle strømmengdene.



Figur 2.11: Kontinuerlig krystallisjonsprosess med resirkulasjon

Løsning. Vi tegner opp flytskjemaet i Figur 2.11 og definerer massestrømmen m_i [kg/h] for fem strømmer. (Vi har ikke innført noe symbol for den kombinerte føden til fordamperen fordi dette strengt tatt ikke er nødvendig hvis vi velger kontrollvolumet rundt fordamperen inkludert blandepunktet som vist på figuren.)

Merk at vi i figuren har splittet opp produktet (filterkaken) i to strømmer: Krystaller (m_4) og filtrat (m_5). Det er oppgitt at produktet består av 100% - 3.846% = 96.154% krystaller, dvs. vi har følgende ekstra opplysning:

$$m_4 = 0.96154(m_4 + m_5) \quad \text{dvs.} \quad m_4 = 25.00m_5 \quad (2.15)$$

Vi har to enheter og kan lage balanser rundt to kontrollvolumer; disse velges her som hele prosessen og fordamperen inkludert blandepunkt (vi kunne erstattet en av disse med krystallisatoren; prøv selv). For hvert av de to kontrollvolumene kan vi kan sette opp en total massebalanse og en komponentbalanse for K , dvs. totalt 4 ligninger. Totalt vil vi da få 5 ligninger med 5 ukjente.

Totalbalanse og komponentbalanse for K ("Ut = Inn") over hele prosessen:

$$5000 = m_1 + m_4 + m_5 \quad [\text{kg}/\text{h}] \quad (2.16)$$

$$0.20 \cdot 5000 = 1 \cdot m_4 + 0.30m_5 \quad [\text{kgK}/\text{h}] \quad (2.17)$$

Totalbalanse og komponentbalanse for K over fordamper inkl. blandepunkt:

$$5000 + m_3 = m_1 + m_2 \quad [\text{kg}/\text{h}] \quad (2.18)$$

$$0.20 \cdot 5000 + 0.30 \cdot m_3 = 0 + 0.35m_2 \quad [\text{kgK}/\text{h}] \quad (2.19)$$

De fem ligningene kan løses simultant, men for håndberegninger er det enklest å starte et sted der vi har flest mulig opplysninger. Dersom det er vanskelig å starte, er det ofte lurt å sette en strømmengde i resirkulasjonssløyfen (med en kjent sammensetning) til en valgt verdi ("basis") og så skalerer vi eventuelt alle strømmer til slutt. I vårt tilfelle kunne vi f.eks. begynt med å velge $m_2 = 100 \text{ kg}$ som basis, og nøstet opp balansen derfra.

Men i dette tilfellet er det ikke så mye å hente på dette. Det enkleste er sannsynligvis å starte med å bestemme m_4 og m_5 . Fra (2.15) har vi at $m_4 = 25m_5$ som innsatt i totalbalansen for K (2.17) gir $m_5 = 39.53 \text{ kg}/\text{h}$ og $m_4 = 988.14 \text{ kg K}/\text{h}$. Den totale massebalansen over hele prosessen (2.16) gir da $m_1 = 3972.3 \text{ kg}/\text{h}$. Vi står nå igjen med to ligninger, (2.18) og (2.19), med to ukjente, m_2 og m_3 . Løsning gir $m_2 = 13834 \text{ kg}/\text{h}$ og $m_3 = 12806 \text{ kg}/\text{h}$. Oppsummert har vi da:

	Føde	Strøm 1	Strøm 2	Strøm 3	Strøm 4	Strøm 5
m [kg/h]	5000	3972	13834	12806	988	40
K [vekt - %]	20%	0%	35%	30%	100%	30%

Kommentarer.

- Vi bør alltid sjekke at løsningen er riktig. F.eks. kan vi se på vannbalansen over hele prosessen

$$0.8 \cdot 5000 = m_1 + 0.7m_5 \quad [\text{kg}/\text{h}]$$

(som stemmer) og vann-balansen over krystallisatoren

$$0.65m_2 = 0.7(m_3 + m_5) \quad [\text{kg}/\text{h}]$$

(som også stemmer).

Ekstra oppgave: Sjekk også totalbalanse og K -balanse over krystallisatoren.

- Hvis vi nå ønsker å finne totalstrømmen inn på fordamperen, så kan vi lage to massebalanser rundt blandepunktet. Vi finner da at totalføden (frisk føde + strøm 3) er 17806 kg/h og inneholder 27.2 % K .
- Det bygger seg opp en stor resirkulasjonsstrøm. Grunnen er primært at relativt lite K tas ut i krystallisatoren (K -innholdet i væsken reduseres her kun fra 35% til 30%).

Prøv deg nå på egenhånd:

Øving 2.12 En lignende resirkulasjonsoppgave. 2 kg/s av en vandig løsning med 10 vekt% av et salt (S) blandes med en resirkulasjonsstrøm. Den kombinerte strømmen sendes til en fordamper der rent vann fjernes slik at strømmen nå inneholder 45% S . Dette krystalliseres og sendes så til et filter der ren salt (S) tas av mens filtratet (væsken), som inneholder 20 % S , resirkuleres.

(a) Tegn flytskjema og formuler massebalansene. Beregn mengde resirkulert. (Svar. 0.44 kg/s)

(b) Se på et annet tilfelle der føden i tillegg inneholder 1 vekt% av et annet salt (T) som alltid er i vannløsning. Vi tapper av 0.2 kg/s av den resirkulerte strømmen for å hindre opphopning av T . Hva er sammensetning av det som tappes av? Beregn mengde resirkulert. (Svar. 0.152 kg/s)

2.4.4 Satsvise prosesser med resirkulasjon

Også ved satsvise prosesser kan man ha resirkulering. F.eks. kan en viss restmengde i reaktoren resirkuleres til neste sats (*batch*), og antagelsen om "stasjonær" tilstand innebærer da at man har gjort dette uendelig mange ganger slik at sammensetningen av resten har bygd seg opp til sin stasjonære verdi. La oss til se på et eksempel med "ufrivillig" resirkulasjon:

Eksempel 2.11 Satsvis prosess med resirkulasjon. I en fabrikk lages en medisin ved at man tar 1 g av aktiv komponent A og blander med vann til 1000 l. Man tapper så ut produktet, men det blir alltid igjen en rest på 100 l som "resirkuleres" til neste sats. Første sats (*batch*) har da sammensetningen 1 mg/l; andre sats 1.1 mg/l; tredje sats 1.11 mg/l; fjerde sats 1.111 mg/l etc. (Oppgave: Vis dette.)

Kommentar: Sammensetningen går i dette tilfellet raskt mot en stasjonær verdi selv om vi aldri når den eksakt. Vi kan kontrollere beregningen ved å sette opp en stasjonær massebalanse under antagelsen om at intet akkumuleres. Vi finner at produktet i hver sats på 900 l vil inneholde 1 g aktiv komponent, dvs. sammensetningen er $1 \text{ g}/900 \text{ l} = 1.111 \text{ mg/l}$ - som stemmer.

2.5 Flash-beregninger

Flash-beregninger brukes for å løse massebalansen for prosesser med likevekt mellom damp- og væskefasen. Emnet er diskutert i mer detalj i den engelske utgaven av denne boka (kopi av de aktuelle sidene finner du på hjemmesiden til den norske utgaven av boka). Her gis en kort oversikt.

Det antas at føden består av N_c komponenter og for en vilkårlig komponent i gjelder massebalansen (Figur 2.12),

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad [\text{mol i; mol i/s}] \quad (2.20)$$

der z_i , x_i og y_i er molfraksjonene av komponent i i henholdsvis føde (F), væske (L) og damp (V). Vi velger her å beskrive damp-væske-likevekten ved hjelp av K-verdier. Vi skriver da

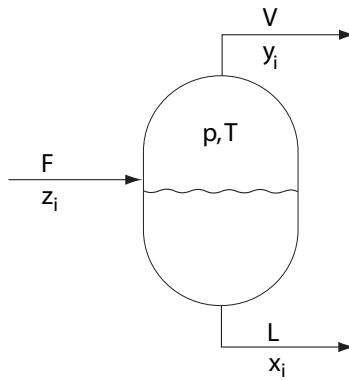
$$y_i = K_i x_i \quad (2.21)$$

"K-verdien" K_i avhenger av temperatur T , trykk p og sammensetning (x_i og y_i), men for ideelle blandinger kan vi neglisjere avhengigheten av sammensetning. Det gjelder

for eksempel for en ideell blanding som følger **Raoult's lov**:

$$K_i = p_i^{\text{sat}}(T)/p \quad (2.22)$$

Her er **damptrykket** $p_i^{\text{sat}}(T)$ for ren komponent i kun en funksjon av temperaturen T .



Figur 2.12: Flash-tank

PT-flash. En enkel (og viktig) flash er pT -flash der vi spesifiserer p og T . Den er enkel fordi K_i 'ene da er konstante for en ideell blanding: se (2.22). Den er viktig fordi den tilsvarer en prosess hvor en tofasestrøm (med strømningsrate F og molar sammensetning z_i) med gitt temperatur og trykk separeres i to strømmer (produkter); en væske (L) og en damp (V); se Figur 2.12.

La oss prøve å få litt oversikt over ligningene våre. Med gitt føde (F og z_i kjent) og gitt trykk p og temperatur T har vi følgende ukjente: x_i (N_c stk.), y_i (N_c stk.), K_i (N_c stk.), L og V , dvs. $3N_c + 2$ ukjente. Vi har følgende ligninger: N_c massebalanser (2.20), N_c likevekter (2.21) og N_c uttrykk for å beregne K_i (f.eks. (2.21) for ideell blanding). Dette gir $3N_c$ ligninger så vi mangler to ligninger for at ligningssystemet skal være løsbart. Det vi ikke har tatt med er at vi har ikke N_c uavhengige molfraksjoner i en fase, for summen må være 1. Dette gir to ekstra ligninger

$$\sum_i x_i = x_1 + x_2 + \dots = 1 \quad (2.23)$$

$$\sum_i y_i = y_1 + y_2 + \dots = 1 \quad (2.24)$$

og ligningssystemet er løsbart.

Spørsmål fra undrende student: Men har vi ikke også den totale massebalansen?

$$F = L + V \quad [\text{mol; mol/s}] \quad (2.25)$$

Svar: Jo, det er riktig, men dette er ikke en uavhengig ligning siden den er summen av de N_c komponentbalansene i (2.20) som vi allerede har tatt med.

Løsning av ligningene. Det er mange måter å løse ligningene på og vi ser her på en robust metode som egner seg godt for pT -flash. Vi innfører likevekten

$y_i = K_i x_i$ i (2.20) og får $Fz_i = Lx_i + VK_i x_i$. Ved å løse med hensyn på x_i får vi da $x_i = Fz_i/(L + VK_i)$ og innfører vi her $L = F - F$ (total massebalanse) fås endelig

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} \quad (2.26)$$

Men denne kan ikke direkte brukes til å finne x_i fordi dampfraksjonen V/F ikke er funnet. For å finne V/F kan vi bruke at summen av molfraksjonene i væskefasen er 1, $\sum_{i=1}^{N_c} x_i = 1$, eller alternativt at summen av molfraksjonene i dampfasen er 1, $\sum_i y_i = \sum_i K_i x_i = 1$. Imidlertid har det vist seg at det er enda bedre å bruke at differensen av summene må være 0, $\sum_i (y_i - x_i) = 0$. Dette resulterer i den såkalte **Rachford-Rice** flash-ligningen,

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} = 0 \quad (2.27)$$

Denne ligningen er gunstig for numeriske beregninger fordi verdien av venstresiden er monoton fallende for fysiske verdier av V/F mellom 0 og 1, så det er lett å variere V/F inntil (2.27) er tilfredsstilt. Med V/F kjent er det enkelt å bestemme x_i fra (2.26) og så $y_i = K_i x_i$.

Eksempel 2.12 pT-flash av hydrokarboner. En hydrokarbonstrøm F (1 mol/s med 40 mol-% propan, 10 mol-% pentan og 50-% heksan) separeres i en gass-strøm V og en væskestrøm L i en flashtank. Temperaturen er 350 K og trykket er 10 bar. **Oppgave:** (a) Bestem mengde og sammensetning av V og L . Hva blir svaret om temperaturen holdes konstant og trykket senkes til (b) 5 bar og (c) 1 bar?

Data: Det antas ideell blanding. Damptrykket beregnes fra Antoine's formel,

$$p^{\text{sat}}[\text{bar}] = 10^{A - \frac{B}{T[\text{K}]} + C}$$

med følgende data (Poling, Prausnitz and O'Connell, The properties of gases and liquids, 5th Ed., McGraw-Hill (2001)):

	A	B	C	$T_b[\text{K}]$ (kokepunkt)
1 = propan	3.92828	803.997	-26.11	231.02
2 = pentan	3.97786	1064.840	-41.136	309.22
3 = heksan	4.00139	1170.875	-48.833	341.88

Løsning. (a) Fra Antoine's formel finner vi at damptrykket av de tre komponentene ved 350 K er

$$p^{\text{sat}}(350\text{K}) = 27.92\text{bar(propan)}, 3.391\text{bar(pentan)}, 1.299\text{bar(heksan)}$$

K -verdiene ($K_i = p_i^{\text{sat}}/p$) ved 350 K og 10 bar er da $K_1 = 2.792$, $K_2 = 0.3391$ og $K_3 = 0.1299$. Førdesammensetningen er:

$$z_1 = 0.4, z_2 = 0.1, z_3 = 0.5$$

Vi skal nå bruke Rachford-Rice-ligningen (2.27) til å bestemme V/F . Siden trykket er så høyt er det sannsynligvis lite damp. Vi prøver derfor først med $V/F = 0$ (ingen damp) og finner at venstre side (VS) i (2.27) blir

$$VS = 0.4 \cdot 1.792 + 0.1 \cdot (-0.661) + 0.5 \cdot (-0.870) = 0.7169 - 0.0661 - 0.4351 = 0.2158$$

som er større enn 0. Vi ønsker at VS - dvs. venstre side av (2.27) - skal bli lik 0 og siden VS er fallende i V/F må vi øke V/F . Vi prøver med $V/F = 0.1$ og finner

$$VS = \frac{0.4 \cdot 1.792}{1 + 0.1 \cdot 1.792} + \frac{0.1 \cdot (-0.661)}{1 + 0.1 \cdot (-0.661)} + \frac{0.5 \cdot (-0.870)}{1 + 0.1 \cdot (-0.870)} = 0.6080 - 0.0708 - 0.4765 = 0.0607$$

som er ganske nær 0, men V/F må økes noe til. Siden uttrykket er monoton fallende i V/F er det enkelt å iterere seg frem til løsningen og vi finner at den korrekte verdien er $V/F = 0.1436$:

$$VS = \frac{0.4 \cdot 1.792}{1 + 0.1436 \cdot 1.792} + \frac{0.1 \cdot (-0.661)}{1 + 0.1436 \cdot (-0.661)} + \frac{0.5 \cdot (-0.870)}{1 + 0.1436 \cdot (-0.870)} = 0.5702 - 0.0730 - 0.4972 = 0$$

Konklusjon: Vi har mest væske og $V=0.1436 \text{ mol/s}$ og $L=0.8564 \text{ mol/s}$. Væskesammensetningen x_i finnes fra (2.26) og dampsammensetningen fra $y_i = K_i x_i$. Dette gir:

$$\text{Væske: } x_1 = 0.3181, x_2 = 0.1105, x_3 = 0.5714$$

$$\text{Damp: } y_1 = 0.8883, y_2 = 0.0375, y_3 = 0.0742$$

Merk at den lette komponenten (1=propan) anrikes i dampfasen mens den tunge komponenten (3=heksan) anrikes i væskefasen.

% Solution with MATLAB:

```
p=10; T=350; z1=0.4; z2=0.1; z3=0.5;
A1=3.92828; B1= 803.997; C1=-26.11; % propane C3H8
A2=3.97786; B2=1064.840; C2=-41.136; % pentane C5H12
A3=4.00139; B3=1170.875; C3=-48.833; % hexane C6H14
psat1=10^(A1-B1/(T+C1)), psat2=10^(A2-B2/(T+C2)), psat3=10^(A3-B3/(T+C3))
K1=psat1/p; K2=psat2/p; K3=psat3/p;
% Solve Rachford-Rice equation numerically to find a=V/F (start value a=1):
a=fzero(@(a) z1*(K1-1)/(1+a*(K1-1)) + z2*(K2-1)/(1+a*(K2-1)) + z3*(K3-1)/(1+a*(K3-1)), 1)
x1=z1/(1+a*(K1-1)), x2=z2/(1+a*(K2-1)), x3=z3/(1+a*(K3-1))
y1=K1*x1, y2=K2*x2, y3=K3*x3
```

(b) Ved 5 bar fås mer avdampning. Vi finner $V/F = 0.4540$ og sammensetningene er

$$\text{Væske: } x_1 = 0.1298, x_2 = 0.1171, x_3 = 0.7531$$

$$\text{Damp: } y_1 = 0.7249, y_2 = 0.0794, y_3 = 0.1956$$

(c) Ved 1 bar finner vi ingen fysisk verdi av V/F som tilfredsstiller (2.27). Innsetting av $V/F = 1$ i (2.27) gir venstresiden lik 0.5713 som er større enn 0, men vi får ikke redusert den siden V/F allerede har sin maksimale verdi. Det som har skjedd er at trykket har blitt senket så mye at all væske har fordampet, dvs. vi har overhettet damp. Dette er også forventet siden trykket er lavere enn damptrykket av den tyngste komponenten (heksan) som er 1.299 bar, dvs. vi må minst øke trykket til 1.299 bar før vi får noe væske. En mer nøyaktig beregning viser at vi må øke trykket opp til 2.332 bar før vi får den første væsken. Dette er **duggpunktet** for blandingen ved 350 K som med $y_i = z_i$ (siden alt er damp) kan beregnes fra ligningen $\sum x_i = 1$ (siden vi er på grensen til å få væske). Dette gir for en ideell blanding følgende formel for duggpunktstrykket:

$$p = \frac{1}{\sum_i z_i / p_i^{\text{sat}}(T)} = \frac{1}{\frac{0.4}{27.92} + \frac{0.1}{3.391} + \frac{0.5}{1.299}} = 2.332$$

For mer detaljer vises det til den engelske utgaven av boka (kopi av de aktuelle sidene finner du på hjemmesiden til den norske utgaven).

Øving 2.13 Flash av hydrokarboner. En hydrokarbonstrøm med 70 mol-% propan og 30 mol-% pentan separeres i en flashtank. Temperaturen er 350 K og trykket er 15 bar. Bruk data fra oppgaven over og bestem dampfraksjonen samt propaninnholdet i væske og damp. (Svar. 0.556, 47.3%, 88.1%)

2.6 Oppsummering: Prosedyre for utledning av balanseligninger

Vi viser i Tabell 2.2 (side 60) en systematisk prosedyre for utledning av balanser. Et viktig trinn er å skaffe seg en oversikt over prosessen ved å tegne opp prosessens flytskjema. På flytskjemaet er strømmene linjer mens utstyret (enhetsoperasjonene) er bokser eller gis spesielle symboler (noen er vist i Kapittel 1.6). For å få oversikt bør man for hver strøm skrive på total mengde, sammensetning, temperatur og trykk. For gasser oppgis vanligvis sammensetningen på molbasis (eller ekvivalent på volumbasis for ideell gass). For væskeprosesser er også massebasis vanlig. I enkelte tilfeller der vannmengden varierer angis sammensetningen på vannfri (tørr, *dry*) basis, f.eks. er dette vanlig når man angir sammensetningen for luft. Merk at det er de nominelle verdiene (vanlig drift) for trykk og temperatur for strømmene som angis på flytskjemaet. Dette må ikke forveksles med mekaniske grenseverdier, f.eks. for max. trykk eller temperatur, som kan være påskrevet for enkelte utstyrsheter.

Når man først har systematisert opplysningene og tegnet flytskjema er den etterfølgende formuleringen av balanseligningene i utgangspunktet elementær bokføring, men det er viktig å arbeide systematisk, spesielt for større og mer kompliserte prosesser.

Når vi setter opp balansene for et problem velges ofte initialet en **basis** for en valgt strøm, f.eks. 1 kg eller 100 mol/s. Vi kan eventuelt senere **skalere** (opp eller ned) alle strømmene til den ønskede størrelsen. Masse, energi, volumer etc. (alle ekstensive variable) vil skaleres med samme faktor. Dette forutsetter at virkningsgradene for de ulike enhetene er konstant under skaleringen.

2.7 Løsbarhet og antall frihetsgrader

Betrakt en prosess der det inngår c stk. kjemiske komponenter. Noen kilder til ligninger og opplysninger (relasjoner mellom variablene) er:

1. **Massebalanser** (1 for hver komponent (c stk.) for hvert kontrollvolum).
2. **Energibalanse** (1 stk. for hvert kontrollvolum).
3. **Med kjemisk reaksjon: Støkiometriske sammenhenger** (som vi bruker i komponentbalansene).
4. **Prosess-spesifikasjoner** (f.eks. gitt fødesammensetning, gitte splittfraksjoner, gitt sammensetning av strømmer, likevektskonstanter, reaktortemperatur, produktrenhet, etc.).
5. **Fysikalske egenskaper og lover** (f.eks. ideell gasslov).
6. **Fysiske begrensninger og definisjoner** (f.eks. at molfraksjonene summerer til 1, og at strømmer må være positive).

Hvor mange ligninger kan vi sette opp? For massebalanser gjelder at:

- For en prosess med n enheter (blokker) kan vi formulere $n \cdot c$ uavhengige massebalanser for de c komponentene. Dette gjelder også for systemer med kjemisk reaksjon.

Vi kan videre sette opp

Tabell 2.2: Prosedyre for utledning av balanseligninger

- Tegn et forenklet flytskjema over prosessen med strømmer og blokker for de ulike enhetene.** (En skisse gir oversikt!)
- Velg basis.** Dette betyr at man spesifiserer mengden av en strøm, f.eks. kan en strøm være gitt. Et ”lurt” valg av basis kan forenkle beregningene, men der er ikke noe kritisk valg siden vi senere kan skalere prosessen (se punkt 10).
- Skriv inn strømdata og andre gitte opplysninger på flytskjemaet og gi symboler på ukjente variable.** Generelt er en strøm spesifisert ved at man gir mengden av de c komponentene, pluss ytterligere to opplysninger, f.eks. temperatur og trykk ($c+2$ uavhengige opplysninger):

$$\text{Strømdata} = \begin{bmatrix} \text{totalmengde} \\ \text{sammensetning } (c-1 \text{ stk.}) \\ \text{temperatur} \\ \text{trykk} \end{bmatrix}$$

Det er da enkelt å identifisere manglende data.

- Vi her har valgt å spesifisere total mengde og sammensetning, men vi kan alternativt gi mengdene for de c komponentene.
 - Ofte oppgis entalpi i stedet for temperatur fordi det generelt er en mer entydig spesifikasjon (se side 289).
 - Hvis vi kun er interessert i massebalansen trengs ofte ikke opplysninger om temperatur og trykk.
- Kvantifiser andre gitte opplysninger som ikke er inntegnet på flytskjemaet.** Dette kan være data for kjemiske reaksjoner og deres forløp (f.eks. omsetningsgrad, likevektkonstant eller hastighet) og data for separasjonsenheter.
 - Få alt på konsistente enheter.** For massebalansene betyr dette massebasis eller molbasis. For å regne om vil man typisk trenge tettheter og molvekter.
 - Ta en rask analyse på om problemet er løsbart.** Du bør ikke gå for langt her, men det kan være fornuftig å tenke litt på om og hvordan problemet skal løses (se side 69) før du setter i gang med å definere kontrollvolumer og skrive balanser.
 - Definér kontrollvolumer.** Typisk vil det være flere siden man vanligvis har ett rundt hver enhet (blokk).
 - Blandepunkter kombineres ofte med etterfølgende (”nedstrøms”) enhet.
 - Ofte brukes totalbalanser rundt hele prosessen (kontrollvolumet er rundt alle blokkene), som da erstatter balansene over en av enkeltenhetene.
 - Formulér balansene** for total masse, komponentmasser, energi, etc. over hvert enkelt kontrollvolum. Pass på at du ikke setter opp ligninger som er avhengige (dvs. som kan utledes fra andre ligninger og derved ikke inneholder noen ekstra informasjon); f.eks. er den totale massebalansen lik summen av alle komponentbalansene.
 - Løs ligningene med hensyn på de ukjente.** Man bør selvfølgelig først sjekke at ligningssystemet er løsbart, dvs. at antall **uavhengige** ligninger = antall ukjente (se side 59).
 - Eventuelt skalér løsningen til en annen ønsket mengde.** Dette gjøres ved å anvende samme skaleringsfaktor på alle ekstensive variable (mengder, varme etc.), og forutsetter at virkningsgradene for prosessen er uavhengig av skaling.

- 1 energibalanse for hver enhet (for å bestemme temperatur) (se Kapittel 4).
- 1 kraftbalanse/mekanisk energibalanse for hver enhet (for å bestemme trykk) (se Kapittel 9).

Man må passe seg for å ikke lure seg selv ved å ta med “ekstra” balanser som ikke inneholder ny informasjon (men de kan selvsagt brukes til å kontrollere beregningene):

- Balansen for total masse er summen av balansene for de c komponentene.
- “Totalbalansen” over hele prosessen (for en komponent eller total masse) er summen av de tilsvarende balansene for de n enhetene.

Eksempel 2.10 fortsettes. La oss gå tilbake til resirkulasjonseksemplet på side 53. Her har vi $c = 2$ komponenter (vann og kaliumsalt) og $n = 3$ enheter (blander, fordamper og krystallisator/filtrering) så vi kan formulere $n \cdot c = 6$ uavhengige massebalanser. Men merk at vi i eksemplet slo sammen blanderen og fordamperen til en enhet slik at vi kun trengte 4 balanser.

Har vi nok opplysninger til å finne en løsning? Dette er et viktig spørsmål som det ikke alltid er lett å besvare. Her skal vi beskrive to metoder; den matematiske “ligningstellings”-metoden og en “raskere” metode basert på fysisk innsikt for våre typer problemer.

2.7.1 Ligningstellings-metoden

I prinsippet kan man tenke seg å bestemme om problemet er løsbart ved først å skrive ned alle uavhengige ligninger og så subtrahere antall ukjente variable. Resultatet er antall frihetsgrader (“degrees of freedom”)

$$n_{DOF} = n_{ukjente} - n_{uavh.lign}$$

og vi har

1. Hvis $n_{DOF} = 0$ har vi ingen gjenværende frihetsgrader, dvs. vi har like mange ligninger som ukjente og problemet er i prinsippet løsbart.
2. Hvis $n_{DOF} > 0$ er det flere ukjente enn uavhengige relasjoner mellom dem. Vi trenger da n_{DOF} tilleggsopplysninger for å finne en entydig løsning på problemet, eller så er problemet underspesifisert og har uendelig mange løsninger.
3. Hvis $n_{DOF} < 0$ er det flere uavhengige ligninger enn ukjente, dvs. systemet er overspesifisert. Mest sannsynlig skyldes dette at ligningene ikke er uavhengige, dvs. at vi har tatt med samme informasjon to ganger (f.eks. vi har tatt med alle komponentbalansene pluss totalbalansen, mens totalbalansen jo er summen av komponentbalansene). Men det kan også hende at informasjonen eller kravene er inkonsistente slik at systemet ikke er løsbart.

Eksempel 2.9 (side 47) fortsettes. Det er tre komponenter (A , B og N) og ved å sette opp massebalanser for de fire enhetene (blandepunkt, reaktor, separator og splitter) fås 12 massebalanseligninger. I tillegg har vi 1 likevektsligning, 3 ligninger for de gitte splittfraksjonene i den ideelle separatoren og 3 ligninger for splitteren, dvs. totalt 19 ligninger. Med gitt fødestrøm er det 20 ukjente (mengden av A , B og N i de 6 strømmene, reaksjonsomfanget for den ene reaksjonen, samt splittfraksjonen). Vi har da at $n_{DOF} =$

$n_{ukjente} - n_{uavh.lign} = 20 - 19 = 1$, dvs. vi mangler 1 opplysning. Med en opplysning om tapet av A er da ligningssystemet i prinsippet løsbart (noe vi finner stemmer ved å løse ligningene).

Men i praksis er det ikke alltid så enkelt å bestemme antall frihetsgrader på denne måten. For det første kan metoden være noe tidkrevende. I tillegg er ganske lett å gjøre feil. For eksempel, kan det selv med $n_{DOF} = 0$ godt hende at vi har avhengige ligninger (med samme informasjon) slik at systemet likevel ikke er løsbart.

2.7.2 Forenklet “rask” fysisk analyse

Et alternativ er å foreta en rask analyse på om systemet er løsbart ved å bruke Tabell 2.3. Her brukes innsikt om de ulike prosessenhetene til å sjekke om det er gitt nok opplysninger.

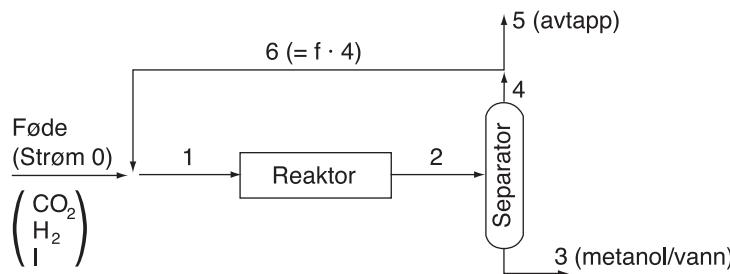
Eksempel 2.9 (side 47) fortsettes (rask analyse av frihetsgrader). Vi skal bestemme om problemet er løsbart ved å bruke metoden i Tabell 2.3. Vi kjenner fødestrømmen. For blandepunktet trenger vi ikke ytterligere opplysninger. I reaktoren skjer det én uavhengig reaksjon, og vi har gitt en likevektskonstant. I separatoren er det gitt tilstrekkelig opplysninger til å beregne hvordan alle komponentene splittes. For splitteren trenger vi én opplysning og vi har gitt mengde A som tapes i avtappet. Vi konkluderer fra denne raske analysen at problemet er løsbart.

Eksempel 2.13 Metanolprosess med resirkulasjon og avtapping (purge). Metanol dannes i en gassfasereaktor fra en føde med CO_2 og hydrogen etter reaksjonen



Den “friske” føden består av en støkometrisk blanding av CO_2 og hydrogen samt 5 mol% inerter. Produktstrømmen fra reaktoren avkjøles slik at all metanol og vann kondenseres ut og fjernes i en separator. Den resterende gassdelen resirkuleres til reaktoren med unntak av en liten purge-strøm (avtapping) som er nødvendig for å unngå at inerter bygger seg opp. Mengden purge justeres slik at den kombinerte føden til reaktoren har 20 mol% inerter. Omsetningsgraden i reaktoren (for hver passering) er 60%. Beregn nødvendig mengde frisk føde når ønsket produksjonsmengde av ren metanol er 2500 t/d (tonn pr. døgn).

NB. Betingelsene i denne prosessen er ulike de man finner f.eks. i Statoils anlegg på Tjeldbergodden.



Figur 2.13: Flytskjema for metanolprosess

Analys av problemet. Flytskjema er vist i Figur 2.13. Har vi nok opplysninger? La oss foreta en rask analyse ved bruk av Tabell 2.3:

For føden (strøm 0) er sammensetningen kjent (siden det er gitt at det er støkometrisk sammensetning og gitt at det er 5% inerter). Fødemengden er ikke gitt, men i stedet er produksjonsmengden av metanol gitt. For blandepunktet trenger vi ingen flere opplysninger (massebalanser gir alt). I reaktoren skjer det 1 (uavhengig) reaksjon, så vi trenger 1 opplysning for å beregne reaksjonsomfanget av denne (og vi har oppgitt omsetningsgraden). For separatoren må vi kunne bestemme splitten av hver komponent (dette er OK siden det er gitt at splitten er "perfekt"). For avtappet (purge) som er en splitting av strømmen må vi ha en opplysning om splittfraksjonen (denne er ikke oppgitt). Vi mangler altså splittfraksjonen, men i stedet har vi gitt en opplysning om at føden til reaktoren inneholder 20% inerter. Vi konkluderer derfor med at problemet er løsbart.

I prinsippet er alt vi nå trenger å gjøre å sette opp massebalansene for de 5 komponentene (CO_2 , H_2 , CH_3OH , H_2 og inert) for de 4 blokkene (mixer, reaktor, separator og avtapp) og løse ut de ukjente variablene. Men dette gir 20 ligninger, og selv om noen av dem forsvinner siden ammoniakk og vann ikke resirkuleres, så er det likevel det ikke trivelt å løse dem med mindre man bruker datamaskin. "Trikset" ved håndberegringer er å starte med en "lur" basis, dvs. å starte på et sted i prosessen hvor vi har mange opplysninger. Siden det viser seg at vi relativt enkelt kan bestemme sammensetningen av føden til reaktoren (strøm 1) blir løsningen av problemet sannsynligvis enklest ved at man begynner her, dvs. vi velger som basis $n_{1,tot} = 100$ [mol] (kunne godt valgt [mol/s]).

Løsning. Siden det kun er én reaksjon vil forholdet mellom CO_2 og H_2 holde seg støkometrisk i alle strømmene, dvs. i alle strømmer gjelder

$$n_{H_2} = 3n_{CO_2}$$

Siden strøm 1 inneholder 20% inert får vi derfor for strøm 1:

$$n_{CO_2,1} = 20, n_{H_2,1} = 60, n_{I,1} = 20 \quad [mol]$$

Omsetningsgraden i reaktoren er $X_A = 0.6$ (hvor A er CO_2 eller H_2). Definisjonen av omsetningsgrad er

$$X_A = \frac{\text{mol A reagert}}{\text{mol A tilført}} = \frac{n_{A,2} - n_{A,1}}{n_{A,1}}$$

eller

$$n_{A,2} = n_{A,1}(1 - X_A)$$

som er massebalansen for en vilkårlig reaktant A over reaktoren. Massebalanser for CO_2 og H_2 over reaktorene gir da

$$n_{CO_2,2} = 20 - 20 \cdot 0.6 = 8 \text{ mol}$$

$$n_{H_2,2} = 60 - 60 \cdot 0.6 = 24 \text{ mol}$$

Tilsvarende blir massebalansene for CH_3OH og H_2O over reaktoren ved bruk av støkometriien:

$$n_{CH_3OH,2} = n_{H_2O,2} = 20 \cdot 0.6 = 12 \text{ mol}$$

Massebalansen for inert blir:

$$n_{I,2} = n_{I,1} = 20 \text{ mol}$$

Vannet og metanolen fjernes ved kondensering som produkt (strøm 3) og de resterende lette komponentene utgjør strøm 4. Massebalanser gir:

$$n_{CO_2,4} = 8, n_{H_2,4} = 24, n_{I,4} = 20, n_{tot,4} = 52 \quad [mol]$$

Av strøm 4 resirkuleres en fraksjon f som da utgjør strøm 6. Massebalanser for strømsplitten gir:

$$n_{CO_2,6} = 8f, n_{H_2,6} = 24f, n_{I,6} = 20f, n_{tot,6} = 52f$$

Vi kan nå sette opp tre massebalanser rundt blandepunktet (siden vi har tre komponenter her; CO_2 , H_2 og I). Imidlertid har vi allerede "brukt opp" en balanse siden vi antok at H_2 og CO_2 har samme støkiometriske forhold ved beregning av strøm 1. Vi har derfor kun to uavhengige massebalanser som vi velger å sette opp som totalbalanse og inertbalanse for blandepunktet (andre valg kan gjøres):

$$\text{Totalbalanse: } n_0 + 52f = 100$$

$$\text{Inertbalanse: } 0.05n_0 + 20f = 20$$

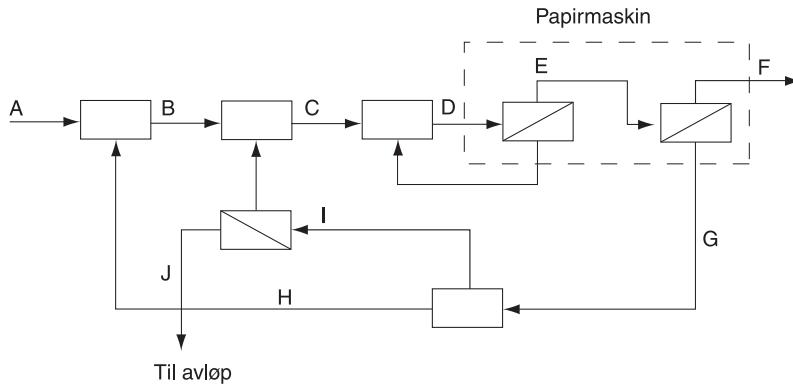
som ved løsning gir resirkulasjonsfraksjonen $f = 0.862$ og mengde frisk føde $n_0 = 55.17$ mol. (Kommentar. Hvis vi ikke hadde hatt støkiometrisk føde ville vi ha måttet innføre en parameter for sammensetningen i strøm 1 og vi ville ha endt opp med tre balanseligninger med tre ukjente).

Massebalansene med 100 mol i strøm 1 som basis er oppsummert i tabellen under (alle tall i mol):

	Føde	Strøm 1	Strøm 2	Strøm 3	Strøm 4	Strøm 5	Strøm 6
CO_2	13.10	20	8	0	8	1.10	6.90
H_2	39.31	60	24	0	24	3.31	20.69
CH_3OH	0	0	12	12	0	0	0
H_2O	0	0	12	12	0	0	0
I	2.76	20	20	0	20	2.76	17.24
Sum	55.17	100	76	24	52	7.17	44.83

For å beregne den virkelige mengden frisk føde må vi skalere tallene. Molvekten for metanol er $32 \cdot 10^{-3}$ kg/mol og vi finner da at 2500 t/d metanol tilsvarer 904 mol/s, dvs. en skaleringsfaktor på $904/12 = 75.33$ (mol/s)/mol. Virkelig mengde frisk føde er da $55.17 \text{ mol} \cdot 75.33 \text{ s}^{-1} = 4156 \text{ mol/s}$.

Øving 2.14 Papirmaskin med resirkulasjon av fiber. En forenklet skisse av en papirmaskins massesystem er vist i Figur 2.14. Her betyr en blokk uten symbol at det skjer en enkel blanding eller splitting av strømmer, mens en blokk med en strek betyr at det skjer en separasjon mellom vann og fiber ved en eller annen form for siling. I et slikt anlegg brukes mye vann og det er viktig med resirkulasjon for å unngå tap av fiber til avløp (strøm J).



Figur 2.14: Massestrømmer rundt papirmaskin

en enkel blanding eller splitting av strømmer, mens en blokk med en strek betyr at det skjer en separasjon mellom vann og fiber ved en eller annen form for siling. I et slikt anlegg brukes mye vann og det er viktig med resirkulasjon for å unngå tap av fiber til avløp (strøm J).

Anta at hver strøm har to "komponenter", vann og fiber, slik at det i hver strøm kun er to variable, væskestrøm (kg totalt/s) og fiberfraksjon c_i [kg fiber / kg totalt]. Anta stasjonære forhold.

(a) Formuler alle massebalansene.

(b) Hvor mange uavhengige opplysninger ($n_{DOF} = n_{ukjente} - n_{uavh.lign}$) trenges for å finne verdiene til alle variablene?

(c) Beregn alle strømmengder [kg/s] og fiberfraksjoner [kg/kg] når vi har følgende 9 opplysninger: $A = 100, c_A = 0.1, F = 49, c_F = 0.2, H = 200, c_H = 0.015, L = 20, K = 5000, c_K = 0.002$ (merk at pga. resirkulasjon er de største strømmene ca. 50 ganger større en fødestrømmen).

(d) Beregn retensjonen for fiber i den korte sirkulasjonen ($R_K = c_E E / c_D D$), i den lange sirkulasjonen ($R_L = c_F F / c_C C$), vireretensjonen ($R_V = c_F F / c_D D$), samt systemretensjonen ($R = c_F F / c_A A$).

Retensjon = andel av tilført komponent i en strøm som går til viderebearbeiding (produkt)

Svar. (b) *Ligningstellingsmetoden:* Det er 24 ukjente (12 strømmer), 14 massebalanseligninger (2 hver for de 7 enhetene (mixer/separator/splitter), og for splitteren vet vi at $c_H = c_I$ (1 ligning), dvs. totalt 15 ligninger. Vi mangler da $24-15=9$ opplysninger. Dette stemmer med en rask analyse som gir at vi trenger totalt 9 opplysninger; 2 for føden, 2 hver for de 3 separatorene og 1 for splitteren. (d) $R_V = 0.41$, andelen tilført fiber som går til avløp (tap) er $1 - R = 0.02$.)

Eksempel 2.14 Reaktor med resirkulasjon (og en liten advarsel). I 1. utgave av denne boka ble det som introduksjonseksempel gitt en oppgave som det viser seg er underspesifisert, dvs. vi mangler opplysninger. Som vi skal se er det 11 ligninger, men kun 10 av disse viser seg å være uavhengige, så vi har $n_{DOF} = n_{ukjente} - n_{uavh.lign} = 11 - 10 = 1$, Dette er ikke alltid så enkelt å oppdage (det var ingen studenter som rapporterte noe mistenklig til meg), så denne oppgaven tjener som en liten advarsel.

Vi betrakter den kontinuerlige prosessen i Figur 2.9 (side 47). Vi har gitt følgende opplysninger: Frisk føde (strøm 1) er 101 mol/s av komponent A. Reaktorføden (strøm 2) er summen av føden (strøm 1) og resirkulasjonen (strøm 4). I reaktoren omsettes komponent A til komponent B ved reaksjonen $A \rightarrow 2B$. Reaktorproduktet (strøm 3) sendes til en separator og splittes i et "lett" produkt (strøm 5) med 1 % A og 99 % B, og en "tung" strøm (strøm 4) med 90 % A og 10 % B som resirkuleres til reaktoren. Mengde av reaktant A (uomsatt) i produktet er 2 mol/s. Det antas stasjonære forhold.

Oppgave (som gitt i 1. utgave): Sett opp ligningene, analysér ligningene, og vis at løsningen gitt i flytskjemaet i Figur 2.9 er riktig.

Løsning. Massebalansene for komponent A og B over blandepunkt, reaktor og separator gir

$$\begin{aligned} n_{A,2} &= n_{A,1} + n_{A,4} & [\text{mol A/s}] \\ n_{B,2} &= n_{B,1} + n_{B,4} & [\text{mol B/s}] \\ n_{A,3} &= n_{A,2} - \xi & [\text{mol A/s}] \\ n_{B,3} &= n_{B,2} + 2\xi & [\text{mol B/s}] \\ n_{A,4} + n_{A,5} &= n_{A,3} & [\text{mol A/s}] \\ n_{B,4} + n_{B,5} &= n_{B,3} & [\text{mol B/s}] \end{aligned}$$

Dette er 6 ligninger med 11 ukjente (mengde av A og B i de 5 strømmene samt reaksjonsomfanget ξ). Men vi har gitt 5 andre uavhengige opplysninger. 4 stk. for føden,

$$n_{A,1} = 101 \text{ mol A/s}, \quad n_{B,1} = 0$$

$$\frac{n_{A,5}}{n_{A,5} + n_{B,5}} = 0.01, \quad \frac{n_{A,4}}{n_{A,4} + n_{B,4}} = 0.90$$

samt 1 stk. for produktet,

$$n_{A,5} = 2 \text{ mol A/s}$$

Vi har da 11 ukjente og 11 uavhengige ligninger/opplysninger, dvs. problemet er tilsynelatende løsbart. Innsetting viser da også løsningen gitt i flytskjemaet i Figur 2.9 er riktig (med $\xi = 99$).

Men det er et "lite" problem: Ligningssystemet har uendelig mange løsninger. Dette kan man for eksempel finne ut ved å prøve å løse ligningene. Etter litt regning vil man da ende opp en ligning av typen $n_{A,4} = n_{A,4}$ eller "0 = 0" (som naturligvis er riktig, men som har uendelig mange løsninger). Det viser seg at man fritt kan velge størrelsen av resirkulasjonsstrømmen (strøm 4), og likevel få en løsning. For eksempel gir $n_{A,4} = n_{B,4} = 0$ en løsning der strøm 2 er lik strøm 1 (føden) og strøm 3 er lik strøm 5 (produktet).

Hvis du kan litt lineær algebra, så finner du at de 6 massebalansene og de 5 spesifikasjonene i dette tilfellet gir et sett med lineære ligninger som kan skrives på formen

$$Ax = b$$

der vektoren x inneholder de 11 ukjente og A er en 11×11 matrise (se Matlab-kode under). Det lineære ligningssystemet har løsningen $x = A^{-1}b$, men det viser seg i dette tilfellet at matrisen er A er singulær, dvs. de 11 ligningene er ikke uavhengige. Dette bekreftes av rangen av matrisen A er 10:

```
% Matlab
% x = [nA1, nB1, nA2, nB2, nA3, nB3, nA4, nB4, nA5, nB5, xi]
A = [ -1 0 1 0 0 0 -1 0 0 0 0 ;
      0 1 0 1 0 0 0 -1 0 0 0 ;
      0 0 -1 0 1 0 0 0 0 0 1 ;
      0 0 0 -1 0 1 0 0 0 0 -2 ;
      0 0 0 0 -1 0 1 0 1 0 0 ;
      0 0 0 0 0 -1 0 1 0 1 0 ;
      1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ;
      0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ;
      0 0 0 0 0 0 0 0 0.99 -0.01 0 ;
      0 0 0 0 0 0 0.1 -0.9 0 0 0 ;
      0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 ];
b = [0 0 0 0 0 0 101 0 0 0 2];
x = inv(A)*b
% Matlab svarer: Warning: Matrix is singular to working precision.
rank(A)
% Matlab svarer: ans = 10
% La oss sjekke at løsningen gitt i Figuren stemmer
x0 = [101 0 1001 100 902 298 900 100 2 198 99];
A*x0 - b
% Matlab svarer: ans = 0-vektor (så det stemmer, men det er også ikke den eneste løsningen)
```

Det er ikke umiddelbart opplagt hva som er galt, for det synes som om opplysningene er uavhengige, men det er også ikke riktig. Problemets viser seg å være følgende: Vi har spesifisert $n_{A,5} = 2 \text{ mol A/s}$. Siden føden er 101 mol A/s, følger det at det omsettes 99 mol A/s, og støkometriene gir at det dannes 198 mol B/s. Siden det kun er én utstrøm må dette ende opp i produktet (strøm 5). Fraksjonen A i produktet er dermed $2/(2 + 198) = 0.01$. Dette er også gitt som en tilsynelatende uavhengig opplysning ("produkt med 1% A"), men det er den også ikke. Hvis vi for eksempel endrer spesifikasjonen om mengde A i produktet fra 2 mol/s til 3 mol/s, så får vi to motstridende opplysninger, og problemet har ingen løsning. Konklusjonen er også: Fordi det kun er én produktstrøm kan vi ikke samtidig angi både fraksjon og mengde A i produktet.

For å få et løsbart problem trenger vi en annen opplysning, og litt tankevirksomhet gir at vi trenger en opplysning som bestemmer størrelsen av resirkulasjonen. I stedet for opplysningen $n_{A,5} = 2$ kan vi for eksempel

- Gi størrelsen av strøm 4.
- Gi omsetningen av A per passering av reaktoren.
- Gi likevektskonstanten for reaktoren (ligningssystemet er da ikke lineært).

Øving 2.15 Løs eksemplet over for tilfellet der det er gitt at resirkulasjonsstrømmen (strøm 4) er 2000 mol/s. Sjekk svaret ved bruke $x=inv(A)*b$ i Matlab – merk at siste rad i A må endres til

$$0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]$$

og at b må endres til

$$b = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 101 \ 0 \ 0 \ 0 \ 2000]',$$

Øving 2.16 Løs eksemplet over for tilfellet der det er gitt at omsetningsgraden av A per passering er 5% (dvs. reaksjonsomfanget $\xi = 0.05n_{A,2}$). Hva er resirkulasjonen? (Svar. 2087.8 mol/s).

Øving 2.17 Løs eksemplet over for tilfellet med gitt likevektskonstant i utløpet av reaktoren, $K_x = x_B^2/x_A = 0.1$. Merk at det resulterende ligningssystemet ikke er lineært i dette tilfellet.

Øving 2.18 Reaktoren med resirkulasjon i Eksempel 2.9 kan beskrives ved et sett lineære ligninger $Ax = b$. Bruk Matlab å finne løsningen $x = A^{-1}b$, og sjekk at det stemmer med det vi har funnet tidligere.

2.8 Simulering kontra design

Ved løsning av et problem kan vi grovt skille mellom to tilfeller:

1. **Analyse og simulering.** Ved *analyse* er prosessen og dets apparatur gitt (ligningene er gitt) og vi skal finne sammenhengen mellom de ulike variable. De eksemplene vi har sett på så langt faller under betegnelsen analyse. Et spesialtilfelle av analyse er *simulering* der oppgaven er å beregne hva som skjer med utstrømmene gitt endringer i innstrømmene.
2. **Design.** Ved design (prosessutforming) er fødestrømmer og utstrømmer gitt og vi skal finne en prosess der dette kan skje på en mest mulig lønnsom måte. Ved design gjør vi både strukturelle og parametriske valg:
 - (a) Vi må først bestemme strukturen på flytskjemaet (hvilke enheter skal vi ha og hvordan skal de forbindes?), dvs. ligningene er ikke gitt på dette tidspunkt. Systematisk metoder for bestemmelse av strukturen kalles ofte *prosess-syntese*.
 - (b) Med et fastlagt flytskjema (struktur) er ligningene gitt og vi må bestemme parametrene, dvs. dimensjonere hver enhet, f.eks. volumet av en tank eller arealet av en varmeveksler. Dette kalles ofte *(apparatur)design*.

De endelige ligningene blir de samme i tilfellene simulering og design – forskjellen går på hvilke variable som er ukjente.

2.9 Oppsummering

Ved anvendelsen av balanseprinsippet må man:

1. **Definere kontrollvolum (systemets grenseflate)** Dette er ikke så trivelt som man kanskje skulle tro, og valg av det “rette” kontrollvolum kan ofte forenkle de videre beregninger.
2. **Definere tidsperioden man betrakter** Dette er vanligvis ikke så vanskelig:
 - For en **satsvis prosess** er ofte tidsperioden fra påfylling av reaktant (ved initialtiden t_0) til uttapping av produkt (ved slutt(*final*)-tiden), dvs. $\Delta t = t_f - t_0$.
 - For en **kontinuerlig prosess** setter vi vanligvis opp balansene pr. tidsenhet.
3. **Anvende balanseprinsippet for størrelsen B.** Det er ofte ikke opplagt hvilken størrelse(r) det er mest hensiktsmessig å formulere balansen for. Generelt kan man for et gitt kontrollvolum kunne sette opp følgende balanser:
 - 1 stk. *total* massebalanse
 - $c - 1$ stk. komponentbalanser der c er antall komponenter.
Merk: Summen av c stk. komponentbalanser blir den totale massebalansen
 - 1 stk. energibalanse (brukes hvis vi ønsker å beregne temperatur eller varmeoverføring eller arbeid)
 - 1 stk. impulsbalanse eller mekanisk energibalanse (brukes hvis vi ønsker å se på sammenhengen mellom strømmengder og trykk).

Tabell 2.3: Rask analyse av om et problem er løsbart

I tillegg til ligningene for masse- og energibalanser for hver prosessenhet trenger man følgende informasjon for å kunne beregne alle strømmer for et gitt problem:

- **Fødestrømmer:** Må kjenne “alt” – dvs. mengder av alle komponenter og eventuelt temperatur og fasesammensetning.
- **Blandere (mixer):** Trenger ikke mer data (masse- og energibalanser gir alt).
- **Reaktorer:** Trenger informasjon for å kunne beregne hvor langt hver enkelt *uavhengige* reaksjon har gått, f.eks. fra en gitt omsetningsgrad, reaksjonsomfang eller likevektskonstant for hver uavhengige reaksjon. (se side 81 for bestemmelse av antall uavhengige reaksjoner).
- **Splitter** med to utstrømmer med lik sammensetning som føden: Trenger én opplysning (splittfaktoren f).
- **Separator** (destillasjon, flash, krystallisjon, etc.) med to utstrømmer som med ulik sammensetning: Trenger n_c opplysninger der n_c er antall komponenter. Hvis vi f.eks. har en separator med innstrøm 0 og utstrømmer 1 og 2, er det tilstrekkelig å kjenne splittfraksjonen f_i for hver komponent. Vi har da

$$n_{i,1} = f_i n_{i,0}; \quad n_{i,2} = (1 - f_i) n_{i,0}$$

der mengden i strøm 2 følger av massebalansen.

- **Varmeveksler:** Trenger én opplysning for å bestemme overført varmemengde.
- **Kompressor/turbin/pumpe:** Trenger én opplysning for å bestemme tilført/utført arbeid (hvis man skal beregne eller har gitt trykk trenger man også en opplysning om virkningsgraden).

En **rask analyse** er da:

Hvis man mangler en eller flere av disse opplysningene så må de erstattes med tilsvarende antall andre uavhengige opplysninger (f.eks. kan sammensetningen av en produktstrøm være gitt i stedet for sammensetningen av en fødestrøm eller i stedet for en omsetningsgrad).

Trykk: I tillegg til det som er listet ovenfor må man ha informasjon om trykket i alle enhetene (der det er nødvendig for beregningene).

Merk. Hvis man skal regne dynamisk må man, i tillegg til de opplysningene som er nevnt i Tabell 2.3, kjenne alle mengdene lagret i systemet (beholdningene) ved et gitt starttidspunkt (initialtilstandene) – for stasjonære beregninger trengs ikke dette siden alle beholdningene antas konstante.

Kapittel 3

Massebalansen med reaksjon

I dette kapitlet formulerer vi stasjonære komponentbalanser for systemer med kjemisk reaksjon. Vi trenger da en opplysning om reaksjonsomfanget til hver uavhengige kjemiske reaksjon og vi diskuterer her alternative måter dette kan uttrykkes på.

3.1 Innledning

For å beskrive en kjemisk reaktor trenger vi, i tillegg til masse- og energibalansen, én opplysning om hvor mye som er omsatt i hver uavhengig kjemisk reaksjon. Opplysningen kan være på formen:

1. Omsetningsgrad eller reaksjonsomfang (overordnet beskrivelse)
2. Antagelse om kjemisk likevekt (termodynamisk beskrivelse)
3. Kinetiske data og størrelse og type av reaktor (detaljert beskrivelse; se Kapittel 10)

I dette kapitlet konsentrerer vi oss om den overordnede beskrivelsen, men helt til slutt vil se på et eksempel der vi antar kjemisk likevekt og bruker likevektskonstanten.

3.2 Komponentbalansen

La oss først minne om den generelle balanseligningen (2.1):

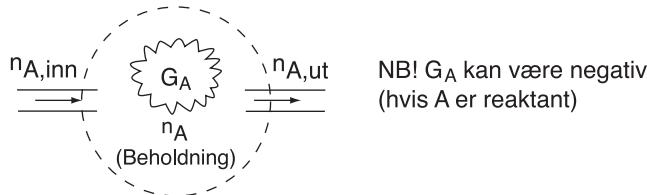
$$\text{Endring beholdning} = \text{Inn} - \text{Ut} + \text{Dannet} - \text{Tapt}$$

Vi ser her på molbalanser og slår sammen leddene “Dannet - Tapt” til leddet “Netto” dannet (generert) ved kjemisk reaksjon”. Merk at dette leddet kan være negativt hvis komponenten fjernes i reaksjonen. Massebalansen for komponent A kan da skrives (over en tidsperiode eller pr. tidsenhet):

$$\boxed{\text{Endring A} = \text{Inn A} - \text{Ut A} + \text{Netto dannet A ved reaksjon}}$$

Vanligvis skriver vi komponentbalansene på molbasis. Vi lar n_A [mol A] representere beholdningen av komponent A og definerer

$$G_A = \text{Mengde A dannet (generert) ved reaksjon} \quad [\text{mol A}]$$



Figur 3.1: Komponentbalanse med kjemisk reaksjon

Massebalansen på molbasis kan da skrives (satsvis prosess)

$$\Delta n_A = n_{A,\text{inn}} - n_{A,\text{ut}} + G_A \quad [\text{mol A}] \quad (3.1)$$

eller pr. tidsenhet (kontinuerlig prosess)

$$\frac{dn_A}{dt} = \dot{n}_{A,\text{inn}} - \dot{n}_{A,\text{ut}} + \dot{G}_A \quad [\text{mol A/s}] \quad (3.2)$$

(for å forenkle notasjonen vil vi vanligvis sløyfe prikkene).

3.3 Stasjonær komponentbalanse

I resten av dette kapitlet antar vi at det ikke skjer noen akkumulering (dvs. $\Delta n_A = 0$ eller $dn_A/dt = 0$), slik at masse(mol)balansen (3.1) og (3.2) for en vilkårlig komponent A kan skrives

$$n_{A,\text{ut}} = n_{A,\text{inn}} + G_A \quad [\text{mol A; mol A/s}] \quad (3.3)$$

Det er standard notasjon i reaksjonsteknikken å bruke symbolet $n_{A,0} = n_{A,\text{inn}}$ for innstrømmen og $n_A = n_{A,\text{ut}}$ for utstrømmen, og vi bruker dette her. Den stasjonære komponentbalansen kan da skrives

$$n_A = n_{A,0} + G_A \quad [\text{mol A; mol A/s}] \quad (3.4)$$

der altså

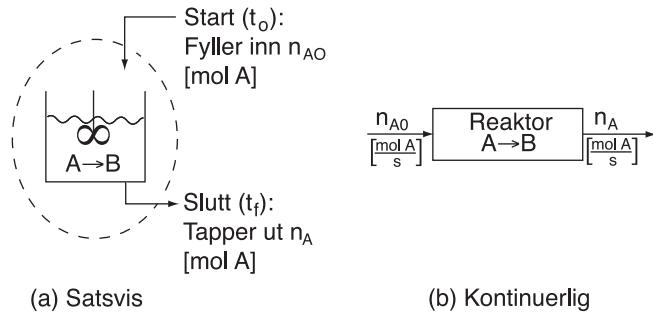
$$n_A = \text{Mengde komponent A i utstrøm (reaktorprodukt)} \quad [\text{mol A; mol A/s}]$$

(dvs. n_A er *ikke* beholdningen som tidligere; beholdningen er jo her konstant og derfor uten interesse), og

$$n_{A,0} = \text{Mengde komponent A i innstrøm (reaktorføde)} \quad [\text{mol A; mol A/s}]$$

(dvs. $n_{A,0}$ er *ikke* beholdningen i initialtilstanden som tidligere).

Vi kan bruke balanseligningen (3.4) på to tilfeller - en satsvis reaktor og en kontinuerlig reaktor.



Figur 3.2: Tilfeller der balansen (3.4) gjelder

- Satsvis reaktor.** Ved start fyller vi på mengden $n_{A,0}$ [mol A]. (I tillegg kan det være andre komponenter) Vi lar så reaksjonen forløpe og tapper til slutt ut reaktorproduktet som har mengden n_A [mol A]. Vi antar at reaktoren er tom både før påfylling av reaktant og etter avtapping av produkt slik at det er ingen akkumulering over hele tidsperioden. Massebalansen for komponent A over reaktoren fra slutt til start av satsen er da som gitt i (3.4) med enhet [mol A].
- Kontinuerlig reaktor uten akkumulering (stasjonær reaktor).** Vi ser på en reaktor hvor det er en kontinuerlig føde med mengden $n_{A,0}$ [mol A / s] (vi kutter ut prikknotasjonen). I reaktoren skjer det kjemiske reaksjoner slik at vi i produktstrømmen har mengden n_A [mol A/s]. Vi har ingen akkumulering, dvs. på ethvert tidspunkt er mengden av A i reaktoren konstant. Massebalansen for komponent A over reaktoren (ved et vilkårlig tidspunkt) er da som gitt i (3.4) [mol A/s].

3.4 Omsetningsgrad og reaksjonsomfang

I molbalansen for komponent A inngår et ledd G_A for det som dannes ved kjemisk reaksjon. Vi ser her på en overordnet beskrivelse av reaksjonene for å beregne G_A ved å innføre de beslektede begrepene

- Omsetningsgrad (*conversion*) X (for en komponent); brukes mest for å gi opplysninger.
- Reaksjonsomfang (*extent of reaction*) ξ (for en reaksjon); anbefales benyttet som intern variabel ved beregninger.

For å definere disse trenger vi først å definere støkiometrisk koeffisient.

Støkiometrisk koeffisient ν (gresk bokstav ny) – fremkommer ved å skrive reaksjonen på formen

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

F.eks. for reaksjonen $2H_2O = 2H_2 + O_2$ er $\nu_{H_2O} = -2$, $\nu_{H_2} = 2$ og $\nu_{O_2} = 1$.
Merk at den støkiometriske koeffisienten er negativ for reaktanter.

Reaksjonsomfanget ξ_j (*extent of reaction*) (gresk bokstavksi) er en ekstensiv størrelse som sier hvor langt en gitt reaksjon j har gått:

$$\boxed{\xi_j = \frac{\text{mol komponent dannet ved reaksjon } j}{\text{støkiometrisk koeffisient for komponenten ved reaksjon } j}} \quad (3.5)$$

Merk at siden vi deler på støkiometrisk koeffisient, får samme verdi på reaksjonsomfanget uavhengig av hvilken av komponentene i reaksjonen man betrakter. For tilfellet med 1 reaksjon har vi da for en vilkårlig komponent A

$$\xi = \frac{n_A - n_{A,0}}{\nu_A} \quad (3.6)$$

eller

$$n_A = n_{A,0} + \underbrace{\nu_A \xi}_{G_A} \quad [\text{mol A; mol A/s}]$$

For flere reaksjoner hver med reaksjonsomfang ξ_j [mol] får tilsvarende at mengden reaktorprodukt er

$$\boxed{n_A = n_{A,0} + \sum_j \nu_{A,j} \xi_j} \quad [\text{mol A; mol A/s}] \quad (3.7)$$

der $\nu_{A,j}$ støkiometrisk koeffisient for komponent A i reaksjon j .

NB. Massebalansen på formen (3.7) med reaksjonsomfanget som “intern variabel” anbefales brukt ved beregninger.

Eksempel 3.1 En reaktor tilføres 4 mol av A og 2.5 mol av B. Dette omdannes til ønsket produkt D og uønsket biprodukt U etter følgende reaksjoner



3 mol A omsettes til D og 0.2 mol A omsettes til U. Reaksjonsomfanget for de to reaksjonene er da

$$\xi_1 = \frac{-3 \text{ mol}}{-2} = 1.5 \text{ mol}, \quad \xi_2 = \frac{-0.2 \text{ mol}}{-1} = 0.2 \text{ mol}$$

Massebalansen (3.7) gir da for komponent A:

$$n_A = n_{A,0} + \underbrace{(-2)\xi_1 + (-1)\xi_2}_{G_A} = 4 \text{ mol} - 3 \text{ mol} + -0.2 \text{ mol} = 0.8 \text{ mol}$$

Tilsvarende gir massebalansen for de andre komponentene

$$n_B = n_{B,0} + (-1)\xi_1 = 2.5 \text{ mol} - 1.5 \text{ mol} = 1.0 \text{ mol}$$

$$n_D = n_{D,0} + (+1)\xi_1 = 0 \text{ mol} + 1.5 \text{ mol} = 1.5 \text{ mol}$$

$$n_U = n_{U,0} + (+1)\xi_2 = 0 \text{ mol} + 0.2 \text{ mol} = 0.2 \text{ mol}$$

Omsetningsgraden er fraksjonen av en gitt reaktant som omsettes (her definert for reaktant A):

$$X_A = \frac{\text{mol reaktant A omsatt ved reaksjoner}}{\text{mol reaktant A tilført systemet}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} \quad (3.8)$$

som gir komponentmassebalansen:

$$n_A = n_{A,0} - \underbrace{n_{A,0} X_A}_{G_A} = n_{A,0} (1 - X_A) \quad [\text{mol A}; \text{mol A/s}] \quad (3.9)$$

Merk at omsetningsgraden er dimensjonsløs og alltid ligger mellom 0 og 1.

En sammenligning av (3.9) og (3.7) gir

$$G_A = \sum_j \nu_{A,j} \xi_j = -n_{A,0} X_A \quad [\text{mol A}; \text{mol A/s}] \quad (3.10)$$

som gir sammenhengen mellom reaksjonsomfang og omsetningsgrad. For eksempel for tilfellet med én reaksjon får

$$\xi = \frac{n_{A,0} X_A}{(-\nu_A)} \quad (3.11)$$

For en gitt reaksjon vil omsetningsgraden være ulik for ulike reaktanter, og hvis ikke annet er angitt, er omsetningsgraden definert for den begrensende reaktanten:

Begrensende reaktant (eller nøkkelreaktant) er den reaktanten som begrenser den maksimale verdien av reaksjonsomfanget ξ for en gitt (ønsket) reaksjon. Hvis $n_{i,0}$ er fødemengden for komponent i , så tilsvarer det et mulig reaksjonsomfang $\frac{n_{i,0}}{|\nu_i|}$. Det maksimale reaksjonsomfang er den minste av disse verdiene, dvs.

$$\xi_{\max} = \min_{i=\text{reaktant}} \left\{ \frac{n_{i,0}}{|\nu_i|} \right\} = \frac{n_{LR,0}}{|\nu_{LR}|} \quad (3.12)$$

og begrensende reaktant (*limiting reactant, LR*) er den komponenten $i = LR$ som gir den minste verdien.

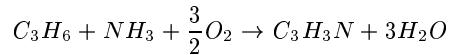
Omsetningsgraden (for en gitt komponent) er i (3.8) definert som summen omsatt i alle reaksjoner der komponenten inngår, men enkelte ganger snakker man om omsetningsgraden $X_{A,j}$ for en komponent i en gitt reaksjon j . Denne kan fra (3.11) defineres som $X_{A,j} = -\nu_{A,j} \xi_j / n_{A,0}$.

Eksempel 3.1, fortsettelse. Vi skal beregne omsetningsgradene. Omsetningsgrad av reaktant A ved de to reaksjonene er

$$X_A = \frac{3\text{mol} + 0.2\text{mol}}{4\text{mol}} = 0.8$$

Omsetningsgraden av reaktant A ved reaksjon 1 alene (der A er begrensende reaktant) er $X_{A,1} = \frac{3\text{mol}}{4\text{mol}} = 0.75$. Omsetningsgraden av reaktant B (som kun inngår i reaksjon 1) er $X_B = 1.5 \text{ mol} / 2.5 \text{ mol} = 0.60$.

Eksempel 3.2 Reaktor for produksjon av acrylonitril. *Acrylonitril fremstilles fra propylen, ammoniakk og oksygen etter følgende reaksjonsligning*



Føden inneholder 10 mol% propylen, 12% ammoniakk og 78% luft. Omsetningsgraden for den begrensende reaktant er 30%. Beregn reaksjonsomfanget og produktsammensetningen.

Løsning. *De støkometriske koeffisientene for reaksjonen er*

$$\nu_{C_3H_6} = -1, \nu_{NH_3} = -1, \nu_{O_2} = -1.5, \nu_{C_3H_3N} = 1, \nu_{H_2O} = 3$$

Som basis velger vi $n_0 = 100$ mol føde. Vi antar at sammensetningen av luft er 79 mol% N_2 og 21% O_2 . Føden til reaktoren av reaktanter er da [mol]

$$\begin{aligned} n_{C_3H_6,0} &= 10 \\ n_{NH_3,0} &= 12 \\ n_{O_2,0} &= 0.21 \cdot 78 = 16.4 \end{aligned}$$

For å finne begrensende reaktant deler vi fødemengden på tallverdien av den støkometriske koeffisienten. Vi får

$$\frac{n_{C_3H_6,0}}{|\nu_{C_3H_6}|} = 10 \text{ mol}, \quad \frac{n_{NH_3,0}}{|\nu_{NH_3}|} = 12 \text{ mol}, \quad \frac{n_{O_2,0}}{|\nu_{O_2}|} = 10.93 \text{ mol}$$

Den maksimale oppnælige reaksjonsomfang for reaksjonen er altså 10 mol, og propylen (C_3H_6) er begrensende reaktant. Siden 30% av den begrensende reaktant omsettes, betyr dette at reaksjonsomfanget for reaksjonen er

$$\xi = 0.3 \cdot 10 = 3 \text{ mol}$$

Når reaksjonsomfanget er kjent er det enkelt å bestemme mengden av de ulike komponenter i reaktorproduktet er da fra (3.7) (= massebalansen "Ut = Inn + Dannet ved reaksjon" [mol] for hver komponent):

$$\begin{aligned} n_{C_3H_6} &= n_{C_3H_6,0} - \xi = 10 - 3 = 7.0 \text{ mol} \\ n_{NH_3} &= n_{NH_3,0} - \xi = 12 - 3 = 9.0 \text{ mol} \\ n_{O_2} &= n_{O_2,0} - 1.5\xi = 16.4 - 1.5 \cdot 3 = 11.9 \text{ mol} \\ n_{C_3H_3N} &= n_{C_3H_3N,0} + \xi = 0 + 3 = 3.0 \text{ mol} \\ n_{H_2O} &= n_{H_2O,0} + 3\xi = 0 + 3 \cdot 3 = 9.0 \text{ mol} \end{aligned}$$

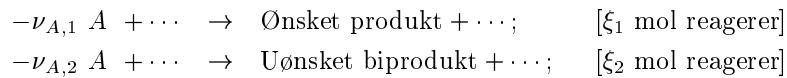
Kontroll: Omsetningsgraden for propylen (begrensende reaktant) er da

$$X_{C_3H_6} = \frac{n_{C_3H_6,0} - n_{C_3H_6}}{n_{C_3H_6,0}} = \frac{10 \text{ mol} - 7 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} = 0.3$$

som stemmer med den gitte opplysningen.

3.5 Selektivitet og utbytte

For tilfeller med bireaksjoner angis ofte selektiviteten eller utbyttet. La oss anta at reaktanten A (vanligvis den begrensende) omsettes til ønsket produkt i reaksjon 1 og til uønsket biprodukt i reaksjon 2:



Selektiviteten ϕ er fraksjonen av omsatt reaktant (vanligvis den begrensende) som danner ønsket produkt.

$$\phi = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant omsatt totalt}} = \frac{\nu_{A,1} \xi_1}{\nu_{A,1} \xi_1 + \nu_{A,2} \xi_2} \quad (3.13)$$

Her omfatter "omsatt totalt" også det som danner biprodukt. ϕ ligger mellom 0 og 1, og $\phi = 1$ hvis det ikke er noen bireaksjon.

Utbyttet Y er mengden (ønsket) produkt dannet som fraksjon av det teoretisk oppnåelige (vanligvis fra begrensende reaktant), dvs.

$$Y = \frac{\text{mol ønsket produkt dannet}}{\text{mol produkt hvis all reaktant dannet produkt}} \quad (3.14)$$

Med litt tankevirksomhet finner vi at dette er lik fraksjonen av tilført reaktant som danner ønsket produkt, dvs.

$$Y = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant tilført}} = \frac{|\nu_{A,1}| \xi_1}{n_{A,0}} \quad (3.15)$$

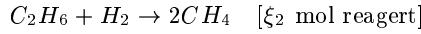
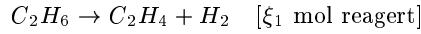
Y ligger mellom 0 og 1. Hvis ikke annet er angitt er vanligvis utbyttet definert for den begrensende reaktanten.

Følgende sammenheng gjelder mellom utbytte, selektivitet og omsetningsgrad når man betrakter mol av begrensende reaktant:

$$\underbrace{\frac{\text{omsatt til ønsket}}{\text{tilført}}}_Y = \underbrace{\frac{\text{omsatt til ønsket}}{\text{omsatt totalt}}}_\phi \cdot \underbrace{\frac{\text{omsatt totalt}}{\text{tilført}}}_X \quad (3.16)$$

Dette utledes mer eksakt ved å kombinere (3.10), (3.13) og (3.15). Vi merker oss at høyt utbytte Y krever både høy omsetningsgrad X og høy selektivitet ϕ . Dersom det ikke er noen bireaksjoner, dvs. $\phi = 1$, er utbyttet av ønsket produkt lik omsetningsgraden for reaktanten.

Eksempel 3.3 Dehydrogenering av etan. *Følgende reaksjoner skjer i en kontinuerlig stasjonær reaktor*



der den siste reaksjonen er uønsket. Føden inneholder 85 mol% etan og resten inerter (I). Omsetningsgraden av etan er 50.1% og utbyttet av etylen er 47.1%. Beregn sammensetningen av reaktorproduktet, selektiviteten og utbyttet.

Løsning. Vi velger som basis 100 mol føde. Vi bruker reaksjonsomfanget for de to reaksjonene til å uttrykke massebalanser (3.4) for komponentene [mol]:

$$\begin{aligned} n_{C_2H_6} &= 85 - \xi_1 - \xi_2 & (3.17) \\ n_{C_2H_4} &= \xi_1 \\ n_{H_2} &= \xi_1 - \xi_2 \\ n_{CH_4} &= 2\xi_2 \\ n_I &= 15 \end{aligned}$$

hvor vi ønsker å bestemme ξ_1 og ξ_2 . Omsetningsgraden av etan er 0.501 dvs. fra (3.8)

$$X_{C_2H_6} = \frac{n_{C_2H_6,0} - n_{C_2H_6}}{n_{C_2H_6,0}} = \frac{85 - n_{C_2H_6}}{85} = 0.501$$

og vi finner $n_{C_2H_6} = 42.4$ mol. Utbyttet av etylen er 0.471 dvs. fra (3.15)

$$Y = \frac{n_{C_2H_4} - n_{C_2H_4,0}}{n_{C_2H_6,0}} = \frac{n_{C_2H_4} - 0}{85} = 0.471 \quad (3.18)$$

vi finner $n_{C_2H_4} = 40.0$ mol, dvs.

$$\xi_1 = 40.0 \text{ [mol]}$$

Massebalansen for etan (3.17) gir da

$$\xi_2 = 85 - 40.0 - 42.4 = 2.6 \text{ [mol]}$$

og vi kan fra massebalansene bestemme alle produktmengdene. Vi finner

$$n_{C_2H_4} = 40, \quad n_{H_2} = 37.4, \quad n_{CH_4} = 5.2, \quad n_I = 15, \quad n_{tot} = 140$$

dvs. sammensetningen av produktstrømmen fra reaktoren er

$$30.3\%C_2H_6, \quad 28.5\%C_2H_4, \quad 26.7\%H_2, \quad 3.7\%CH_4, \quad 10.7\%I$$

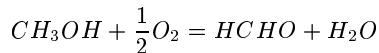
og selektiviteten for dannelse av etylen fra etan er fra (3.13)

$$\phi = \frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} = \frac{40 \text{ mol}}{42.6 \text{ mol}} = 0.939$$

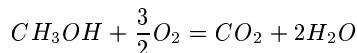
Fra (3.16) har vi da at utbyttet av etylen fra etan er $Y = \phi X = 0.939 \cdot 0.501 = 0.471$ som stemmer med det som er oppgitt.

Eksempel 3.1 (side 74), fortsettes. Selektiviteten for omsetningen av A til produkt D er fra (3.13) lik $\phi = 3\text{mol}/3.2\text{mol} = 0.9375$. Fra (3.15) er utbyttet av D fra A lik $Y = 3\text{mol}/4\text{mol} = 0.75$. Omsetningsgraden av reaktant A ved de to reaksjonene er $X_A = \frac{3\text{mol}+0.2\text{mol}}{4\text{mol}} = 0.8$, og vi har som forventet fra (3.16) at $Y = \phi X_A$.

Eksempel 3.4 En reaktor tilføres 1 mol CH_3OH og 0.7 mol O_2 . 0.75 mol metanol omsettes til ønsket produkt (formaldehyd),



mens 0.2 mol metanol forbrennes ved en uønsket bireaksjon,



Bestem begrensende reaktant og omsetningsgrad for denne. Beregn reaksjonsomfang for reaksjonene og produktfordeling. Bestem selektivitet for metanol til formaldehyd og utbytte. Sjekk til slutt at $Y = \phi \cdot X$.

Kommentarer.

1. Ideelt ønsker vi å maksimere både utbyttet Y og selektiviteten ϕ . Men dette er ofte motstridende ønsker fordi høy selektivitet ϕ ofte oppnås ved lav omsetningsgrad X , mens $Y = \phi X$ i (3.16) sier at høyt utbytte oppnås ved høy omsetningsgrad. Industrielt er det oftest viktigst med høy selektivitet (fordi uomsatt reaktant vanligvis kan resirkuleres, mens "feilreagert" reaktant ofte er tap) og reaksjonsbetingelsene velges derfor ofte slik at vi har høy selektivitet og lav omsetningsgrad (og derved lavt utbytte) i reaktoren. Merk at dette gjelder pr. gjennomløp og prosessens *totale utbytte* (og prosessens totale omsetningsgrad) er vanligvis mye større fordi vi resirkulerer ureagert reaktant til reaktoren.
2. Kjemikere (dvs. de som arbeider i lab-skala) tar vanligvis også hensyn til tap ved separasjon etc. ved beregning av utbytte, men det er ikke med i ovenstående definisjon siden vi snakker om "mol produkt dannet" og ikke "mol produkt".
3. **Advarsel.** Det finnes mange betegnelser og definisjoner når det gjelder selektivitet, så vær forsiktig med å sjekke definisjonen når du leser annen litteratur. For eksempel, kalles selektiviteten ϕ av enkelte *fractional yield* og av andre *reaction yield*. "Selektiviteten" defineres da i stedet som $S = (\text{mol reaktant til ønsket produkt}) / (\text{mol reaktant til biprodukter})$ eller $S' = (\text{mol ønsket produkt}) / (\text{mol biprodukt})$. S og S' gir ulik tallverdi med mindre det går med like mange mol reaktant til å danne 1 mol ønsket produkt som å danne 1 mol biprodukt. Størrelsene ϕ og S henger nært sammen siden $S = \frac{\phi}{1-\phi}$, men ϕ har den fordel at den ligger mellom 0 og 1, mens S og S' ligger mellom 0 og ∞ .

3.6 Reaksjon og resirkulasjon

De fleste prosesser med reaksjon har resirkulasjon av uomsatt reaktant til reaktoren for å unngå tap og øke prosessens totale utbytte og omsetningsgrad. Ved beregningene må man da ofte kombinere massebalansene for flere enheter (f.eks. reaktor, separator, avtapp, blander) for å løse problemet. Det vises her til Eksempel 2.9 (side 47) og Eksempel 2.13 (side 62), som det anbefales at man studerer nærmere. Her kommer noen flere øvinger:

Øving 3.1 Reaktor med resirkulasjon. *Propan dehydrogeneres til propylen i en katalytisk reaktor*



Den totale omsetningsgraden av propan er 95% (for prosessen). Reaksjonsproduktene separeres i to strømmer: den "lette" med H_2 , C_3H_6 og 0.555% av C_3H_8 (ut av reaktoren) tas ut som produkt; den "tunge" med det resterende C_3H_8 og 5% av propylenet i produktet resirkuleres til reaktoren.

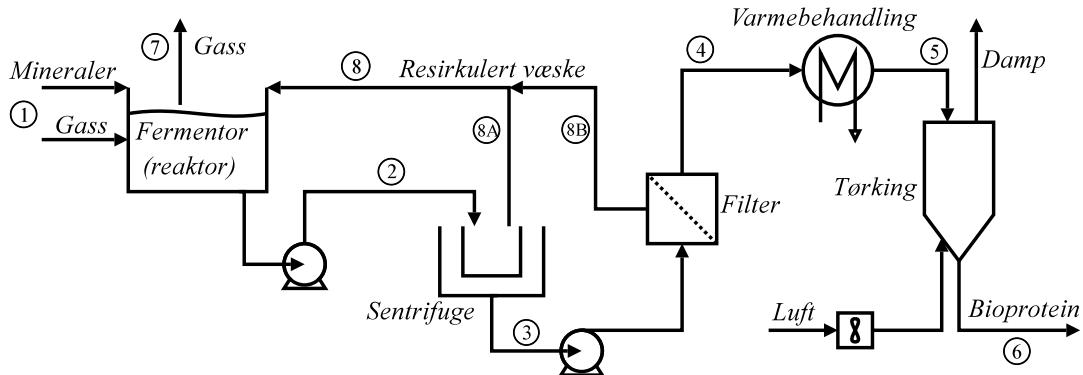
(a) Tegn flytskjema og foreta en rask analyse av om problemet er løsbart f.eks. ved hjelp av Tabell 2.3.

(b) Beregn sammensetningen av produktet.

(c) Hva er resirkulasjonsforholdet (mengde resirkulert / mengde frisk føde)?

(d) Bestem reaktorens omsetningsgrad.

(Svar. (b) 2.6% C_3H_8 , 48.7% C_3H_6 , 48.7% H_2 . (c) 9.0065 (d) 9.54%.)



Figur 3.3: Anlegg for produksjon av bioproteiner fra naturgass

Øving 3.2 Produksjon av bioprotein. Bioprotein kan produseres fra naturgass ved fermentering, og dette gjøres i dag kommersielt i Statoils anlegg på Tjeldbergodden. I en studentrapport i faget "Eksparter i team" (2001) har man prosjektert et anlegg med 5 ganger større produksjon (50 000 tonn bioprotein pr. år). Følgende overordnede reaksjonsligning er oppgitt:



der $CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.2}$ er bioproteinet (biomassen). Fra rapporten henter vi følgende strømdata:

Strøm	Totalt kg/h	Biomasse vekt-%	Biomasse kmol/h	CO_2 kmol/h	H_2O kmol/h	O_2 kmol/h	CH_4 kmol/h	NH_3 kmol/h
1 (føde)		0%	0	0		844	566	51.6
2		2.00%	258	0		0	0	0
3		15.0%	258	0		0	0	0
4 = 5		20.0%	258	0		0	0	0
6 (produkt)	6347	100%	258	0	0	0	0	0
7 (avgass)		0%	0		0			0
8		0%	0	0	15925	0	0	0

Føden inneholder også en del salter og næringsstoffer som ikke er tatt med her.

Oppgave: Fyll ut tabellen og korriger eventuelle feil i de oppgitte massebalanser og støkimetri.

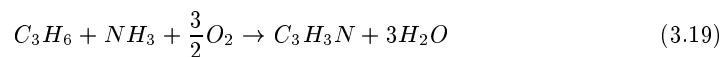
Svar også på følgende delspørsmål: (i) Hva er begrensende reaktant og hva er omsetningsgraden for denne? (ii) Hva er reaksjonsomfanget? (iii) Hva er antall produksjonstimer årlig? (iv) Hva er masseforholdet mellom resirkulert (strøm 8) og frisk føde (strøm 1).

(Svar. (iv) 6.14 kg/kg)

3.7 Atombalanser og antall uavhengige reaksjoner

Balansene over er **komponentbalanser** (molekylære balanser], f.eks. for etylen eller metan. Man kan også sette opp atombalanser, f.eks. en balanse på atomet H . Merk at antall atomer er konservert så man trenger ikke noe bidrag for “dannet ved reaksjon”. Men atombalansene gir oss ikke noe mer informasjon i forhold til det vi allerede har fra komponentbalansene, siden vi egentlig har “brukt opp” atombalansen når vi “balanserer” reaksjonsligningene for å finne de støkometriske koeffisienter.

Eksempel 3.2 (side 76), fortsettes. For å illustrere bruk av atombalanser la oss se på atombalansen for H i reaktoren for produksjon av acrylonitril. Følgende reaksjon skjer



Fire av komponentene inneholder hydrogen og atombalansen for H gir (“Ut $H = Inn H$ ”):

$$6n_{C_3H_6} + 3n_{NH_3} + 3n_{C_3H_3N} + 2n_{H_2O} = 6n_{C_3H_6,0} + 3n_{NH_3,0} + 3n_{C_3H_3N,0} + 2n_{H_2O,0}$$

og setter vi inn de tallene vi fant tidligere finner vi at denne er tilfredsstilt:

$$\underbrace{6 \cdot 7 + 3 \cdot 9 + 3 \cdot 3 + 2 \cdot 9}_{96} = \underbrace{6 \cdot 10 + 3 \cdot 12 + 3 \cdot 0 + 2 \cdot 0}_{96}$$

Dvs. ligningen tilfører ikke noe nytt i forhold til de komponentbalansene vi satte opp tidligere. Tilsvarende kan vi sette opp atombalanser for C , N og O , som heller ikke gir noe nytt i forhold til komponentbalansene.

Når vi bruker vår “standardmetode” basert på komponentbalanser trenger vi altså ikke å bruke atombalansene. Noen ganger kan det likevel være enklere å bruke atombalanser enn å gå via trinnet med å formulere uavhengige reaksjonsligninger og sette opp komponentbalanser basert på reaksjonsomfang. Det er vist i neste eksempel.

Eksempel 3.5 Bruk av atombalanser.

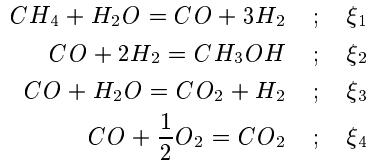
Oppgave. I et prosessanlegg er netto (total) føde og produkt som gitt i Tabell 3.1. Fyll inn de tre manglende tallene i tabellen. Vi skal løse oppgaven på to måter.

Tabell 3.1: Strømdata for prosessanlegg

	Føde (n_0) [mol]	Produkt (n) [mol]
CH_4	110	0
CH_3OH	0	32
H_2O	200	n_{H_2O}
O_2	$n_{O_2,0}$	0
H_2	0	2
CO	0	1
CO_2	0	n_{CO_2} height

1. Løsning basert på “standardmetoden” med bruk av komponentbalanser og reaksjonsomfang. Det kan settes opp 4 uavhengige reaksjoner for vårt system med 7

komponenter (se under) og vi velger å betrakte følgende reaksjoner:



Komponentbalansene (Produkt = Føde + Dannet eller: $n_A = n_{A,0} + \sum_j \nu_{A,j} \xi_j$) for de syv komponentene gir når vi bruker tall fra tabell 3.1:

$$\begin{aligned} \text{metan:} \quad 0 &= 110 - \xi_1 \\ \text{metanol:} \quad 32 &= 0 + \xi_2 \\ \text{vann:} \quad n_{H_2O} &= 200 - \xi_1 - \xi_3 \\ O_2: \quad 0 &= n_{O_2,0} - 0.5\xi_4 \\ H_2: \quad 2 &= 0 + 3\xi_1 - 2\xi_2 + \xi_3 \\ CO: \quad 1 &= 0 + \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 \\ CO_2: \quad n_{CO_2} &= 0 + \xi_3 + \xi_4 \end{aligned}$$

Dette gir 7 ligninger i 7 ukjente. Vi bestemmer først reaksjonsomfangene:

- Metan-balansen gir $\xi_1 = 110$ [mol].
- Metanol-balansen gir $\xi_2 = 32$.
- H_2 -balansen gir $\xi_3 = 2 - 330 + 64 = -264$.
- CO -balansen gir $\xi_4 = -1 + 110 - 32 + 264 = 341$.

Vi kan da lett finne de tre manglende mengdene fra de tre gjenværende balansene [mol]:

- $n_{H_2O} = 200 - 110 + 264 = 354$.
- $n_{O_2,0} = 0.5 \cdot 341 = 170.5$.
- $n_{CO_2} = -264 + 341 = 77$.

2. Løsning basert på atombalanser. Vi kan sette opp tre uavhengige atombalanser for C, H og O. **C-balansen** ("mol C inn med føde = mol C ut med produkt") gir med tall fra tabell 3.1:

$$110 = 32 + 1 + n_{CO_2}$$

og vi løser ut og finner $n_{CO_2} = 77$ [mol]. Tilsvarende gir **H-balansen**:

$$4 \cdot 110 + 2 \cdot 200 = 4 \cdot 32 + 2 \cdot n_{H_2O} + 2 \cdot 2$$

og vi løser ut og finner $n_{H_2O} = 354$. Endelig gir **O-balansen**:

$$200 + 2 \cdot n_{O_2,0} = 32 + 354 + 1 + 2 \cdot 77$$

og vi finner $n_{O_2,0} = 170.5$ [mol].

Som forventet stemmer de to metodene overens, men vi ser at direkte bruk av atombalansene er enklere i dette tilfellet.

Antall uavhengige reaksjoner. Selv for tilfeller der ikke bruker atombalansene i seg selv, er de et nyttig hjelpemiddel for å bestemme antall uavhengige reaksjoner. Vi har:

I et system der c_r komponenter inngår i reaksjoner, og der vi kan sette opp a uavhengige atombalanser for disse komponentene, har vi $r = c_r - a$ uavhengige reaksjoner.

Det er ikke alltid så lett å se direkte hvor mange uavhengige atombalanser man har. Til dette kan man beregne rangen av atommatrisen A , og vi har at $a = \text{rang}(A)$. Atommatrisen er ganske enkelt en “tabell” som gir antall atomer i hver av de c_r komponentene (molekylene). Begrepet rang undervises i matematikken.

Det er viktig å kjenne antall uavhengige reaksjoner fordi dette sier oss hvor mange uavhengige opplysninger som trengs for å beregne hva som skjer i reaktoren ved stasjonære forhold. Hvis vi f.eks. har 2 uavhengige reaksjoner så er omsetningen i en reaktor fullstendig beskrevet av 2 reaksjonsomfang (ξ_1 og ξ_2) eller av 2 omsetningsgrader.

Eksempel 3.2 (side 76), fortsettes. Vi har $c_r = 5$ komponenter (C_3H_6 , NH_3 , O_2 , C_3H_3N , H_2O) og alle de $a = 4$ atombalansene for H , N , C og O uavhengige. Vi har da $r = c_r - a = 5 - 4 = 1$ uavhengig kjemisk reaksjon, dvs. den oppgitte reaksjonen (3.19) er den eneste mulige som involverer to eller flere av de 5 komponentene (prøv selv dersom du tviler).

For å bekrefte at vi har 4 uavhengige atombalanser setter vi opp atommatrisen for de fem komponentene og fire atomene H , N , C og O :

$$A = \begin{bmatrix} 6 & 3 & 0 & 3 & 2 \\ 3 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Her gir kolonne 1 atomsammensetningen av C_3H_6 , mens rad 1 gir hvor mange av atom H det er i hver av de fem komponentene. De 4 radene i A er uavhengige, dvs. rangen er $a = 4$ (sjekkes f.eks. i MATLAB med kommandoen `>>rank(A)`) og vi har 4 uavhengige atombalanser.

Eksempel 3.6 I eksempel 3.3 (side 77) med $c_r = 4$ komponenter (C_2H_6 , C_2H_4 , H_2 , CH_4) er det $a = 2$ uavhengige atombalansene (for C og H), dvs. det er $r = 4 - 2 = 2$ uavhengige kjemiske reaksjoner. Dette betyr at f.eks. reaksjonen $C_2H_4 + 2H_2 \rightarrow 2CH_4$ er avhengig av de to vi allerede har satt opp (den fås ved å trekke de to reaksjonene fra hverandre).

Eksempel 3.7 Vi betrakter en metanolreaktor der vi har 7 komponenter: CO , CO_2 , H_2 , CH_3OH , H_2O , CH_4 og N_2 . Men de siste to (CH_4 og N_2) er inerte og det er derfor $c_r = 5$ komponenter som inngår i kjemiske reaksjoner. For disse 5 komponentene kan vi sette opp $a = 3$ uavhengige atombalanser (for C , H og O). Vi får da at det er $r = c_r - a = 5 - 3 = 2$ uavhengige reaksjoner i reaktoren.

Eksempel 3.8 Merk at atombalansene kan være avhengige av hverandre. For komponentene CH_4 , CH_3OH og O_2 ($c_r = 3$) har vi 3 atomer (C , H og O), men kun $a = 2$ uavhengige atombalanser (siden C og H “følger hverandre” i CH_4 og CH_3OH). Vi har derfor $r = c_r - a = 1$ uavhengig kjemisk reaksjon, f.eks. $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CH_3OH$.

Øving 3.3 Gitt komponenter NO , NO_2 , N_2O , N_2 , O_2 , NH_3 og H_2O . Hvor mange uavhengige kjemiske reaksjoner kan settes opp? Finn et sett uavhengige reaksjonsligninger.

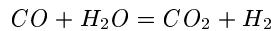
3.8 Reaksjon med kjemisk likevekt

Vi skal her se på et eksempel der en av opplysningene er at en gitt reaksjon er i likevekt. Eksemplet demonstrerer klart nytten av å innføre reaksjonsomfanget som intern variabel ved beregningene.

Eksempel 3.9 Massebalanse for metanolreaktor med likevekt. *Vi betrakter en metanolreaktor der reaktorføden har følgende sammensetning (i mol%):*

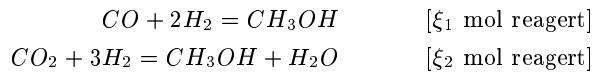
CO	:	3.8%
CO_2	:	2.0%
H_2	:	76.4%
CH_3OH	:	0.3%
H_2O	:	0.2%
CH_4	:	16.8%
N_2	:	0.5%

Her er de to siste komponentene inerte ved reaksjonene. Reaktoren opererer ved 100 bar og utløpstemperaturen er 270 °C. Oppgave: Beregn sammensetningen av produktet når produktstrømmen inneholder 5.0% metanol og det antas at "shift"reaksjonen



er i likevekt ved 270 °C med likevektskonstant $K = 30$.

Løsning. Det er to uavhengige reaksjoner (se Eksempel 3.7 side 83), og vi velger (litt tilfeldig) å se på følgende to reaksjoner for dannelse av metanol:



Kommentar. Merk at shiftreaksjonen ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$) er lik differensen av de to dannelsesreaksjonene for metanol, så det er kun to uavhengige reaksjoner. Hvis vi også innførte reaksjonsomfanget ξ_3 for shiftreaksjonen ville vi få en unødig ekstra variabel. Dette ville ikke i seg selv utgjøre et problem, men ligningssystemet under ville bli ubestemt. For å få en entydig løsning måtte vi da gi en "vilkårlig" verdi til en av variablene ξ_1 , ξ_2 eller ξ_3 . Når vi ikke har tatt med shiftreaksjonen tilsvarer dette at vi har satt $\xi_3 = 0$.

La oss så raskt analysere løsbarheten. Vi har gitt all informasjon om føden og har i tillegg to andre opplysninger, og siden der er to uavhengige reaksjoner, skulle vi ifølge Tabell 2.3 (side 69) ha nok opplysninger.

Vi velger som basis $n_0 = 100$ [mol] (føden). Massebalansene for komponentene over reaktoren gir med reaksjonsomfangene som "intern" variabel følgende produkt:

$$\begin{aligned} n_{CO} &= 3.8 - \xi_1 \\ n_{CO_2} &= 2.0 - \xi_2 \\ n_{H_2} &= 76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2 \\ n_{CH_3OH} &= 0.3 + \xi_1 + \xi_2 \\ n_{H_2O} &= 0.2 + \xi_2 \\ n_{CH_4} &= 16.8 \\ n_{N_2} &= 0.5 \\ n_{tot} &= 100 - 2\xi_1 - 2\xi_2 \end{aligned}$$

Fra de gitte opplysningene har vi videre at

$$\frac{n_{CH_3OH}}{n_{tot}} = 0.05$$

og siden shiftreaksjonen er i likevekt fås med antagelse om ideell gass

$$K = \frac{p_{CO_2}/p^\ominus \cdot p_{H_2}/p^\ominus}{p_{CO}/p^\ominus \cdot p_{H_2O}/p^\ominus} = 30$$

der $p^\ominus = 1$ bar. Her er pr. definisjon partialtrykket for komponent i lik $p_i = n_i/n_{tot}$ og vi får

$$\frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}} = 30$$

Merk at trykket her faller ut fordi vi har like mange mol på hver side av reaksjonsligningen. Innsatt fra massebalansene kan dette kombineres til to ligninger med to ukjente (reaksjonsomfangene ξ_1 og ξ_2):

$$\frac{0.3 + \xi_1 + \xi_2}{100 - 2\xi_1 - 2\xi_2} = 0.05 \quad (3.20)$$

$$\frac{(2.0 - \xi_2)(76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2)}{(3.8 - \xi_1)(0.2 + \xi_2)} = 30 \quad (3.21)$$

Disse ligningene er vanskelige å løse analytisk, så vi løser dem numerisk (det burde være en fin oppgave i numerisk matematikk). Følgende løsningsmetode kan brukes:

1. Gjett ξ_1 og beregn ξ_2 fra (3.20)
2. Beregn fra disse venstre side (VS) av (3.21) og se om den er nær $K = 30$.

Vi får:

$$\xi_1 = 1 \Rightarrow \xi_2 = 3.27 \Rightarrow VS = -8.5$$

$$\xi_1 = 2 \Rightarrow \xi_2 = 2.27 \Rightarrow VS = -4.0$$

$$\xi_1 = 3 \Rightarrow \xi_2 = 1.27 \Rightarrow VS = 41.1$$

$$\xi_1 = 2.9 \Rightarrow \xi_2 = 1.37 \Rightarrow VS = 29.5$$

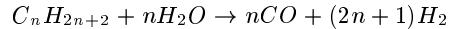
som er nærmest, dvs. vi har

$$\xi_1 = 2.9; \quad \xi_2 = 1.37 \quad [mol]$$

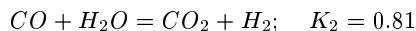
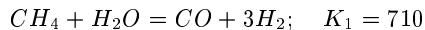
Produktstrømmen blir da [mol]

$$\begin{aligned} n_{CO} &= 3.8 - \xi_1 = 3.8 - 2.9 = 0.9 \\ n_{CO_2} &= 2.0 - \xi_2 = 2.0 - 1.37 = 0.63 \\ n_{H_2} &= 76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2 = 76.4 - 5.8 - 4.11 = 66.49 \\ n_{CH_3OH} &= 0.3 + \xi_1 + \xi_2 = 0.3 + 2.9 + 1.37 = 4.57 \\ n_{H_2O} &= 0.2 + \xi_2 = 0.2 + 1.37 = 1.57 \\ n_{CH_4} &= 16.8 \\ n_{N_2} &= 0.5 \\ n_{tot} &= 100 - 2\xi_1 - 2\xi_2 = 100 - 5.8 - 2.74 = 91.46 \end{aligned}$$

Øving 3.4 Likevekt for syntesegassreaktor. Første trinn for å lage metanol og ammoniakk er fremstillingen av "syntesegass" bestående av H_2 , CO og CO_2 . Dette er også en meget aktuell prosess for å lage hydrogen. Betrakt et tilfelle der syntesegassreaktoren opererer ved 21 bar og føden er en blanding av vanndamp og naturgass i forholdet 2.5:1. Naturgassen består av CH_4 (95.5 mol%), C_2H_6 (3.0%), C_3H_8 (0.5%), C_4H_{10} (0.4%) og N_2 (0.6%). De "tyngre" hydrokarbonene ($n \geq 2$) antas å spaltes fullstendig i reaktoren etter reaksjonsligningen



Videre skjer reaksjonene:



Bruk de angitte verdiene av likevektskonstantene til å bestemme sammensetningen av produktet (syntesegassen). (Kommentar: Temperaturen ved utløpet er 880 °C. Den første reaksjonen er ikke helt i likevekt og dette er søkt korrigert ved å bruke den termodynamiske likevektskonstanten ved 864 °C).

(Du får 2 kompliserte ligninger med 2 ukjente som bør løses numerisk, f.eks. med Matlab.
Svar. Syntesegass: 11.5% CO , 4.8% CO_2 , 3.9% CH_4 , 52.7% H_2 , 0.1% N_2 , 27.1% H_2O).

Flere oppgaver med kjemisk likevekt er gitt i Appendix E, og det vises også til eksemplet med likevekt for ammoniakksyntese på side 165.

3.9 Oppsummering

Omsetningsgrad (for en komponent) og reaksjonsomfang (for en reaksjon) er to alternative måter for å gi en overordnet beskrivelse av hvor langt reaksjonen er gått, og de henger sammen som gitt i (3.10). Omsetningsgraden har den fordel at den er ubenevnt slik at tallverdien "sier noe", og den brukes derfor ofte når man skal gi opplysninger om en reaksjon. Men reaksjonsomfanget er mest hensiktsmessig ved beregninger fordi det gir en entydig måte å spesifisere hvor mye som er omsatt ved hver uavhengige reaksjon. Det anbefales derfor at man bruker reaksjonsomfanget som "intern variabel" ved beregninger, spesielt når det er flere reaksjoner.

Verdiene for reaksjonsomfang eller omsetningsgrad kan beregnes fra en mer detaljert beskrivelse av reaksjonsforløpet, som f.eks. likevektskonstanter (termodynamikk) eller fra kinetiske data. I sistnevnte tilfelle må vi også kjenne type og størrelsen av reaktoren. Dette er behandlet i Kapittel 10.

Øving 3.5 Definér følgende størrelse:

- Støkometrisk koeffisient, ν
- Antall uavhengige reaksjoner
- Begrensende reaktant
- Omsetningsgrad, X (brukes for å gi opplysninger)
- Reaksjonsomfang, ξ [mol; mol/s] (brukes ved beregninger)
- Selektivitet, ϕ
- Utbytte, Y

Merk at størrelsene X , ϕ og Y er dimensjonsløse og ligger mellom 0 og 1. Vis at $Y = \phi X$.

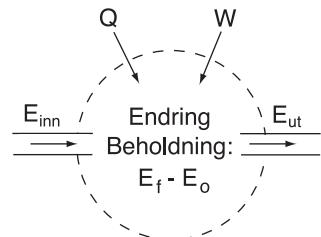
Kapittel 4

Energibalansen

Energibalansen (termodynamikkens 1. lov) trengs for å beregne temperatur, varmeoverføring eller arbeid. I dette kapittelet utleder vi energibalansen for åpne systemer, og du vil lære hvorfor entalpien H er så nyttig. Entalpien er ganske enkelt en hensiktsmessig måte å kombinere strømmens indre energi U og strømmens trykk-volum arbeid.

Før du begynner på dette kapittelet anbefales det å gjøre seg kjent med innholdet i Appendix A som inneholder en del grunnleggende emner innen fysikalsk kjemi og termodynamikk. Spesielt bør du merke deg avsnittet om termokjemi (side 314).

4.1 Den generelle energibalansen (åpent system)



Figur 4.1: Generell energibalanse

Energien E er en *konserverert størrelse* og med basis i den generelle balanseligningen (2.4) kan den generelle energibalansen over et tidsrom fra t_0 (initialtilstand) til t_f (slutt-tilstand) for et *åpent system* skrives

Endring energibeholdning = Netto tilført energi

$$\boxed{\underbrace{E_f - E_0}_{\Delta E} = E_{\text{inn}} - E_{\text{ut}} + Q + W} \quad [J] \quad (4.1)$$

der

- $E_0 = E(t_0)$ - systemets (totale) energi i initialtilstanden
- $E_f = E(t_f)$ - systemets (totale) energi i slutttilstanden
- $\Delta E = E_f - E_0$ er endringen av beholdningen av energi innen systemet over den tidsperiode vi betrakter systemet

- E_{inn} og E_{ut} er energi tilført og fjernet med massestrømmer
- Q er tilført varme fra omgivelsene (gjennom vegg)
- W er tilført arbeid (fra omgivelsene).

På rateform (pr. tidsenhet) blir energibalansen (se (2.5)):

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}_{\text{inn}} - \dot{E}_{\text{ut}} + \dot{Q} + \dot{W} \quad [\text{J/s}] \quad (4.2)$$

I det videre vil vi (som vanlig) kutte ut prikknotasjonen.

4.2 Energiformer

Vi vil i dette kapitlet se på følgende bidrag til energien (det finnes mange flere):

$(\text{Total}) \text{ Energi} = \text{Indre energi} + \text{Potensiell energi} + \text{Kinetisk energi}$

eller

$$E = U + E_P + E_K$$

der E er (total) energi, U er indre energi, E_P er potensiell energi og E_K er kinetisk energi. Med kinetisk energi (E_K) tenker vi her på bevegelse på makroskala og ikke på de uordnede temperaturavhengige molekylbevegelsene (f.eks. translasjon, rotasjon og vibrasjon) som er inkludert i den indre energien U .

I tillegg kan man ha andre energiformer som elektrisk energi, overflateenergi og rotasjonsenergi, se (A.17) side 302, men disse betraktes ikke i dette kapitlet.

Den indre energien representerer molekylenes energi og inkluderer de fleste energiformene av interesse for oss, slik som kjemisk energi, termisk energi, fordampningsenergi etc.. For ideelle gasser (og tilnærmet for de fleste væsker og faste stoffer) er indre energi kun en funksjon av temperatur og sammensetning, dvs. uavhengig av trykket (se side 309).

Potensiell (E_P) og kinetisk energi (E_K) kan vanligvis neglisjeres i de balansene vi skal sette opp fordi endringen i indre energi vanligvis dominerer. Dette illustreres i følgende eksempel.

Eksempel 4.1 Fossefall. For å illustrere at endringer i potensiell og kinetisk energi ofte kan neglisjeres i forhold til endringer i indre energi, vil vi beregne økningen i vanntemperaturen når vann faller ned 100 m.

La oss se på hva som skjer med massen $m=1 \text{ kg}$.

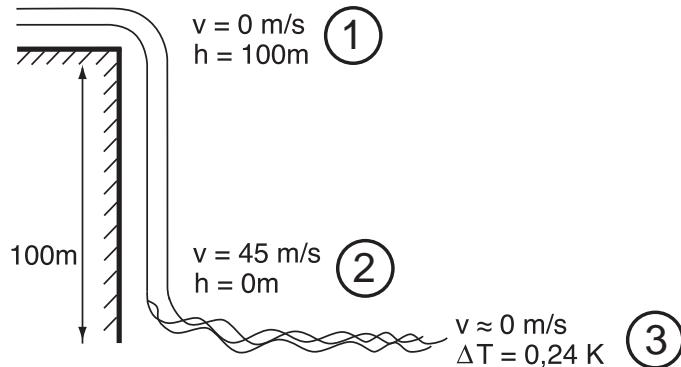
1. Ved toppen av fossen har vannet en potensiell energi

$$E_{P,1} = mgh_1 \approx 1 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m/s}^2 \cdot 100 \text{ m} = 1000 \text{ J}$$

Her er hastigheten v_1 liten slik at den kinetiske energien er tilnærmet lik 0 ($E_{K,1} \approx 0$).

2. Under fallet i fossen omdannes den potensielle energien til kinetisk energi

$$E_{K,2} = m \frac{v_2^2}{2} \quad [\text{J}]$$



Figur 4.2: Fossefall: Potensiell energi (1) → Kinetisk energi (2) → Indre (termisk) energi (3)

Mer presist gir energibalansen (som vi kommer tilbake til snart) at $E_2 = E_1$. Når vi neglisjerer friksjonstap gir dette $E_{K,2} = E_{P,1}$ eller $\frac{mv_2^2}{2} = mgh_1$, og vi finner at vannhastigheten v_2 ved bunnen av fossen er

$$v_2 = \sqrt{2gh_1} = \sqrt{2 \cdot 10m/s^2 \cdot 100m} = 45 \text{ m/s}$$

3. Ved oppbremsingen i bunnen av fossen omdannes denne kinetiske energien til indre energi. Mer presist gir energibalansen at $E_3 = E_2$ som gir $U_3 = U_2 + E_{K,2}$. Endringen i indre energi er $\Delta U = U_3 - U_2 = mC_V \Delta T$ der $C_V \approx C_p = 4180 \text{ J/kg K}$ for vann. Energibalansen gir da

$$mC_p \Delta T = \frac{mv_2^2}{2} \Rightarrow \Delta T = \frac{v_2^2/2}{C_p} = \frac{gh_1}{C_p} = \frac{10m/s^2 \cdot 100m}{4180J/kg K} = 0.24K$$

dvs. økningen i temperatur etter fallet på 100 m er kun 0,24 K.

Her er 0,24 K et lite tall i sammenligning med typiske temperaturendringer i våre prosesser. Dette bekreftes av at tilført spesifikk energi (pr. kg) i fossen $E_{P,1}/m = gh_1 = 10 \text{ m/s}^2 \cdot 100 \text{ m} = 1000 \text{ m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ kJ/kg}$, som er et lite tall sammenlignet med f.eks. fordampningsvarmen for vann på 2450 kJ/kg (som er 2450 ganger større).¹

Vi trekker følgende konklusjoner:

- I prosessanlegg er høydeforskjellene typisk mindre enn 60 m (som er mindre enn fossefallet på 100 m i eksemplet), og vi finner derfor at **endringer i potensiell energi vanligvis kan neglisjeres** i forhold til typiske endringer i indre (termisk) energi.
- I prosessanlegg er typiske hastigheter for strømning i rør ca. 1 m/s for væsker og opp til ca. 20 m/s for gasser ved 1 bar. Dette er mindre enn hastigheten på 45 m/s i bunnen av fossefallet i eksemplet, og vi finner derfor at **endringer i kinetisk**

¹ For sammenligningen kan vi også beregne frigjort energi dersom massen Δm forsvinner i en kjernereaksjon (noe vi ikke betrakter i denne boka) etter Einsteins berømte formel: $\Delta E/\Delta m = c^2 = (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 = 9 \cdot 10^{16} \text{ J/kg} = 9 \cdot 10^{13} \text{ kJ/kg}$, som er ca. 10^{14} ganger større enn den spesifikke potensielle energi i fossen vår. Dette forklarer jo hvorfor man rundt 1950 regnet med at kjerneenergien ville ta over som den dominerende energikilden, og en meget stor del av forskningsmidlene i Norge ble fokusert mot atomenergi.

energi vanligvis kan neglisjeres i forhold til typiske endringer i indre (termisk) energi.

I det følgende vil vi, med mindre annet er sagt, **neglisjere endringer i kinetisk og potensiell energi**, dvs. vi kan anta at energien er lik den indre energi,

$$E = U$$

Den generelle energibalansen (4.1) blir da

$$\boxed{\underbrace{U_f - U_0}_{\Delta U} = U_{\text{inn}} - U_{\text{ut}} + Q + W} \quad [J] \quad (4.3)$$

(men vær oppmerksom på at vi alltid kan generalisere igjen ved å erstatte U med E).

4.3 Former for arbeid

Arbeid er organisert overføring av energi, for eksempel når systemet flyttes under påvirkning av en ytre kraft. Det finnes mange former for arbeid (se side 300):

- **volumendringsarbeid** $W_{\Delta V}$ (ofte kalt pV -arbeid) er arbeid til systemets volumendringer
- **strømningsarbeid** W_{flow} er arbeid som strømmer ut og inn av systemet utfører ved sin volumforflytning
- **akselarbeid** W_s (*shaft work*) for en kontinuerlig prosess er mekanisk arbeid som tilføres (eller utføres) ved bruk av bevegelig maskineri (pumpe, kompressor, turbin) og bidrar til å endre strømmenes trykk.
- **elektrokjemisk arbeid** W_{el} i et batteri eller brenselcelle
- og **annet arbeid** W_{annet} , f.eks. overflatearbeid for å endre systemets overflate eller elektromagnetisk arbeid

Vi bruker i denne boka IUPAC-konvensjonen om at W er *tilført* arbeid. Et positivt arbeid betyr da at systemet tilføres arbeid (f.eks. med en kompressor eller fra en strøm som kommer inn i systemet), mens et negativt arbeid betyr at systemet utfører et arbeid på omgivelsene (f.eks. med en turbin eller ved at systemets volum øker eller ved at det tas ut elektrisk energi). **Det totale arbeidet** som tilføres systemet fra omgivelsene er

$$W = W_{\text{flow}} + \underbrace{W_{\Delta V} + W_s + W_{el} + W_{\text{annet}}}_{W_n} \quad (4.4)$$

Her er

- W_{flow} – “unyttig” arbeid som strømmene utfører på systemet ved sin forflytning.
- W_n – det resterende “nyttige” (non-flow) arbeidet. I W_n inngår arbeid til systemets volumendringer ($W_{\Delta V}$), mekanisk akselarbeid (W_s) (*shaft work*), elektrokjemisk arbeid (W_{el}), etc.

La oss se litt nærmere på de to leddene $W_{\Delta V}$ og W_{flow} som er relatert til pV (trykk-volum) arbeid:

1. **Volumendringsarbeidet** $W_{\Delta V}$ er arbeidet relatert til endringer i systemets volum (utover det som skjer mot bevegelig maskineri som vi tar med i W_s). Vi har (se (A.22) for utledning):

$$W_{\Delta V} = - \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV \quad [\text{J, J/s}] \quad (4.5)$$

der p_{ex} er omgivelsenes trykk, V_0 er volumet i initialtilstanden og V_f er volumet i slutt-tilstanden. Det negative fortegnet skyldes konvensjonen om at W representerer tilført arbeid. For tilfellet med reversibelt volumendringsarbeid har vi at $p_{\text{ex}} = p$. For kontinuerlige prosesser er bidraget fra ledet $-\int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV$ ofte neglisjerbart; enten fordi volumet er konstant (slik det oftest er for systemer med gasser siden disse oppbevares i beholdere) eller fordi endringen i volum er lite (slik det oftest er for systemer med faste stoffer og væske).

2. **Strømningsarbeidet** W_{flow} er det "unyttige" arbeidet som strømmene utfører ved sin volumforflytning. Vi har (se mer detaljert utledning under):

$$W_{\text{flow}} = W_{\text{flow,in}} - W_{\text{flow,ut}} = p_{\text{in}} V_{\text{in}} - p_{\text{ut}} V_{\text{ut}} \quad [\text{J, J/s}] \quad (4.6)$$

Her er $W_{\text{flow,in}} = p_{\text{in}} V_{\text{in}}$ arbeidet som inn-strømmen(e) med trykk p_{in} og volum V_{in} tilfører systemet i det den "dyttes inn" (trenger seg inn). Tilsvarende er ledet $W_{\text{flow,ut}} = p_{\text{ut}} V_{\text{ut}}$ arbeidet som ut-strømmen(e) med trykk p_{ut} og volum V_{ut} utfører på omgivelsene idet den "dyttes ut" av systemet.

Vi ser fra dette at den totale energien som tilføres systemet med en strøm er summen av bidragene fra strømmens indre energi og strømningsarbeid, og summen kjenner vi igjen som strømmens entalpi:

$$U_{\text{in}} + W_{\text{flow,in}} = U_{\text{in}} + p_{\text{in}} V_{\text{in}} = H_{\text{in}} \quad (4.7)$$

$$U_{\text{ut}} + W_{\text{flow,ut}} = U_{\text{ut}} + p_{\text{ut}} V_{\text{ut}} = H_{\text{ut}} \quad (4.8)$$

dvs.

Summen av indre energi og strømningsarbeid er strømmens entalpi

Du har sikkert lurt på hvorfor man for kjemiske reaksjoner vanligvis oppgir entalpien H og ikke indre energi U . Nå har du en grunn: Entalpien er mer hensiktsmessig å bruke når vi setter opp energibalansen for åpne systemer.

Utledning av strømningsarbeid og entalpi. Vi ser på hva som skjer når en liten strømmengde med masse dm_{in} [kg] tilfører systemet. For det første bærer den lille massen med seg en indre energi gitt ved

$$dU_{\text{in}} = u_{\text{in}} \cdot dm_{\text{in}} \quad [\text{J}]$$

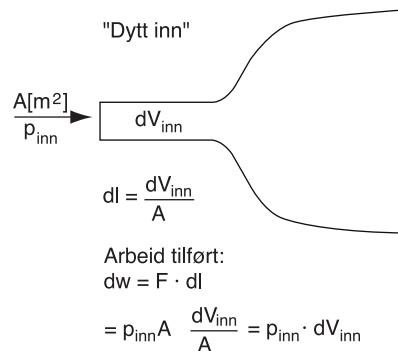
(hvor u_{in} [J/kg] er spesifikk indre energi). Men i tillegg utfører den lille strømmengden med volum dV_{in} [m^3] et arbeid på systemet fordi den lille massen må fortrenge noe av den massen som allerede er i systemet. Fra Newtons 2.lov er arbeidet lik kraft ganger vei, dvs. vi har (se Figur 4.3):

$$dW_{\text{flow,in}} = F \cdot dl = p_{\text{in}} A \cdot \frac{dV_{\text{in}}}{A} = p_{\text{in}} dV_{\text{in}}$$

Vi innfører de spesifikke størrelser for volum (v [m^3/kg]) og entalpi (h [J/kg]). Total energi (indre energi + strømningsarbeid) tilført med den lille massen er da

$$dU_{\text{in}} + dW_{\text{flow,in}} = dU_{\text{in}} + p_{\text{in}} dV_{\text{in}} = \underbrace{(u_{\text{in}} + p_{\text{in}} v_{\text{in}})}_{h_{\text{in}} \text{ [J/kg]}} dm_{\text{in}} = dH_{\text{in}}$$

dvs. lik massens entalpi. Vi ser også fra dette strømningsarbeidet for innstrømmen(e) med volum V_{in} er lik $W_{\text{flow,in}} = p_{\text{in}} V_{\text{in}}$ [J]. Tilsvarende fås for utstrømmen(e), men med motsatt fortegn.



Figur 4.3: Arbeid som en liten masse tilfører systemet når den "dyttes inn"

4.4 Former av energibalansen

La oss oppsummere den generelle energibalansen og se på de ulike former den kan ta avhengig av de antagelser som gjøres.

Den **generelle energibalansen** for et åpent system er gitt i (4.1):

$$E_f - E_0 = E_{\text{inn}} - E_{\text{ut}} + Q + W \quad [J]$$

Vi betrakter nå tilfeller der *endringer i indre energi dominerer*, dvs. der vi kan neglisjere bidrag fra blant annet kinetisk og potensiell energi og sette $E = U$. Den generelle energibalansen er da som gitt i (4.3):

$$U_f - U_0 = U_{\text{inn}} - U_{\text{ut}} + Q + W \quad [J]$$

Det finnes mange former for arbeid, men la oss i første omgang dele arbeidet i det "unyttige" strømningsarbeidet og det resterende "nyttige" arbeidet, dvs.

$$W = W_{\text{flow}} + W_n \quad (4.9)$$

der fra (4.6) $W_{\text{flow}} = p_{\text{inn}} V_{\text{inn}} + p_{\text{ut}} V_{\text{ut}}$. Ved å innføre *strømmenes entalpi* definert ved

$$H_{\text{inn}} = U_{\text{inn}} + p_{\text{inn}} V_{\text{inn}}; \quad H_{\text{ut}} = U_{\text{ut}} + p_{\text{ut}} V_{\text{ut}}$$

kan den generelle energibalansen (4.3) for et åpent system skrives på entalpiform (se Figur 4.4):

$$\underbrace{U_f - U_0}_{\Delta U} = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q + \underbrace{W_s + W_{\Delta V} + W_{\text{el}} + W_{\text{annet}}}_{W_n} \quad (4.10)$$

Her er

- $\Delta U \triangleq U_f - U_0$ er endringen i beholdningen av *systemets* indre energi (over tidsperioden Δt vi betrakter systemet, f.eks. pr. tidsenhet)
- H_{inn} og H_{ut} er summen av indre energi og strømningsarbeid som følger med massestrømmer inn og ut av systemet.

- Q er tilført varme fra omgivelsene (gjennom vegg).
- W_n er tilført nyttig (non-flow) arbeid (fra omgivelsene). Vi vil i denne boka betrakte tilfeller der akselarbeid og volumendringsarbeid er de viktige bidragene, dvs.

$$W_n = W_s + W_{\Delta V} \quad (4.11)$$

der W_s er akselarbeid (fra bevegelig maskineri) og $W_{\Delta V} = - \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV$ (4.5) er tilført arbeid pga. endringer i systemets volum (som ikke allerede er med i W_s). Ofte kan ledet $W_{\Delta V}$ neglisjeres.

Spesialtilfelle I: Lukket system

For et lukket system er det ingen masseutveksling, så $H_{\text{inn}} = 0$, $H_{\text{ut}} = 0$ og $W_{\text{flow}} = 0$ (dvs. $W = W_n$), og den generelle energibalansen (4.10) gir:²

$$\boxed{U_f - U_0 = Q + W} \quad [J] \quad (4.12)$$

som er det vi vanligvis kaller **termodynamikkens 1. lov**.

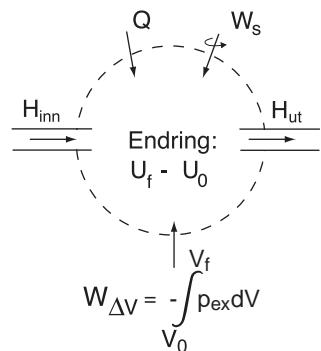
For et lukket system er arbeidet relatert til trykk- og volumendringer

$$W = W_n = W_{\Delta V} + W_{\text{el}} + W_{\text{annet}} = - \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV + W_{\text{el}} + W_{\text{annet}} \quad (4.13)$$

For spesialtilfellet med reversibelt volum-arbeid er $p_{\text{ex}} = p$. Energibalansen for et lukket system er diskutert i mer detalj på side 302.

Et videre spesial-spesialtilfelle er et **isolert system** som er et lukket system uten utveksling av varme og arbeid, dvs. med $Q = 0$ og $W = 0$. Energibalansen for et isolert system blir da at indre energi konstant, dvs. $U_f = U_0$.

² Hvis ikke annet er nevnt, angir ΔX endringer i størrelsen X for *systemet*. For eksempel er $\Delta U = U_f - U_0$ endringen i systemets indre energi. Noen ganger angis dette mer eksplisitt ved å skrive ΔX_{system} .



Figur 4.4: Generell energibalanse på entalpiform (kinetisk og potensiell energi ikke inkludert)

Spesialtilfelle II: Ingen akkumulering (stasjonær prosess)

Et annet meget viktig spesialtilfelle er en prosess der systemets variable (inkludert energien) ikke endres over den tid vi betrakter systemet, dvs. vi har ingen akkumulering og $\Delta U_{\text{system}} = U_f - U_0 = 0$. Videre er $V_f = V_0$ slik at volumendringsarbeidet er null, dvs. $W_{\Delta V} = -\int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV = 0$. Den generelle energibalansen (4.10) blir

$$\boxed{\underbrace{H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}}_{\Delta H_{\text{flows}}} = Q + W_s \quad [\text{J; J/s}]} \quad (4.14)$$

der Q som vanlig er tilført varme, W_s er tilført akselarbeid og H_{inn} og H_{ut} er entalpien som følger med strømmene. Merk at denne energibalansen (4.14) gjelder både for en *stasjonær strømningsprosess* (da med enhet [J/s]) og en *satsvis prosess uten akkumulering* (da med enhet [J]).

Hvor ble det av W_{el} og W_{annet} i (4.14)? Jeg har rett og slett vært “slapp” og utelatt dem, dvs. W_s i (4.14) inkluderer egentlig tilført elektrokjemisk arbeid W_{el} pluss “annet” arbeid W_{annet} . (W_{el} er viktig i mange prosesser, som for eksempel brenselceller, men vi kan vanligvis trygt anta $W_{\text{annet}} = 0$ for stasjonære prosesser). Denne “slappheten” kommer i tillegg til at jeg allerede har utelatt kinetisk og potensiell energi (E_K og E_P). Oppsummert: Når du i denne boka kommer til en “generell” energibalanse, som f.eks. (4.14), så må du bruke følgende **“energibalanseleseregel”** (med mindre leddene allerede er tatt med):

- Akselarbeid W_s betyr egentlig $W_s + W_{\text{el}} + \text{annet arbeid}$.
- Indre energi U betyr egentlig $E = U + E_K + E_P + \text{andre energiformer}$.
- Entalpi H betyr egentlig $H + E_K + E_P + \text{andre energiformer}$.

Et viktig spesial-spesialtilfelle av energibalansen fås for en **stasjonær adiabatisk prosess uten akselarbeid**, Her er $Q = 0$ og $W_s = 0$ og energibalansen (4.14) blir ganske enkelt (se Figur 4.7)

$$\boxed{H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}} \quad \text{eller} \quad \boxed{\underbrace{H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}}_{\Delta H_{\text{flows}}} = 0} \quad (4.15)$$

dvs. entalpien til innstrømmen(e) er lik entalpien til utstrømmen(e). Den enkle “entalpibalansen”³ (4.15) er meget viktig ved praktiske beregninger, og gjelder for eksempel for

- blandeprosess (gjerne med trykkendring)
- strømning gjennom ventil (med trykkendring)
- adiabatisk prosess med fazeendring
- adiabatisk kjemisk reaktor

Kommentarer.

³ Vi ser at energibalansen (4.14) får form av en “entalpibalanse”, men dette er egentlig misvisende siden entalpi ikke er en konservert størrelse. Uttrykket “entalpibalanse” bør derfor unngås eller man bør i det minste bruke anførelstegn.

- Den generelle energibalansen (4.10), evt. sammen med den tilsvarende differensielle versjonen i (11.11), dekker de fleste tilfeller du vil komme bort i når det gjelder å sette opp energibalanser over "store" kontrollvolumer. Den eneste modifikasjonen du kan trenge er å ta med bidrag for andre energiformer (f.eks. kinetisk eller potensiell energi) og arbeidsformer (f.eks. elektrisk arbeid for en brenselcelle) som ble neglisjert over.
- Energibalansen kan være i enhet [J], [J/s], [J/mol] eller [J/kg] avhengig av hva vi har valgt som basis for massen.
- Ofta brukes Δ -variable og vi skriver den generelle energibalansen (4.10) på formen

$$\underbrace{\Delta U_{\text{system}}}_{U_f - U_0} + \underbrace{\Delta H_{\text{flows}}}_{H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}} = Q + W_n \quad (4.16)$$

- Vi kan også skrive energibalansene på **differensiell form** (det er vanlig i termodynamikken). Med vår standard antagelse om at indre energi er den dominerende energiformen ($dE = dU$) fås den differensielle versjonen av den generelle energibalansen (4.3):

$$dU_{\text{system}} + dH_{\text{flows}} = dQ + dW \quad (4.17)$$

Her deler vi som over arbeidet i (nyttig) "non-flow" og (unyttig) "flow" arbeid

$$dW = dW_n + d(pV)_{\text{flows}}$$

Ved å innføre entalpien for strømmene fås da den differensielle versjonen av (4.16):

$$dU_{\text{system}} + dH_{\text{flows}} = dQ + dW_n \quad (4.18)$$

I denne boka er akselarbeid og volumendringsarbeid vanligvis de viktigste bidragene til det "nyttige" arbeidet, dvs. $dW_n = dW_s + dW_{dV} = dW_s - p_{\text{ex}}dV$.

- For et **lukket system** har vi $dH_{\text{flows}} = 0$ og $dW_s = 0$ (siden et eventuelt akselarbeid gir et volumendringsarbeid som allerede er med i ledet $dW_{dV} = -p_{\text{ex}}dV$), og energibalansen blir $dU_{\text{system}} = dQ + dW_{dV} = dQ - p_{\text{ex}}dV$.
 - For en **stasjonær flow-prosess** har vi $dU_{\text{system}} = 0$ og $dV = 0$, og energibalansen blir $dH_{\text{flows}} = dQ + dW_s$.
- Advarsel.** Ovenfor har vi skilt mellom endringen av energi innenfor systemgrensen ($\Delta U = \Delta U_{\text{system}}$) og endringen i energi for strømmene som går inn og ut av systemet (ΔH_{flows}). Imidlertid er det ganske vanlig at man ved bruk av Δ -variable ikke skiller klart mellom disse og det kan medføre en del forvirring. For eksempel skrives ofte energibalansen (4.14) for en stasjonær strømningsprosess (åpent system) på formen $\Delta H = Q + W_s$, som for tilfeller uten akselarbeid (f.eks. for en varmeveksler eller en kjemisk reaktor med varmetilførsel) gir

$$\underbrace{\Delta H}_{\Delta H_{\text{flows}}} = Q \quad (\text{stasjonær strømningsprosess uten arbeid}) \quad (4.19)$$

der det er underforstått at $\Delta H = \Delta H_{\text{flows}} = H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$. La oss nå betrakte et *lukket system* der energibalansen (4.12) gir $\Delta U = Q - \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}}dV$ (der $\Delta U = U_f - U_0$). Vi antar at volumendringen skjer reversibelt slik at $p_{\text{ex}} = p$. For tilfellet med konstant p blir da energibalansen $\Delta U = Q^{\text{rev}} - p\Delta V$ (der $\Delta V = V_f - V_0$) og innføring av entalpien $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V$, gir

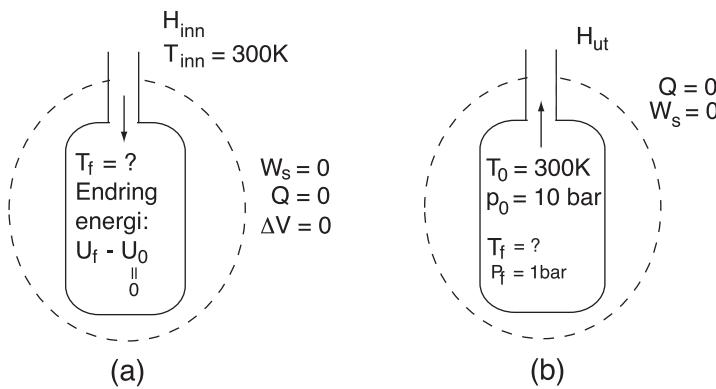
$$\underbrace{\Delta H}_{\Delta H_{\text{system}}} = Q^{\text{rev}} \quad (\text{lukket system med konstant trykk}) \quad (4.20)$$

der det er underforstått at $\Delta H = \Delta H_{\text{system}} = H_f - H_0$. Likheten mellom de to energibalansene (4.19) og (4.20) har forårsaket mye forvirring (inklusive for undertegnede

i sin studietid) – så vær oppmerksom! Likheten har forledet mange til å tro at bruk av entalpi i energibalansen forutsetter konstant trykk. Men dette er ikke tilfellet for en strømningsprosess (åpent system) der entalpien H kommer inn i energibalansen (4.19) som summen av strømmens indre energi og strømningsarbeid, og derfor ikke har noe med konstant trykk å gjøre (slutt Advarsel).

For de fleste beregningene i denne boka vil vi bruke spesialtilfellene stasjonær prosess (ligning 4.14) eller lukket system (ligning 4.12), men la oss nå se på et eksempel der vi må bruke energibalansen på den generelle formen i (4.10).

Eksempel 4.2 Fylling av gass på tank.



Figur 4.5: (a) Fylling av gass på tank. (b) Tømming av gass fra tank.

En tom (evakuert) tank fylles med luft med temperatur $T_{\text{inn}} = 300\text{K}$ som vist i Figur 4.5a. Finn temperaturen T_f i tanken etter fyllingen. Det antas ideell gass, adiabatiske forhold ($Q = 0$), og at $\gamma = C_p/C_V = 1.4$ er konstant (det vil vise seg at disse sparsomme opplysningene er nok til å løse oppgaven). La oss bruke som basis at det fylles på 1 mol gass.

Løsning. Volumet av tanken er konstant ($V_f = V_0$) og det utføres ikke noe akselarbeid ($W_s = 0$). Videre er $U_0 = 0$ siden det ikke er noen masse i tanken initialet, og det er ingen utstrøm så $H_{\text{ut}} = 0$. Den generelle energibalansen (4.10) blir da

$$U_f = H_{\text{inn}} \quad (4.21)$$

dvs. indre energien i tanken er lik entalpien for det som er påfylt. Vi uttrykker (som vanlig) indre energi ved entalpien,

$$U_f = H_f - p_f V_f = H_f - RT_f \quad [\text{J/mol}]$$

der den siste likheten gjelder siden $pV = RT$ for 1 mol ideell gass. Energibalansen (4.21) gir da

$$H_f - H_{\text{inn}} = RT_f$$

For ideell gass er entalpien kun en funksjon av temperaturen (dvs. uavhengig av trykket) og antagelsen om konstant varmekapasitet gir (se også (A.45)):

$$H_f - H_{\text{inn}} = C_p(T_f - T_{\text{inn}})$$

som er entalpiendringen når 1 mol gass tas fra inntilstanden til tilstanden f . Energibalansen for 1 mol blir da

$$C_p(T_f - T_{\text{inn}}) = RT_f$$

som løst med hensyn på T_f og innsatt $C_p - C_V = R$ [J/mol K] gir

$$T_f = \frac{C_p}{C_V} T_{\text{inn}} = \gamma T_{\text{inn}} \quad (4.22)$$

For luft er $\gamma = C_p/C_V = 1.4$, og vi finner $T_f = 1.4 \cdot 300 = 420$ K, dvs. temperaturen stiger med 120 K. Temperaturøkningen skyldes strømningsarbeidet som den innstrømmende gassen utfører.

Vi antok som basis 1 mol gass, men svaret bli det samme uavhengig av hvilken mengde luft vi fyller på, dvs. utledningen viser at temperaturen i tanken ikke endres under forsøket (!) (så lenge vi initialet har vakuum og neglisjerer varme til oppvarming av veggene i tanken, og kan anta konstant varmekapasitet og ideell gass).

Eksempel 4.3 Tømming av gasstank. En tank (beholder) inneholder en gass ved 10 bar og 300 K (tilstand 0), Figur 4.5b. Tanken tømmes slik at slutt-trykket blir 1 bar. Beregn slutt-temperaturen i tanken (tilstand f) når det antas adiabatisk prosess og $\gamma = C_p/C_V = 1.4$.

Løsning. Dette ligner en del på foregående eksempel (bortsett fra at prosessen går motsatt vei og temperaturen i tanken faller), men det er faktisk ikke fullt så enkelt å løse (prøv selv!). Det viser seg at vi må bruke en differensiell versjon av energibalansen for å løse oppgaven; se side 349 for å lese resten av historien.

4.5 Beregning av entalpi

For å bruke energibalansen (4.12) og (4.14) må vi kunne beregne entalpien H . Siden entalpien er en tilstandsfunksjon kan den enkelt beregnes fra gitte strømdata.

4.5.1 Standardmetoden: “Absolutt” entalpi for hver strøm

Entalpien av hver strøm (den “absolutte” entalpien) er summen av bidragene fra komponentene i strømmene:

$$H_{\text{inn}} = \sum_{\text{komponenter } i} n_{i,\text{inn}} \cdot H_m(i, \text{inn}) \quad (4.23)$$

$$H_{\text{ut}} = \sum_{\text{komponenter } i} n_{i,\text{ut}} \cdot H_m(i, \text{ut}) \quad (4.24)$$

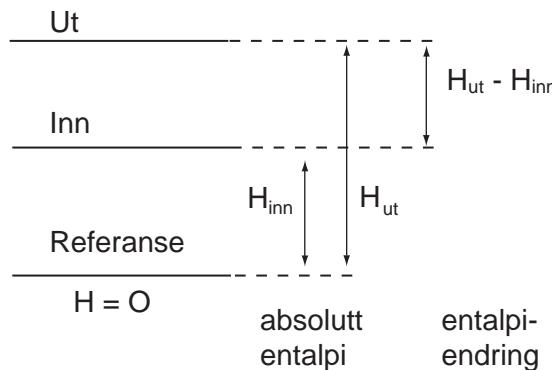
der $H_m(i)$ [J/mol] er den (partielle) molare entalpien for komponent i i blandingen (vi kan alternativt bruke massebasis). Beregning av entalpi er diskutert i mer detalj i Appendix A.13 (side 311). Generelt er $H_m(i)$ en funksjon av sammensetning, temperatur og trykk, men ofte kan vi innføre forenklinger:

- For væsker, faste stoffer, samt gasser ved moderate trykk neglisjeres avhengigheten av trykket p .
- For ideelle blandinger (f.eks. ideell gass, faste stoffer og blanding av “like” væsker) neglisjeres blandingsvarmen (dvs. $H_m(i)$ antas uavhengig av sammensetning) og vi har $H_m(i) = H_m^*(i)$ der $H_m^*(i)$ er entalpien av ren komponent i .

Entalpi må alltid angis i forhold til en referansetilstand, og vi velger ofte elementene ved $T_{ref} = 298.15$ K og $p_{ref} = p^\ominus = 1$ bar som felles referansetilstand (med $H = 0$). For ideell gass ved temperaturen T har vi da (se side 311 for mer detaljer om temperaturavhengigheten):

$$H_m(i, T) = H_m^*(i, T) = \Delta_f H_m^\ominus(i, 298) + \int_{298}^T C_{p,m}(i, T) dT \quad [\text{J/mol}] \quad (4.25)$$

der $\Delta_f H_m^\ominus(i, 298)$ er dannelsesvarmen for ren komponent i som ideell gass ved 298.15 K og 1 bar. Som nevnt på side 321 finnes det mange andre muligheter for valg av referansetilstand (noe som skape litt forvirring), og spesielt for systemer der det ikke skjer kjemisk reaksjon kan det være tungvint å gå hele veien tilbake til elementene. Det anbefales likevel at man normalt velger elementene ved 298 K som referansetilstand.



Figur 4.6: Alternative metoder for evaluering av entalpi.

4.5.2 Alternative metode: Direkte evaluering av entalpiendring (delprosessmetoden)

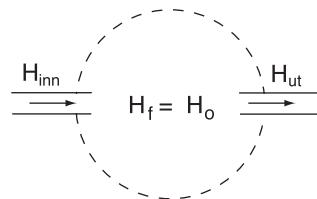
Det finnes en *alternativ metode for entalpievaluering* ("metode 2") der man unngår å ta stilling til referansetilstanden. Fra den stasjonære energibalansen (4.14) ser vi at vi strengt tatt ikke trenger å evaluere strømmens absolute entalpi, H_{in} og H_{ut} , men snarere endringen $H_{in} - H_{ut}$ (se Figur 4.6). Dette er basis for delprosessmetoden som er spesielt hensiktsmessig ved håndberegninger. Siden entalpi er en tilstandsfunksjon kan endringen $H_{ut} - H_{in}$, finnes som summen av entalpiendringene for *tenkte delprosesser* som tar oss fra innstrømmer til utstrømmer,

$$H_{ut} - H_{in} = \sum_i \Delta_i H$$

der $\Delta_i H$ er entalpiendringen ved en (tenkt) delprosess i . Fordi man hele tiden evaluerer forskjeller er det her ikke nødvendig å eksplisitt innføre referansetilstand. Den alternative metoden gir naturligvis samme resultat (og ved litt ettertanke ser man at den tilsvarer at man velger de kombinerte innstrømmene som referansetilstand for entalpi).

I eksemplene under vil vi illustrere begge metodene (absolutt entalpi og entalpiendring for delprosesser) for evaluering av entalpi. De gir selvfølgelig samme svar.

4.6 Energibalanse for blandeprosesser

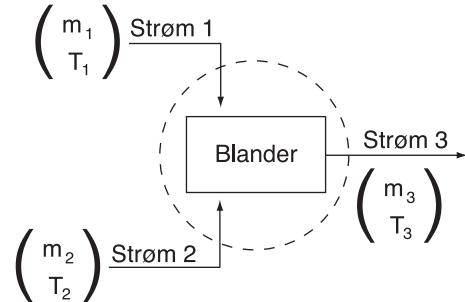


Figur 4.7: Den stasjonære energibalanse er $H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}$ [J/s] for adiabatisk prosess ($Q = 0$) uten akselarbeid ($W_s = 0$).

I dette avsnittet skal vi betrakte stasjonære blandeprosesser. For en blandeprosess er $Q = 0$ (adiabatisk) og $W_s = 0$ (intet akselarbeid) og energibalansen blir ganske enkelt $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0$, se (4.15) og Figur 4.7.

Vær sikker på at du forstår disse eksemplene!

Eksempel 4.4 Blanding av kaldt og varmt vann. *Vann med temperatur T_1 (strøm 1) skal blandes med vann med temperatur T_2 (strøm 2) for å lage vann med temperatur T_3 (utstrøm). Formulér energibalansen for prosessen når det antas konstant varmekapasitet.*



Figur 4.8: Flytskjema for blanding av kaldt og varmt vann

Løsning. *Massebalansen gir (se Figur 4.8)*

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad [\text{kg}]$$

Energibalansen $H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}$ gir

$$H_3 = H_1 + H_2$$

Standardmetoden for beregning av entalpi. *Det skjer ingen reaksjon og vi velger å bruke vann (ren komponent) ved T_{ref} som referanse. Med konstant varmekapasitet C_p [J/kg K] og væske ved T_{ref} som referansestilstand blir da entalpien (absolutt) for de tre strømmene*

$$H_1 = m_1 C_p (T_1 - T_{\text{ref}})$$

$$H_2 = m_2 C_p (T_2 - T_{\text{ref}})$$

$$H_3 = m_3 C_p (T_3 - T_{\text{ref}})$$

og energibalansen gir

$$\underbrace{m_3 C_p (T_3 - T_{\text{ref}})}_{H_3} = \underbrace{m_1 C_p (T_1 - T_{\text{ref}})}_{H_1} + \underbrace{m_2 C_p (T_2 - T_{\text{ref}})}_{H_2} \quad [\text{J}] \quad (4.26)$$

Ved å multiplisere massebalansen $m_3 = m_1 + m_2$ med $C_p T_{\text{ref}}$ får vi

$$m_3 C_p T_{\text{ref}} = m_1 C_p T_{\text{ref}} + m_2 C_p T_{\text{ref}}$$

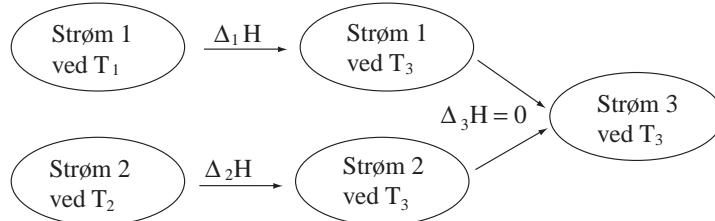
og ved å subtrahere dette fra (4.26) får vi energibalansen

$$m_3 C_p T_3 = m_1 C_p T_1 + m_2 C_p T_2$$

Ved å innføre massebalansen $m_3 = m_1 + m_2$ kan dette skrives

$$m_1 C_p (T_3 - T_1) + m_2 C_p (T_3 - T_2) = 0 \quad (4.27)$$

Vi ser altså at referansetemperaturen T_{ref} faller ut, noe vi også hadde fått ved å bruke "trikset" med å direkte sette $T_{\text{ref}} = 0$. Generelt referansetilstanden alltid ut dersom vi har prosesser med kun oppvarming (dvs. uten faseovergang og reaksjon).



Figur 4.9: Tilstandsdiagram for blanding av kaldt og varmt vann: Entalpiendring fra innstrømmer (strøm 1 og 2) til utstrømmer (strøm 3) fås ved å summere tenkte delprosesser.

Kontroll: Entalpiendring for delprosesser. Vi skal direkte evaluere entalpiendringen $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$ for å danne utstrøm 3 fra innstrømmene 1 og 2 ved å summere følgende tenkte delprosesser (se Figur 4.9):

1. Varme opp strøm 1 fra T_1 til T_3 , $\Delta_1 H = m_1 C_p (T_3 - T_1)$.
2. Varme opp strøm 2 fra T_2 til T_3 , $\Delta_2 H = m_2 C_p (T_3 - T_2)$.
3. Blande sammen de to strømmene ved temperaturen T_3 . Det er ingen blandingsvarme (siden begge er vann ved samme temperatur), dvs. $\Delta_3 H = 0$.

Siden entalpi er en tilstandsfunksjon fås $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H$, og energibalansen $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0$ gir

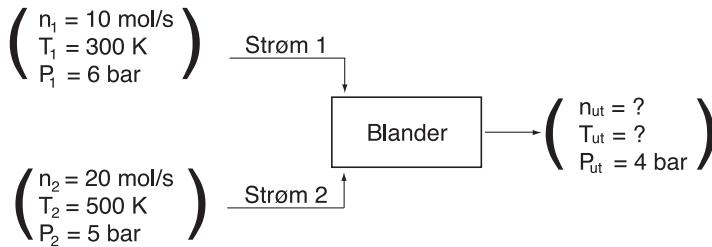
$$m_1 C_p (T_3 - T_1) + m_2 C_p (T_3 - T_2) = 0$$

som (selvfølgelig) er identisk med det vi fant i (4.27).

Kommentar. Flytskjema og tilstandsdiagram. Merk forskjellen mellom flytskjemaet i Figur 4.8 og tilstandsdiagrammet i Figur 4.9.

- I *flytskjemaet*, som representerer den virkelige prosessen, er prosessenhetene (der endringene skjer) vist ved blokker, mens strømmene (med sin gitte tilstand) er vist med streker. Flytskjemaet er det viktigste i prosessteknikken.
- I *tilstandsdiagrammet*, som representerer tenkte endringer fra inn- til utstrømmer, er det omvendt: tilstandene er sirkler og endringene er piler.

Eksempel 4.5 Blanding av to gass-strømmer med ulik sammensetning.⁴ En gassstrøm på 10 mol/s ved 300 K og 6 bar og med varmekapasitet $C_{p,1} = 30 \text{ kJ/mol K}$ (strøm 1) og en annen gassstrøm på 20 mol/s ved 500 K og 5 bar og med varmekapasitet $C_{p,2} = 65 \text{ kJ/mol K}$ (strøm 2), blandes for å lage en kombinert strøm ved 4 bar. Hva er temperaturen av blandingen når det antas ideell gass og konstante varmekapasiteter?



Figur 4.10: Flytskjema for blanding av to gass-strømmer

Løsning. La oss med en gang slå fast at trykkene ikke har noe å si for løsningen av oppgaven siden entalpien er uavhengig av trykket for ideell gass (men vi merker oss i alle fall at utstrømmen har lavere trykk enn innstrømmen, noe som er rimelig). Massebalansen gir (se Figur 4.10):

$$n_{\text{ut}} = n_1 + n_2 = 10 + 20 = 30 \quad [\text{mol/s}]$$

Energibalansen (4.14) skrives

$$H_{\text{ut}} = H_1 + H_2 \quad [\text{J/s}]$$

Standardmetoden for beregning av entalpi. Med komponentene ved T_{ref} som referansestilstand og med antagelse om konstant varmekapasitet blir entalpien av strømmene

$$H_{\text{ut}} = n_{\text{ut}} C_{p,\text{ut}} (T_{\text{ut}} - T_{\text{ref}})$$

$$H_1 = n_1 C_{p,1} (T_1 - T_{\text{ref}}); \quad H_2 = n_2 C_{p,2} (T_2 - T_{\text{ref}})$$

hvor C_p [J/mol K] er den molare varmekapasiteten. For ideell blanding er varmekapasiteten $C_{p,\text{ut}}$ av blandingen lik den molart midlere verdien, dvs.

$$C_{p,\text{ut}} = \frac{n_1 C_{p,1} + n_2 C_{p,2}}{n_{\text{ut}}} \quad [\text{J/mol K}]$$

Kombinasjon av disse ligningene gir

$$(n_1 C_{p,1} + n_2 C_{p,2}) T_{\text{ut}} = n_1 C_{p,1} T_1 + n_2 C_{p,2} T_2$$

(dvs. T_{ref} faller som forventet ut), og vi får

$$T_{\text{ut}} = \frac{n_1 C_{p,1} T_1 + n_2 C_{p,2} T_2}{n_1 C_{p,1} + n_2 C_{p,2}} = \frac{10 \cdot 30 \cdot 300 + 20 \cdot 65 \cdot 500}{10 \cdot 30 + 20 \cdot 65} = 462.5 \text{ K}$$

⁴ Vi får det samme resultatet i dette eksemplet om vi ser på en ideell blanding av to væskestrømmer.

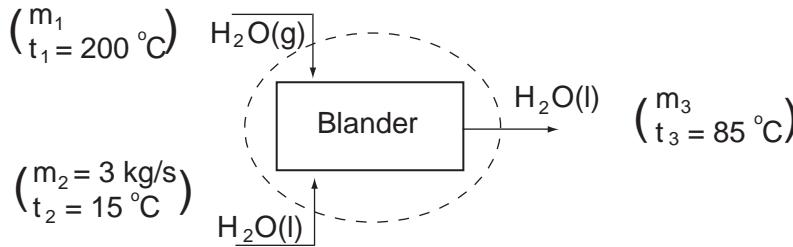
Kontroll: Entalpiendring for delprosesser. For å danne utstrømmen fra innstrømmene ser vi på følgende tenkte prosesser:

1. Varme opp strøm 1 fra T_1 til T_{ut} : $\Delta_1 H = n_1 C_{p,1}(T_{ut} - T_1)$.
2. "Varme opp" strøm 2 fra T_2 til T_{ut} : $\Delta_2 H = n_2 C_{p,2}(T_{ut} - T_2)$ (egentlig er dette en avkjøling siden $T_{ut} < T_2$).
3. Blande sammen de to strømmene ved temperaturen T_{ut} : For en ideell gass er blandingsvarmen null, dvs. $\Delta_3 H = 0$.

Vi har da at $H_{ut} - H_{inn} = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H$ og energibalansen $H_{ut} - H_{inn} = 0$ gir

$$\underbrace{n_1 C_{p,1}(T_{ut} - T_1)}_{\Delta_1 H > 0} + \underbrace{n_2 C_{p,2}(T_{ut} - T_2)}_{\Delta_2 H < 0} = 0$$

Vi kan se dette slik at den varmemengden som avgis når strøm 2 avkjøles til blandingens temperatur ($\Delta_2 H$) balanserer med varmemengden som trengs for å varme opp strøm 1 ($\Delta_1 H$). Løsning av ligningen gir som over $T_{ut} = 462.5\text{ K}$.



Figur 4.11: Flytskjema for oppvarming av vann ved innblåsing av damp

Eksempel 4.6 Oppvarming ved innblåsing av damp. Vanndamp ved $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (strøm 1) blandes med en vannstrøm på $m_2 = 3\text{ kg/s}$ med temperatur $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (strøm 2) for å lage en oppvarmet vannstrøm med temperatur $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (strøm 3). Hvor mye vanndamp $m_1\text{ [kg/s]}$ må tilsettes? (Data: Fordampningsvarmen for vann ved $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ er 40.6 kJ/mol som er lik 2257 kJ/kg . Varmekapasitetene antas konstante og lik 4.18 kJ/kg K (væske) og 1.87 kJ/kg K (damp).)

Løsning. Flytskjemaet er vist i Figur 4.11. Vi evaluerer direkte entalpiendringen ved å summere følgende tenkte delprosesser:

1. Strøm 1 (gass) avkjøles fra $t_1 = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $t_b = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\Delta_1 H = m_1 C_p(g)(t_b - t_1)$.
2. Strøm 1 kondenseres ved $100\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\Delta_2 H = m_1(-\Delta_{vap}H) = m_1(-2257)\text{ [kJ]}$ (det negative fortegnet skyldes at vi kondenserer som er den motsatte prosessen av fordampning).
3. Strøm 1 (som nå er væske) avkjøles fra $t_b = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ til blandetemperaturen $t_3 = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\Delta_3 H = m_1 C_p(l)(t_3 - t_b)$.
4. Strøm 2 oppvarmes fra $t_2 = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ til blandetemperaturen $t_3 = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\Delta_4 H = m_2 C_p(l)(t_3 - t_2)$.
5. De to strømmene (som nå begge er vann ved $85\text{ }^{\circ}\text{C}$) blandes for å danne utstrømmen: Det er ingen blandingsvarme, dvs. $\Delta_5 H = 0$.

Energibalansen $H_{ut} - H_{inn} = \sum_i \Delta_i H = 0$ gir da

$$m_1 \cdot 1.87 \cdot (-100) + m_1(-2257) + m_1 \cdot 4.18 \cdot (-15) + 3 \cdot 4.18 \cdot 70 = 0 \quad [\text{kJ}]$$

og vi finner $m_1 = 0.350\text{ kg/s}$.

Vi merker oss fra eksemplene over at den alternative metoden med evaluering av entalpiendringer for delprosesser ("metode 2") ofte er enklere ved håndberegninger. Dette gjelder imidlertid for enklere prosesser, og mer generelt (og spesielt for bruk med datamaskin) anbefales det å bruke standardmetoden der man evaluerer den "absolutte" entalpien av hver strøm, se (4.23)-(4.24) ("metode 1").

Øving 4.1 *Løs eksempel 4.6 ved å evaluere de absolutte entalpier. (a) Velg referansestilstanden som væske ved $t_{ref} = 15^\circ C$. (b) Velg referansestilstanden som væske ved $t_{ref} = 85^\circ C$ (beregnene blir her nesten identiske med det som er gitt i eksempel 4.6).*

4.6.1 Øvinger blandingsvarme

Under følger noen relativt enkle øvingsoppgaver der man må kombinere masse- og energibalansen.

Øving 4.2 Blanding av varmt saltvann *Det skal lages 2.5 kg/s varmt saltvann med 1 vekt% salt og $37^\circ C$ ved å blande følgende strømmer: Strøm 1 er rent vann ved $8^\circ C$. Strøm 2 inneholder 10% salt og er $80^\circ C$. Strøm 3 inneholder 1% salt og er $50^\circ C$. (a) Hvor mye trengs av hver strøm? Skriv klart ned hvilke antagelser du gjør. (b) Hvor mye trengs hvis strøm 3 inneholder 2% salt?*

(Svar. (a) 0.841, 0.093, 1.566 [kg/s]. (b) 0.670, -0.145, 1.965 [kg/s]; det negative fortegnet er naturligvis ufysisk eller det kan tolkes som at vi blander sammen strøm 1 og 3 og etterpå på en mystisk måte greier å fjerne en strøm med temperatur og sammensetning som strøm 2.)

Øving 4.3 Prosess for fremstilling av oljeblanding. *Det skal lages 1kg/s av et produkt som er en vannløsning med 30 vekt% olje og temperatur $20^\circ C$ i en to-trinns prosess. I trinn 1 blandes strøm 1 og strøm 2 sammen, og i trinn 2 kjøles produktet ned til ønsket temperatur. Strøm 1 er rent vann ved $15^\circ C$ og strøm 2 er ren olje ved $90^\circ C$. (du kan bruke fysikalske data som for vann). Beregn mengden av strøm 1 og 2 samt kjølebehovet. (Svar. 0.7 kg/s, 0.3 kg/s, 73.3 kW).*

Øving 4.4 En noe annen prosess for å lage oljeblanding. *Det skal lages 1kg/s av et produkt som er en vannløsning med 30 vekt% olje og temperatur $20^\circ C$ i en to-trinns prosess. I trinn 1 blandes strøm 1 og strøm 2 sammen, og i trinn 2 fjernes noe rent vann (strøm 3) ved dekantering (olje og vann kan tenkes å danne to faser når de står litt). Strøm 1 er rent vann ved $15^\circ C$ og strøm 2 er ren olje ved $90^\circ C$. Beregn mengden av de tre strømmene. (Dette ligner mye på øving 4.3 men merk at du her skal blande direkte til ønsket temperatur.) (Svar. 4.2, 0.3, 3.5 [kg/s]).*

Øving 4.5 *Gjenta øving 4.4 men anta at den dekanterte strømmen (strøm 3) inneholder 2 vekt% olje. (Svar. 5.6, 0.4, 5.0 [kg/s] dvs. taper 0.1 kg/s olje).*

Øving 4.6 Enda en prosess for oljeblanding. *Det skal lages 1kg/s av et produkt som er en vannløsning med 30 vekt% olje og temperatur $20^\circ C$ i en to-trinns prosess. I trinn 1 blandes strøm 1 og strøm 2 sammen, og i trinn 2 fjernes noe rent vann (strøm 3) ved avdampning (dampen trekkes av under vakuum). Strøm 1 er rent vann ved $15^\circ C$ og strøm 2 er ren olje ved $90^\circ C$. Beregn mengden av de tre strømmene. (Dette ligner meget på øving 4.3 men merk at kjølingen her skjer ved avdampning. Du kan bruke fysikalske data som for rent vann; se øving A.5 for beregning av fordampningsvarme av vann ved $20^\circ C$.) Beregn mengden av de tre strømmene. (Svar. 0.7297, 0.3, 0.0297 [kg/s]).*

Før du går videre anbefales det at du leser Appendix A.14 (side 314) om termokjemi.

4.6.2 Blandingsvarme og temperaturendring ved blanding

“Blandingsvarmen” $\Delta_{\text{mix}}H$ er varmen som må tilføres for å holde konstant temperaturen ved blanding av strømmer med ulik sammensetning (men med samme temperatur). Blandingsvarmen er relatert til endringer i krefter og bindinger mellom molekylene når man blander strømmer med ulik sammensetning, og kan sees på som en “svak utgave” av reaksjonsvarmen. Blandingsvarme er nærmere diskutert i Appendix A.14.2 (side 315) og noen data er gitt på side 373.

I eksemplene ovenfor har vi neglisjert blandingsvarmen og det er ofte en rimelig antagelse. Men spesielt ved blanding av vann med sterke syrer eller baser kan blandingsvarmen (løsningsvarmen, fortynningsvarmen) være betydelig.

La oss se på følgende problem: Hva er blandingens (“utstrømmens”) temperatur T_{mix} når vi blander to innstrømmer med lik temperatur T_0 ? Fra energibalansen gjelder for blandeprosessen at entalpien er konstant, dvs.

$$H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0 \quad (4.28)$$

men dette betyr naturligvis ikke at temperaturen er konstant. Vi evaluerer entalpiendringen $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = \Delta_1H + \Delta_2H$ som summen av to tenkte delprosesser:

1. Blande ved konstant temperatur (T_0): $\Delta_1H = \Delta_{\text{mix}}H(T_0)$ = blandingsvarmen.
2. Ta blandingen fra T_0 til T_{mix} : $\Delta_2H = C_p(T_{\text{mix}} - T_0)$ (vi har her antatt at C_p for blandingen er konstant i dette temperaturområdet).

Fra (4.28) blir da temperaturendringen ved blandingen

$$\underbrace{T_{\text{mix}} - T_0}_{\Delta T} = \frac{-\Delta_{\text{mix}}H(T_0)}{C_p} \quad (4.29)$$

Eksempel 4.7 Veisalt. Beregn temperaturstigningen når vi løser 100 g CaCl_2 (veisalt) i 0.9 kg vann slik at vi får 1 kg løsning.

Løsning. Fra dataene på side 373 er blandingsvarmen for en fortynnet løsning lik -75 kJ/mol veisalt (et negativt tall betyr at det “frigjøres” varme ved blandingen), som med molvekt 111 g/mol er lik -0.68 kJ/g veisalt, dvs. $\Delta_{\text{mix}}H = -68 \text{ kJ/kg}$ løsning. Varmekapasiteten for løsningen antas som for vann, dvs. $C_p = 4.18 \text{ kJ/kg K}$, og vi antar at vann og veisalt er ved samme temperatur før blandingen. Temperaturstigningen er da fra (4.29) lik

$$\Delta T = \frac{-\Delta_{\text{mix}}H}{C_p} = \frac{68 \text{ kJ/kg}}{4.18 \text{ kJ/kg K}} = 16 \text{ K}$$

Kommentar: På molbasis har vi 1.6% veisalt og 98.4% vann så dette er en fortynnet løsning.

Eksempel 4.8 “Syre i vann går an – vann i syre blir uhyre”. Vi skal se om denne “lab-regelen” bekreftes av dataene for blandingsvarmer gitt på side 373 ved å beregne temperaturstigningen når vi blander (a) 1 g ren svovelsyre i 1 kg vann, og (b) 1 g vann i 1 kg ren svovelsyre.

Løsning. (a) “Syre i vann”: Vi har 1 g ($= \frac{1 \text{ g}}{98.1 \text{ g/mol}} = 0.0102 \text{ mol}$) H_2SO_4 og 1 kg ($= \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 55.5 \text{ mol}$) vann, dvs. molforholdet mellom vann og syre er $n =$

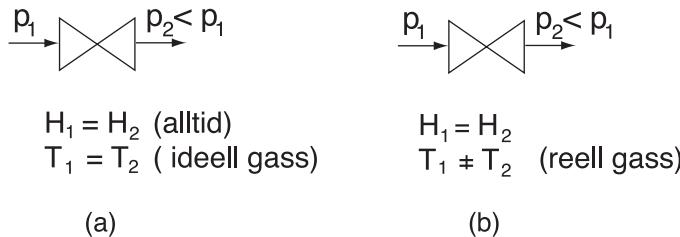
$55.5\text{mol}/0.0102\text{mol} = 5444$. Fra dataene er blandingsvarmen $-96 \text{ kJ/mol } H_2SO_4$ dvs. $\Delta_{\text{mix}}H = -96 \cdot 0.0102 = -0.98 \text{ kJ/kg løsning}$, og med en varmekapasitet på 4.18 kJ/kg K (vann) blir temperaturstigningen (det utvikles varme) $0.98/4.18 = 0.23 \text{ K}$.

(b) "Vann i syre": Vi har 1g (0.0555 mol) vann og 1 kg (10.2 mol) H_2SO_4 , dvs. molforholdet er $n = 0.0555/10.2 = 0.0054$. Fra dataene er blandingsvarmen $-0.226 \text{ kJ/mol } H_2SO_4$ dvs. $\Delta_{\text{mix}}H = -0.226 \cdot 10.2 = -2.30 \text{ kJ/kg løsning}$, og med en varmekapasitet på 1.42 kJ/kg K (H_2SO_4) blir temperaturstigningen $2.30/1.42 = 1.62 \text{ K}$, dvs. ca. 7 ganger høyere.

Konklusjon: Labregelen er bekreftet.

Øving 4.7 Det skal lages 1.5 kg/s av en 33 vekt-% svovelsyre-løsning ved å blande 1 kg/s vann med $0.5 \text{ kg/s } H_2SO_4$. Fødestrømmene er ved $20^\circ C$. (a) Finn temperaturstigningen for en adiabatisk prosess når det antas følgende data for 33-vekt-% svovelsyre: $c_P = 3 \text{ kJ/kg k}$, $\Delta_{\text{mix}}H(20^\circ C) = -214 \text{ kJ/kg}$. (b) Bestem kjølebehovet hvis produktet skal være ved $20^\circ C$. (Svar. (a) 71 K , (b) 321 kW).

4.7 Ventil: Isentalpisk trykkavspenning



Figur 4.12: Trykkavspenning av (a) ideell gass og (b) reell gass

En meget viktig industriell prosess er trykkavspenning (trykkavlastning) over ventil ("struping"), se Figur 4.12. Prosessen er adiabatisk ($Q = 0$) og det tas ikke ut noe akselarbeid ($W_s = 0$). Under forutsetning av at kinetisk og potensiell energi kan neglisjeres, har vi da for en stasjonær prosess (uten akkumulering) at $H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}$. Her er det kun snakk om én strøm og for å vise dette klarere erstatter vi "inn" med "1" og tilsvarende "ut" med "2". Energibalansen blir da

$$H_2 = H_1 \quad (4.30)$$

dvs. vi har en *isentalpisk prosess* der strømmens entalpi er uendret. Dette er et meget viktig resultat og brukes svært mye!

Eksempel 4.9 Trykkavspenning av ideell gass over ventil. En gass-strøm ved 10 bar og 303 K avspennes over en ventil til 2 bar. Hva er gass-temperaturen etter ventilen hvis man antar ideell gass?

Energibalansen gir $H_2 = H_1$ og siden $n_2 = n_1 \text{ [mol/s]}$ (massebalansen) fås at den molare entalpien er konstant. For en ideell gass med konstant sammensetning er (den molare) entalpien kun en funksjon av temperaturen og det følger at

$$\text{Ideell gass: } T_2 = T_1$$

dvs. temperaturen er uendret (!). Dette forutsetter at vi kan neglisjere endringer i kinetisk energi.

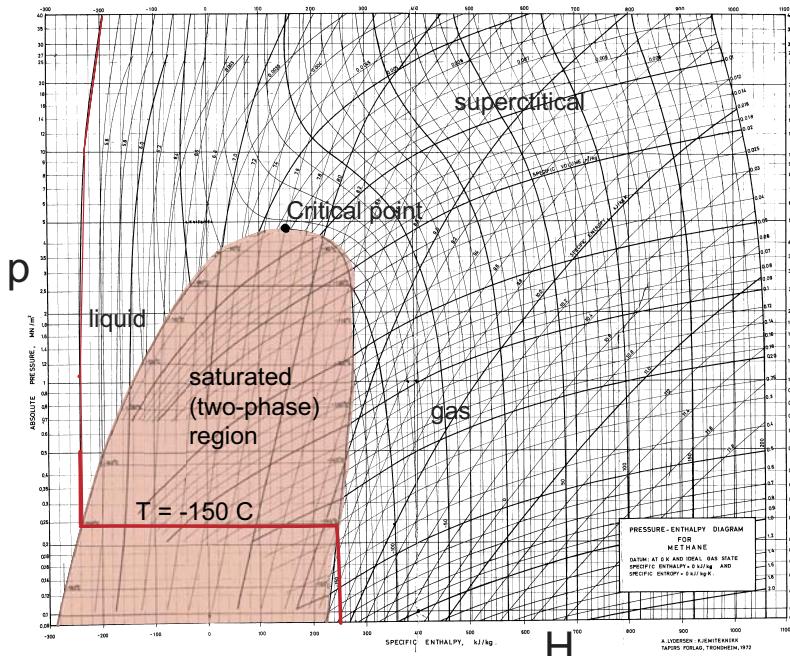
Også for en **reell gass** er prosessen isentalpisk, $H_1 = H_2$, men her fås ofte en viss avkjøling ved trykkavspenning fordi det vanligvis kreves energi til å trekke gassmolekylene fra hverandre – dette er den såkalte Joule-Thompson-effekten. For håndberegninger med reelle gasser er det hensiktsmessig å bruke termodynamiske diagrammer som diskutert i neste avsnitt.

4.8 Termodynamiske tilstandsdiagrammer

Termodynamiske diagrammer brukes ved håndberegninger for rene komponenter. De gir også god innsikt, og det anbefales å bruke litt tid på å studere slike diagrammer. Tre termodynamiske tilstandsdiagrammer er vedlagt boka:

- pH -diagram for metan (side 374)
- pH -diagram for ammoniakk (side 375)
- HS -diagram for vann (side 376)

Forstørre versjoner av disse diagrammene finnes på bokas hjemmeside sammen med diagrammer for en del andre komponenter.



Figur 4.13: Trykk-entalpi (pH)-diagram for metan (se også side 374)

4.8.1 Trykk-entalpi (pH)-diagram

For en gitt mengde (f.eks. 1 kg) av en ren komponent er det tilstrekkelig å spesifisere to uavhengige variable for å bestemme tilstanden (se side A.3). I et trykk-entalpi-diagram er de to uavhengige variable spesifikk entalpi h [kJ/kg] og trykk p [MN/m²] (på log-skala). Inntegnet på diagrammet er linjer for konstant temperatur [°C] (isotemer), konstant spesifikk entropi [kJ/kg K] og konstant spesifikt volum [m³/kg]. Vi ser at isotermene er omtrent vertikale, unntatt i tofaseområdet der de er horisontale.

I pH-diagrammet i figur 4.13 er angitt fire regioner: væske til venstre, tofase nederst i midten, gass nederst til høyre og superkritisk øverst til høyre. I virkeligheten er ikke gass og væske så klart definert – for ved å gå via den superkritiske regionen kan man komme fra gass til væske (og omvendt) uten å observere noe faseskifte.

Hvordan definerer vi da gass og væske? La oss starte med det klart avgrensede “mettede” tofase-området med både gass og væske (merk at “mettet” gass ofte kalles damp). **Væske** defineres vanligvis som det området der $T < T_c$ (kritisk temperatur) $p > p_{sat}(T)$ (metningstrykket for væske ved temperatur T). **Gass** er området der $p < p_c$ (kritisk trykk) og $T > T_{sat}(p)$ (koketemperatur ved gitt trykk). Det gjenværende området der $T > T_c$ og $p > p_c$ er det **superkritiske** området. Du må imidlertid ikke ta disse definisjonene for bokstavlig fordi det ikke er noen *fundamental* forskjell mellom gass og væske – i hvert fall ikke dersom trykket er så høyt at vi ikke har ideell gass.

pH-diagram for metan. La oss se nærmere på pH-diagrammet for metan i figur 4.13 (se større diagram på side 374). Entalpien og entropien er gitt med ideell gass ved 0K som referanse, men dette har ingen betydning for bruken av diagrammet. *La oss følge isotermen ved -150°C* (som er lavere en den kritiske temperaturen på -83 °C): Vi begynner ved 200 bar (=20 MN/m²) (øverst til venstre i diagrammet). Her er entalpien -207 kJ/kg. Det kritiske trykk for metan er 45 bar, så vi er her godt over det kritiske trykk. Vi senker trykket og følger isotermen. Ved 10 bar er entalpien falt med 33 kJ/kg til -240 kJ/kg, dvs. vi må fjerne entalpi (kjøle) for å holde konstant temperatur (dvs. vi er i en noe “uvanlig” del av diagrammet hvor de frastøtende kreftene mellom molekylene dominerer slik at isotermene heller mot høyre og Joule-Thompson-effekten er positiv). Ved lavere trykk kommer vi inn i området der metan oppfører seg mer slik det forventes av en væske. For det første har vi her at linjene for konstant volum er omtrent vertikale, dvs. volumet er uavhengig av trykket. Videre er isotermen omtrent vertikal, dvs. entalpien avhenger ikke av trykket. Ved noe under 2.5 bar når vi tofaseområdet. Tilførsel av varme (entalpi) vil her medføre at væske fordamper under konstant trykk og temperatur. Isotermen er derfor horisontal i tofaseområdet. Til slutt er all væsken fordampet og vi har kommet til høyre i tofaseområdet med kun gass. Her er entalpien ca. 246 kJ/kg. Her blir isotermen igjen nesten vertikal, noe som viser at gassen er nærliggende.

La oss nå følge isotermen ved 0°C (som er over den kritiske temperaturen): Ved 200 bar er entalpien 350 kJ/kg. Når vi nå senker trykket ved konstant temperatur vil vi hele tiden holde oss i gassområdet, og siden isotermen heller mot venstre må vi tilføre varme (entalpi) for å holde konstant temperatur (vi er her inne i et mer “normalt” område hvor de tiltrekksende kreftene mellom molekylene dominerer og vi må bruke energi for å trekke dem fra hverandre). Ved 100 bar er entalpien 450 kJ/kg, og ved 20 bar er den 560 kJ/kg. Ved lavere trykk oppfører gassen seg mer ideelt, og ved 1 bar er entalpien omtrent 570 kJ/kg.

pH-diagram for ammoniakk. På ammoniakk-diagrammet er det i tofaseområdet også inntegnet linjer for konstant dampfraksjon x , men egentlig er denne

informasjonen unødvendig fordi man kan beregne x ved å avlese de tilhørende entalpiene for mettet væske (h_l) og mettet damp (h_v). Fra en energibalanse har vi at

$$x = \frac{h - h_l^{\text{sat}}}{h_g^{\text{sat}} - h}$$

For eksempel, la oss betrakte ammoniakk ved 0.5 bar (0.05 MN/m²) i tilstanden der entalpien er $h = 100$ kJ/kg. Fra diagrammet avleser vi at de tilhørende mettede entalpier er $h_g^{\text{sat}} = -111$ kJ/kg og $h_l^{\text{sat}} = 1296$ kJ/kg. Vi har da at dampfraksjonen er $x = \frac{100 - (-111)}{1296 - (-111)} = 0.150$ som stemmer med den gitte verdien på diagrammet.

4.8.2 Entalpi-entropi (HS)-diagram

Her er de to uavhengige variable spesifikk entropi s [kJ/kg K] og spesifikk entalpi h [kJ/kg] og det er inntegnet linjer for konstant trykk og temperatur. Tilstandsdiagrammet for vann på side 376 viser området for gass og overkritisk samt deler av tofaseområdet.

4.8.3 Kjøling ved ekspansjon i ventil (choke)

Det er to måter å få til kjøling når man ekspanderer (avspenner, struper) et fluid i en ventil (choke); se Figur 4.12):

- Joule-Thompson-effekten.** Når en *reell gass* ekspanderes i en ventil fås vanligvis et temperaturfall ($\Delta T = T_2 - T_1 < 0$) på grunn av Joule-Thompson-effekten; se ammoniakk i eksempel 4.10. Merk at vi her ser på gasser, eller mer generelt fluider som ikke endrer fase. Merk også at Joule-Thompson-effekten er null for ideell gass.
- Flash-effekt.** Når en *væske* ekspanderes i en ventil får ved tilstrekkelig lavt trykk p_2 en fordampning. Siden fordampning krevet energi gir denne "flashingen" et temperaturfall (kjøling), men den har ingen ting med Joule-Thompson-effekten å gjøre. Normalt er kjøleeffekten ved flashing vesentlig større enn Joule-Thompson-effekten. Dette er grunnen til at de fleste kjøleskap og klimaanlegg (AC) vanligvis bruker flashing for å få til kjøling; se eksempel 8.6 (side 177).

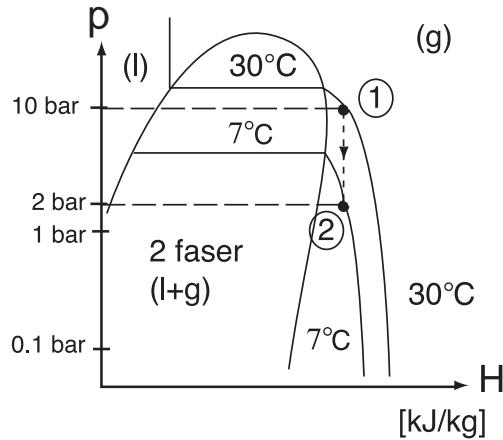
Eksempel 4.10 Avspenning av reell gass (ammoniakk) over ventil. Vi ser igjen på trykkavspenningen fra 10 bar og 30°C (gass) til 2 bar i eksempel 4.9, men nå med ammoniakk (reell gass) i stedet for ideell gass. Energibalansen gir

$$H_2 = H_1$$

og fra trykk-entalpi diagrammet for ammoniakk (se Figur 4.14) avleser vi at entalpien ved $T_1 = 303\text{K}$ (30 °C) og 10 bar er $H_1 = 1400$ kJ/kg (dette er i forhold til referansestanden som her er mettet væske ved 0 °C der man har valgt $H = 100$ kJ/kg; men den absolute verdien har ingen betydning for beregningene). Entalpien er konstant under prosessen der trykket reduseres til 2 bar, og av diagrammet avleser vi at temperaturen faller til ca. $t_2 = 7$ °C, dvs. vi har et temperaturfall

$$T_2 - T_1 = -23 \text{ K}$$

Ammoniakk oppfører seg altså ikke som en ideell gass i dette området.



Figur 4.14: Trykkavspenning over ventil for ammoniakk

Flashing. Vi starter med ammoniakk som mettet væske ved 10 bar (i diagrammet ser vi at temperaturen da er 24°C) og struper ("flasher") ned til 2 bar. Vi kommer inn i tofaseområdet og av diagrammet avleser vi at fordampningen medfører at temperaturen faller til -20°C , dvs. temperaturfallet er $\Delta T = -44\text{ K}$. Temperurfallet ved flashing er dobbelt så stort som Joule-Thompson-effekten for dette eksemplet.

Øving 4.8 En strøm på 10 kg/s metan ved 200 bar og 0°C struples ned til 1 bar. (a) Hva er temperaturen etter strupingen? (b) Hvor mye varme må tilføres for å få temperaturen tilbake til 0°C ? (Svar. (a) -105°C (b) 2.25 MW).

4.9 Energibalansen med reaksjon

Vi har i Kapittel 3 behandlet massebalansen for systemer med kjemisk reaksjon. For en *stasjonær prosess* kan som vist i (3.7) komponentmassebalansen for en vilkårlig komponent A skrives

$$n_{A,\text{ut}} = n_{A,\text{inn}} + \sum_{\text{uavhengige reaksjoner } j} \nu_{A,j} \xi_j \quad [\text{mol A; mol A/s}]$$

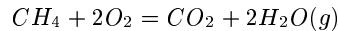
der ξ_j [mol; mol/s] er reaksjonsomfanget for reaksjon j . Fordi komponentmasse ikke er en konservert størrelse inngår det her et "ekstra ledd" $G_A = \sum_j \nu_{A,j} \xi_j$ [mol A; mol A/s] for netto dannet av komponenten ved kjemiske reaksjoner.

På den annen side er energien en konservert størrelse, og den kjemiske energien er inkludert den indre energien U (og derved inkludert i entalpien H). Det er derfor ikke nødvendig med noe "ekstra ledd" i energibalansen for tilfeller med kjemisk reaksjon, dvs. energibalansen (4.14) for en *stasjonær prosess* blir som tilfellet uten reaksjon:

$$H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}} + Q + W_s \quad [\text{J/s}] \quad (4.31)$$

Vi vil nå illustrere bruk av energibalansen, og kombinasjonen med massebalansen, på noen eksempler.

Eksempel 4.11 Forbrenning av metan. I et adiabatisk brennkammer ved 1 bar skjer en kontinuerlig og fullstendig forbrenning av metan (naturgass) etter reaksjonen



Føden er metan og luft ved $25^\circ C$ og det brukes luftoverskudd slik at det er 2.5 ganger mer oksygen i føden enn det som trengs støkometrisk (en grunn er at man for å undertrykke dannelsen av CO ikke ønsker for høy temperatur). Luften antas å inneholde 79% N_2 og 21% O_2 . Øvrige data kan tas fra tabellen på side 372. **Oppgave:** Beregn temperaturen T i brennkammeret.

Løsning. Vi velger som basis 1 mol CH_4 i føden. Fra støkometriken har vi da i føden (innstrøm) 5 mol O_2 og $\frac{0.79}{0.21} \cdot 5 \text{ mol} = 18.81 \text{ mol } N_2$. Reaksjonsomfanget er $\xi = 1 \text{ mol}$, og fra massebalansene ($n_A = n_{A,0} + \nu_A \xi$) blir produktstrømmen som vist i tabellen.

Tabell 4.1: Strømdata for forbrenning av metan

	Fødestrøm Inn [mol]	Produktstrøm Ut [mol]	$C_p^\ominus(298)$ [J/K mol]	$\Delta_f H^\ominus(298)$ [kJ/mol]
CH_4 (g)	1	0	35.31	-74.81
O_2 (g)	5	3	29.36	0
CO_2 (g)	0	1	37.11	-393.51
H_2O (g)	0	2	33.58	-241.82
N_2 (g)	18.81	18.81	29.13	0
T [K]	298	1382		
H [kJ]	-74.81	-74.81		

Entalpien av en strøm er fra (4.23) gitt ved

$$H = \sum_{\text{komponenter } i} n_i \cdot H_m(i, T) \quad (4.32)$$

der n_i er antall mol av komponent i i strømmen. For ideell gass er fra (4.25) den molare entalpien av hver komponent når vi antar konstant varmekapasitet

$$H_m(i, T) = \Delta_f H_m^\ominus(i, 298) + C_{p,m}(T - 298.15) \quad [\text{J/mol}]$$

Vi har her valgt elementene ved $298 K$ som referanse. Siden innstrømmen er ved $298.15 K$ blir det ikke noe C_p -bidrag her og vi får

$$H_{\text{inn}} = \sum_i n_{i,\text{inn}} H_m(i, T_{\text{inn}}) = 1 \cdot (-74.81) + 5 \cdot 0 + 18.81 \cdot 0 = -74.81 \text{ kJ}$$

eller $H_{\text{inn}} = -74810 \text{ J}$. Entalpien av utstrømmen er (regner alt i [J]):

$$\begin{aligned} H_{\text{ut}} &= \sum_i n_{i,\text{ut}} H_m(i, T_{\text{ut}}) = \underbrace{3 \cdot 0 + 1 \cdot (-393510) + 2 \cdot (-241820)}_{\text{dannelsesvarme}} \\ &+ \underbrace{(3 \cdot 29.36 + 1 \cdot 37.11 + 2 \cdot 33.58 + 18.81 \cdot 29.13)}_{C_p\text{-bidrag}} (T_{\text{ut}} - 298.15) \end{aligned}$$

eller $H_{\text{ut}} = -877150 + 740.285 \cdot (T_{\text{ut}}[K] - 298.15) \text{ [J]}$. Energibalansen $H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}$ gir da at reaktortemperaturen er

$$T_{\text{ut}} = 298.15 + \frac{877150 - 74810}{740.285} = 298.15 + 1083.8 = 1382.0 \text{ K} (1109^\circ C)$$

Adiabatisk temperaturendring ved reaksjon. I en adiabatisk reaktor vil temperaturen endres pga. bidrag fra reaksjonsvarmen. Når det antas konstant varmekapasitet gir energibalansen at den adiabatiske temperaturendringen er

$$\Delta_r T = \frac{\sum_j \Delta_r H_j^\ominus(T_0) \xi_j}{C_p} \quad (4.33)$$

der $\Delta_r H_j^\ominus(T_0)$ er standard reaksjonsvarme for reaksjon j ved fødetemperaturen T_0 , ξ_j [mol] er reaksjonsomfanget for reaksjon j , $C_p = \sum_i n_i C_p^\ominus(i)$ [J/K] er varmekapasiteten av produktet, og n_i [mol] er sammensetningen av produktet.

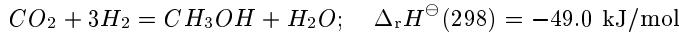
I eksemplet over er $T_0 = 298.15\text{ K}$ og

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus(298\text{K}) &= \Delta_f H^\ominus(CO_2) + 2 \cdot \Delta_f H^\ominus(H_2O) - \Delta_f H^\ominus(CH_4) - 2\Delta_f H^\ominus(O_2) \\ &= (-393.51) + 2(-241.82) - (-74.81) - 2 \cdot 0 = -802.34\text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (4.34)$$

og med $\xi = 1\text{ mol}$ og $C_p = 740.3\text{ J/K}$ blir den adiabatiske temperaturendringen pga. reaksjonen lik $\Delta_r T = \frac{802.34}{740.3}\text{ K} = 1084\text{ K}$ (som stemmer med det vi fant over).

Øving 4.9 Utled (4.33) ved å summere tenkte delprosesser for (1) reaksjon ved T_0 og (2) oppvarming fra $T_{\text{inn}} = T_0$ til reaksjonstemperaturen $T_{\text{ut}} = T_0 + \Delta_r T$ (se også Figur 4.16).

Eksempel 4.12 Energibalanse for metanolreaktor. Dette er en fortsettelse av eksempel 3.9 på side 84. Metanol kan dannes fra CO og CO_2 ved to eksoterme reaksjoner,



Vi antar ideell gass og neglisjerer trykkets innflytelse på entalpien. Data for sammensetningen av totalføden (strøm 1+2) og produktet (strøm 3), samt termodynamiske data er gitt i Tabell 4.2. For å forenkle beregningene antas ideell gass og konstant varmekapasitet.

Reaksjonene foregår som antydet i figur 4.15 i en quench-reaktor der kald fødegass injiseres langs reaktoren for å kjøle den eksoterme reaksjonen (dette er ulikt Statoils metanolreaktor på Tjeldbergodden der kjølingen skjer ved varmeveksling langs reaktoren). Føden til reaktoren består mer presist av en fraksjon f som er ved $60\text{ }^\circ\text{C}$ (strøm 2) og en fraksjon $(1-f)$ som forvarmes til $170\text{ }^\circ\text{C}$ (strøm 1). Oppgaven er å bestemme verdien av f når det er gitt at utløpstemperaturen fra reaktoren skal være $270\text{ }^\circ\text{C}$ (strøm 3).

Løsning. Med 100 mol totalføde (gitt basis) har vi

$$n_1 = 100(1-f); \quad n_2 = 100f; \quad n_3 = 91.46 \quad [\text{mol}] \quad (4.35)$$

og oppgaven er å bestemme f . For å gjøre dette setter vi opp energibalansen over reaktoren som siden prosessen er adiabatisk ($Q = 0$) blir $H_{\text{ut}} = H_{\text{inn}}$, dvs.

$$H_3 = H_1 + H_2 \quad [\text{J}]$$

Her kan entalpien av strømmene 1, 2 og 3 beregnes etter "standardmetoden" med bruk av absolutte entalpier som gitt av (4.23) og (4.25). Energibalansen blir da

$$\sum_i n_{i,3} H_m(i, T_3) = \sum_i n_{i,1} H_m(i, T_1) + \sum_i n_{i,2} H_m(i, T_2) \quad [\text{J}]$$

Tabell 4.2: Strømdata for metanolreaktor

Komponent	Strøm 1+2 [mol]	Strøm 3 [mol]	$C_p^\ominus(298)$ [J/K mol]	$\Delta_f H^\ominus(298)$ [kJ/mol]
CO(g)	3.8	0.9	29.14	-110.53
CO ₂ (g)	2.0	0.63	37.11	-393.51
H ₂ (g)	76.4	66.49	28.82	0
CH ₃ OH(g)	0.3	4.57	43.89	-200.66
H ₂ O(g)	0.2	1.57	33.58	-241.82
CH ₄ (g)	16.8	16.8	35.31	-74.81
N ₂ (g)	0.5	0.5	29.13	0
Totalt	100	91.46		

der $n_{i,3}$ [mol i] er mengde av komponent i i strøm 3, $H_m(i, T_3)$ [J/mol] er den (partielle) molare entalpien av komponent i i strøm 3, etc. I vårt tilfelle foregår alt i gassfase og fra (4.25) fås med antagelsen om konstant varmekapasitet

$$H_m(i, T) = \Delta_f H^\ominus(i, 298) + C_{p,m}(i) \cdot (T - 298.15K) \quad [\text{J/mol}]$$

Siden sammensetningen (molfraksjonene $x_{i,j}$) av strømmene er kjent, men ikke mengdene (av strøm 1 og 2) er det hensiktsmessig å innføre molare (midlere) entalpier for strømmene. Energibalansen kan da skrives

$$n_3 H_{m,3} = n_1 H_{m,1} + n_2 H_{m,2} \quad [J] \quad (4.36)$$

Her er den molare entalpien for strøm j

$$H_{m,j} = \frac{H_j}{n_j} = \sum_i \frac{n_{i,j}}{n_j} H_m(i, T_j) = \sum_i x_{i,j} H_m(i, T_j) \quad [\text{J/mol}]$$

som ved å innføre uttrykket for $H_m(i, T)$ kan skrives

$$H_{m,j} = \Delta_f H_j^\ominus(298) + C_{p,m,j} \cdot (T_j - 298.15K) \quad [\text{J/mol}] \quad (4.37)$$

der den midlere dannelsesentalpien $\Delta_f H_j^\ominus(298)$ [J/mol] og midlere varmekapasiteten $C_{p,m,j}$ [J/mol K] for strøm j er

$$\Delta_f H_j^\ominus(298) = \sum_i x_{i,j} \Delta_f H^\ominus(i) \quad [\text{J/mol}]$$

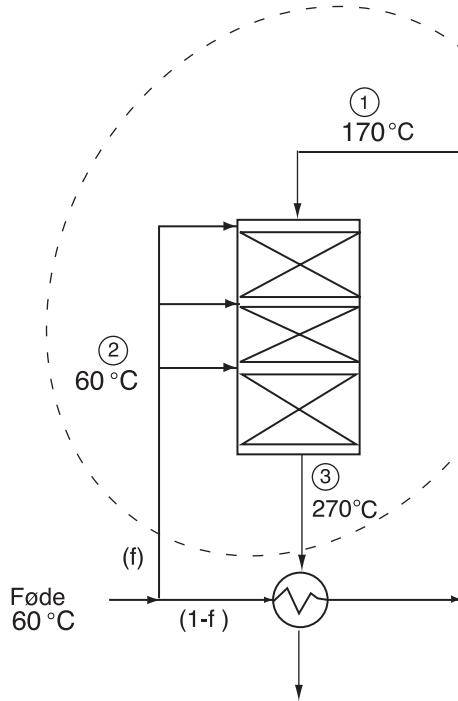
$$C_{p,m,j} = \sum_i x_{i,j} C_{p,m}(i) \quad [\text{J/molK}]$$

Nå er vi klar for å sette inn tall. For fødestrømmene (strøm 1 og 2) fås

$$\begin{aligned} \Delta_f H_1^\ominus(298) &= \sum_i x_{i,1} \Delta_f H^\ominus(i) = 0.038 \cdot (-110.53) + 0.02 \cdot (-393.51) + 0.764 \cdot 0 + 0.003 \cdot (-200.66) \\ &\quad + 0.002 \cdot (-241.82) + 0.168 \cdot (-74.81) + 0.005 \cdot 0 = -25.72 \quad [\text{kJ/mol}] \end{aligned}$$

og for produktstrømmen (strøm 3) fås tilsvarende $\Delta_f H_3^\ominus(298) = -31.72 \text{ kJ/mol}$. Varmekapasiteten for strøm 1 og 2 blir

$$C_{p,m,1}(298) = C_{p,m,2}(298) = \sum_i x_i C_p^\ominus(i, 298) = 0.038 \cdot 29.14 + 0.02 \cdot 37.11 + 0.764 \cdot 28.82$$



Figur 4.15: Metanolreaktor med forvarming av føden og bråkjøling (quenching) langs reaktoren

$$+0.003 \cdot 43.89 + 0.002 \cdot 33.58 + 0.168 \cdot 35.31 + 0.005 \cdot 29.13 = 30.14 \text{ J/K mol}$$

For strøm 3 fås tilsvarende $C_{p,m,3}(298) = 30.91 \text{ J/mol K}$. Dette er varmekapasiteten ved 298 K, men vi antar i det videre at varmekapasiteten er konstant uavhengig av temperaturen. Fra (4.37) fås da følgende "absolusette" molare entalpier for de tre strømmene med elementene ved 298.15 K som referanse:

$$H_{m,1} = -25.72 + 30.14 \cdot 10^{-3} \cdot 145 = -25.72 + 4.37 = -21.35 \text{ [kJ/mol]}$$

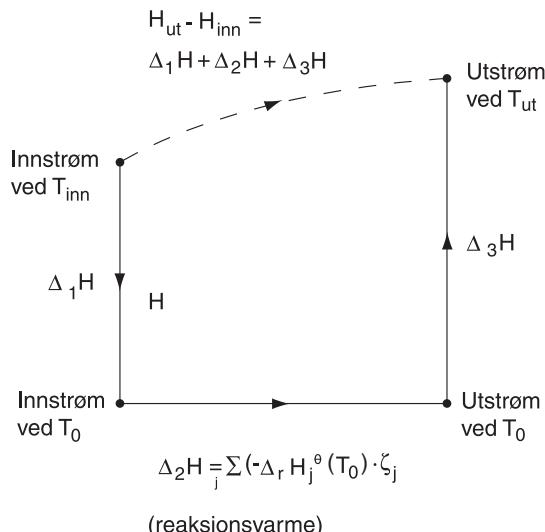
$$H_{m,2} = -25.72 + 30.14 \cdot 10^{-3} \cdot 35 = -25.72 + 1.05 = -24.67 \text{ [kJ/mol]}$$

$$H_{m,3} = -31.72 + 30.91 \cdot 10^{-3} \cdot 245 = -31.72 + 7.57 = -24.15 \text{ [kJ/mol]}$$

Dette sammen med (4.35) gir innsatt i energibalansen (4.36) $f = (22.09 - 21.35)/(24.67 - 21.35) = 0.22$, dvs. 22% av føden må tilføres som kald quench-gass.

Kontroll: Entalpiendring for delprosesser ("metode 2"). Vi løser her problemet ved å direkte evaluere entalpiendringene. Vi kjenner reaksjonsvarmen ved 298 K og for å gå fra innstrømmene til utstrømmen tenker vi oss følgende delprosesser (se Figur 4.16):

1. Lage reaktorføden ved temperaturen T_0 (vi velger her $T_0 = 298.15 \text{ K}$):
 - (a) Ta strøm 1 fra $T_1 = 443 \text{ K}$ (170°C) til 298.15 K (avkjøling): $\Delta_{1,a}H = n_1 C_{p,m,1}(T_1 - 298.15) = 100(1 - f) \cdot 30.14 \cdot (298.15 - 443) \text{ J} = -437(1 - f) \text{ kJ}$.
 - (b) Ta strøm 2 fra $T_2 = 333 \text{ K}$ (60°C) til 298.15 K (avkjøling): $\Delta_{1,b}H = n_2 C_{p,m,2}(T_2 - 298.15) = 100f \cdot 30.14 \cdot (298.15 - 333) \text{ J} = -105f \text{ kJ}$.
 - (c) Blande de to strømmene ved 298.15 K (ingen blandingsvarme siden sammensetningene er like), $\Delta_{1,c}H = 0$.



Figur 4.16: Energibalanse for reaktor med reaksjonsvarme som delprosess

2. Reagere ved T_0 slik at vi danner utstrømmen ved $T_0 = 298\text{ K}$. Det er to reaksjoner og entalpiendringen for denne delprosessen er:

$$\Delta_2 H = \xi_1 \Delta_r H_1^\ominus(298) + \xi_2 \Delta_r H_2^\ominus(298)$$

Fra eksempel 3.9 (side 84) (og også fra dataene i tabellen) er reaksjonsomfangene $\xi_1 = 2.9\text{ mol}$ og $\xi_2 = 1.37\text{ mol}$. De to reaksjonsvarmene kan utledes fra dataene for dannelsesvarmen $\Delta_f H^\ominus(i, 298)$ gitt i tabellen. For den første reaksjonen fås ved å bruke data fra Tabell 4.2:

$$\Delta_r H_1^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\ominus(i) = (-1) \cdot -110.53 + (-2) \cdot 0 + (+1) \cdot (-200.66) = -90.13\text{ kJ/mol}$$

(dvs. reaksjonen er eksoterm). Tilsvarende er for den andre reaksjonen

$$\Delta_r H_2^\ominus = (-1) \cdot -393.51 + (-3) \cdot 0 + (+1) \cdot (-200.66) + (+1) \cdot (-241.82) = -48.97\text{ kJ/mol}$$

(også eksoterm). Dette gir "reaksjonsvarmen" $\Delta_3 H = 2.9\text{ mol} \cdot (-90.13)\text{ kJ/mol} + 1.37\text{ mol} \cdot (-48.97)\text{ kJ/mol} = -328.47\text{ kJ}$ (dette er et negativt tall som betyr at vi må kjøle for å holde temperaturen konstant).

3. Varme opp strøm 3 fra $T_0 = 298.15\text{ K}$ til $T_{ut} = T_3 = 543\text{ K}$ (270°C): $\Delta_3 H = n_3 C_{p,m,3}(T_3 - 298.15) = 91.46 \cdot 30.91 \cdot (543 - 298.15)\text{ J} = 692.6\text{ kJ}$.

Vi har da at

$$H_{ut} - H_{inn} = \Delta_{1a} H + \Delta_{1b} H + \Delta_2 H + \Delta_3 H$$

og energibalansen $H_{ut} - H_{inn} = 0$ gir

$$\underbrace{-437(1-f) - 105f}_{\Delta_1 H} \underbrace{-328.47}_{\Delta_2 H} \underbrace{+692.6}_{\Delta_3 H} = 0 \quad [\text{kJ}]$$

Siden reaktoren opererer adiabatisk, kan dette med ord formuleres slik: "Avkjølingsbehovet for delprosessene 1 og 2 (negative fortegn) må balansere med oppvarmingsbehovet for delprosess 3 (positivt fortegn)". Vi løser ligningen og finner $f = 0.22$ som tidligere.

Kommentar. Utstrømmen (reaktorproduktet) er ved $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ og vi kan alternativt velge $T_0 = T_{\text{ut}} = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (se Figur 4.16). Med data for reaksjonsvarmene ved $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (som vi lett kan finne, se (A.55) og (A.56)) kan vi da beregne $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$ ved å betrakte følgende delprosesser:

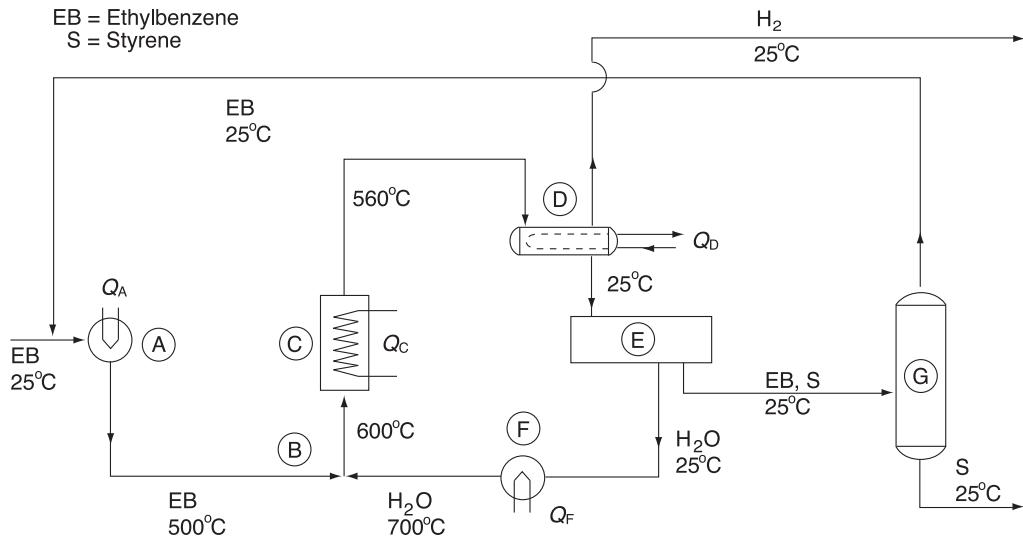
1. (a) Ta strøm 1 fra $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oppvarmingsbehov).
1. (b) Ta strøm 2 fra $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oppvarmingsbehov).
2. Reagere ved $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ (avkjølingsbehov siden reaksjonene er eksoterme).

Merk at bidraget $\Delta_3 H$ i Figur 4.16) er null siden $T_{\text{ut}} = T_0$. Med ord har vi da: "Oppvarmingsbehovet for å varme opp fødestrømmene til utløpstemperaturen (delprosessene 1a og 1b) balanserer med avkjølingsbehovet for reaksjonene ved denne temperaturen (delprosess 2)". Svaret blir naturligvis det samme, dvs. $f = 0.22$ (prøv selv!).

Et tredje alternativ er å reagere ved fødetemperaturen, dvs. velge $T_0 = T_{\text{inn}}$, men det er uhensiktsmessig i dette tilfellet siden fødestrømmene har ulik temperatur.

Vi ser at det er mange veier til målet, noe som skyldes at entalpi er en tilstandsfunksjon.

Øving 4.10 Styrenprosess.



Figur 4.17: Forenklet flytskjema for styren-prosessen

Etylbenzen reagerer til styren ved en katalytisk gassfasreaksjon



I Figur 4.17 er det vist en noe forenklet versjon av prosessens flytskjema. Prosessen foregår ved 1 atm. Føde og resirkulert etylbenzen i væskefase ved $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ blandes og oppvarmes fra $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ til $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ i en fordamper (A). Etylbenzen, som nå er i gassfase, blandes med vanndamp ved $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, og gir reaktorføden ved $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (B) (vanndampen må innblandes for å unngå uønskede bireaksjoner og fjerne karbon fra katalysatoren). I reaktoren (C) er omsetningsgraden 35% (for hvert gjennomløp). Produktet kjøles til $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (D), slik at etylbenzen, styren og vann kondenserer, mens H_2 tas ut som gassprodukt. Vann og

hydrokarboner er uløselige og separeres i en væskeseparator (E). Vannet fordampes (F) og resirkuleres til reaktoren. Hydrokarbonstrømmen separeres i nesten ren etylbenzen (som resirkuleres til fordamperen) og ren styren (produkt) i et destillasjonsanlegg (G). Mengde styrenprodukt skal være 1 kg/s.

Data: Etylbenzen (EB): $C_p(l) = 182 \text{ J/mol K}$; $\Delta_{\text{vap}}H = 36.0 \text{ kJ/mol}$ (ved $t_b = 136^\circ\text{C}$); $C_p(g) [\text{J/mol K}] = 118 + 0.30 \cdot t [^\circ\text{C}]$.

Styren (S): $C_p(l) = 209 \text{ J/mol K}$; $\Delta_{\text{vap}}H = 37.1 \text{ kJ/mol}$ (ved $t_b = 145^\circ\text{C}$); $C_p(g) [\text{J/mol K}] = 115 + 0.27 \cdot t [^\circ\text{C}]$.

Vann (H_2O): $C_p(l) = 75.3 \text{ J/mol K}$; $\Delta_{\text{vap}}H = 40.7 \text{ kJ/mol}$ (ved $t_b = 100^\circ\text{C}$); $C_p(g) [\text{J/mol K}] = 33.4 + 0.01 \cdot t [^\circ\text{C}]$.

Hydrogen: $C_p(g) = 29.1 \text{ J/mol K}$.

Oppgave: (a) Beregn mengde føde og resirkulert etylbenzen (alt i mol/s).

(b) Beregn mengde vann som sirkulerer i reaktorsystemet (i mol/s).

(c) Bestem mengde tilført eller fjernet varme (energi) i fordamperen (A), fordamperen (F) og reaktoren (C) (i J/s).

(d) Diskuter muligheten for å redusere energiforbruket.

(e) I figuren mangler det en fødestrøm som skal erstatte tap av vann i produktene. Hvor stor må denne minst være dersom damptrykket av vann ved 25°C er 0.03 atm slik at hydrogenproduktet inneholder 3 mol% vann.

Svar. (a) 9.615 mol/s og 17.586 mol/s. (b) 194.844 mol/s. (c) 3.678 MW (A). 13.40 MW (F). 0.567 MW (C). (e) 0.288 mol/s.

4.10 Energibalanse med kinetisk og potensiell energi

Vi har over neglisjert endringer i kinetisk og potensiell energi. Med disse bidragene inkludert kan den generelle energibalansen (4.10) skrives

$$(U + E_K + E_P)_f - (U + E_K + E_P)_0 = (H + E_K + E_P)_{\text{inn}} - (H + E_K + E_P)_{\text{ut}} + \underbrace{Q + W_s + W_{\Delta V} + W_{\text{el}} + W_{\text{annet}}}_{W_n} [J] \quad (4.38)$$

For en prosessstrøm med masse m [kg] er den potensielle energien

$$E_P = mgz \quad [J]$$

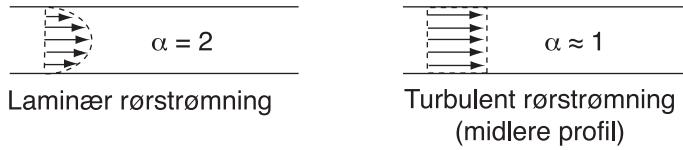
der z [m] høyde i forhold til valgt referanseplan og g [m/s²] er tyngdens akselerasjon. Den kinetiske energien er

$$E_K = m\alpha \frac{v^2}{2} \quad [J]$$

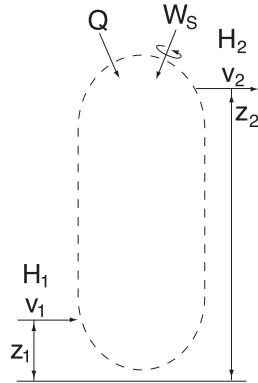
der v middelhastigheten er definert ved

$$v[\text{m/s}] = \frac{\dot{V} [\text{m}^3/\text{s}]}{A [\text{m}^2]}$$

der \dot{V} [m³/s] er volumstrømmen og A [m²] er tverrsnittet (f.eks. tverrsnittet av et rør). Faktoren α korrigerer for at hastigheten ikke er lik over hele tverrsnittet. For turbulent strømning (det mest vanlige) er hastighetsprofilen flatt og $\alpha \approx 1$, mens for laminær strømning i rør er $\alpha = 2$ (dette behandles i mer detalj i fluidmekanikken).



Figur 4.18: Hastighetsprofiler for rørstrømning



Figur 4.19: Stasjonær energibalanse med kinetisk og potensiell energi

Stasjonær prosess

Vi betrakter her igjen en stasjonær kontinuerlig prosess slik at venstre side i (4.38) er null. Den stasjonære energibalansen med potensiell og kinetisk energi inkludert blir hvis vi har kun én innstrøm og én utstrøm (se Figur 4.19):

$$H_2 + m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 = H_1 + m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + Q + W_s \quad [J; J/kg; J/s] \quad (4.39)$$

Vi har her erstattet "ut" med "2" og "inn" med "1" for å forenkle notasjonen og angi klart at vi her kun har én strøm inn og én strøm ut. Det er trivielt å utvide til tilfellet med flere strømmer.

Her har vi mange valg av basis, f.eks. massebasis $[J/kg]$ (der $m = 1 \text{ kg}$) eller pr. tidsenhet $[J/s]$ (der $m = \dot{m} [\text{kg/s}]$ er massestrømmen).

Hastighetene kan finnes fra massebalansen. Massestrømmen [kg/s] ved innløpet er $\dot{m}_1 = \rho_1 \dot{V}_1 = \rho_1 v_1 A_1$ og ved utløpet $\dot{m}_2 = \rho_2 \dot{V}_2 = \rho_2 v_2 A_2$ der v_1 og v_2 [m/s] er middelhastighetene. Massebalansen $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$ [kg/s] gir da "kontinuitetsligningen"

$$\rho_1 v_1 A_1 \equiv \rho_2 v_2 A_2 \quad (4.40)$$

For et **inkompressibelt fluid** (de fleste væsker) er $\rho_1 \equiv \rho_2$, og vi får

$$v_1 A_1 = v_2 A_2 \quad [m^3/s] \quad (4.41)$$

og vi ser at hastigheten er entydig bestemt av tverrsnittet.

I forhold til endringer i indre energi (f.eks. termisk energi) er vanligvis endringene i potensiell og kinetisk energi neglisjerbare. Dette ble illustrert tidligere med fossefall-eksemplet på side 88. Men hvis hastigheten blir meget stor (over 100 m/s) så kan

bidraget fra kinetisk energi bli merkbart. Dette er illustrert i det neste eksemplet hvor man får ising på en ventil som lekker pga. omdanning av entalpi til kinetisk energi.

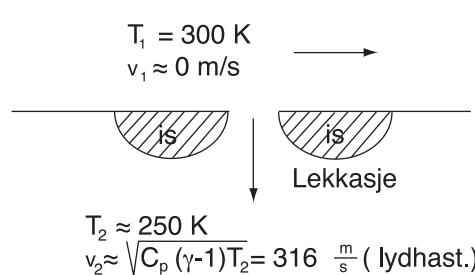
Eksempel 4.13 Ventil som lekker. Ofte kan man oppdage at en ventil lekker fordi det dannes is på ventilen – også i tilfeller hvor gasstemperaturen inni røret er over 0 °C. Dette skyldes at gasshastigheten i lekkasjepunktet kan bli meget stor, og energien til dette hentes ved å senke temperaturen.

Vi ser på et tilfelle der temperaturen er 300 K og trykket er 3 bar på innsiden av røret og man kan neglisjere gasshastigheten der. Vi skal se på fire tilfeller: hastigheten på gassen som strømmer ut av lekkasjepunktet er 100 m/s, 200 m/s, 300 m/s og lik lydhastigheten. Her er lydhastigheten for ideell gass lik

$$c_s = \sqrt{\gamma \frac{R}{M} T} = \sqrt{c_p(\gamma - 1)T} \quad [m/s] \quad (4.42)$$

der c_p [J/kg K] er spesifikk varmekapasitet, $\gamma = c_p/c_v$, og M er molvekten [kg/mol]. Vi bruker tall for luft som ideell gass og antar konstant $c_p = 1$ kJ/kg, K og $\gamma = 1.4$.

Oppgave: Beregn temperaturendringen ΔT for de fire tilfellene.



Figur 4.20: Ventil som lekker

Løsning. Energibalansen (4.39) gir (her på massebasis)

$$h_2 + \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + gz_2 = h_1 + \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + gz_1 + w_s + q \quad [J/kg]$$

Her er $w_s = 0$ og $q = 0$ og med neglisjert potensiell energi får vi

$$h_2 + \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} = h_1 + \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} \quad [J/kg]$$

I vårt tilfelle kan vi sette $v_1 \approx 0$ og vi antar turbulent strømning i lekkasjepunktet slik at $\alpha_2 = 1$. Energibalansen gir da

$$\text{Reell gass: } h_2 - h_1 = -\frac{v_2^2}{2}$$

Med antagelse om ideell gass og konstant varmekapasitet er videre $h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1)$. Energibalansen gir da

$$\text{Ideell gass: } \Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{v_2^2}{2c_p} \quad (4.43)$$

For $v_2 = 100 \text{ m/s}$ fås da

$$\Delta T = -\frac{100^2}{2 \cdot 1000} = -5 \text{ K}$$

og temperaturen for de andre tilfellene er som gitt i tabellen: I det siste tilfellet er hastigheten

$v_2 \text{ [m/s]}$	$\Delta T = T_2 - T_1 \text{ [K]}$
100	-5
200	-20
300	-45
316.2	-50

lik lydhastigheten, $v_2 = c_s = \sqrt{c_p(\gamma - 1)T_2}$. Fra (4.43) har vi da at

$$T_2 - T_1 = -\frac{v_2^2}{2c_p} = -\frac{(\gamma - 1)T_2}{2} \quad (4.44)$$

som løst med hensyn på T_2 gir

$$T_2 = \frac{T_1}{1 + \frac{\gamma-1}{2}} = \frac{T_1}{1.2} = 250 \text{ K}$$

dvs. $T_2 - T_1 = -50 \text{ K}$.

Kommentar. Hastigheten i det trangeste tverrsnittet kan ikke overstige lydhastigheten. Med lydhastigheten som begrensning ($v_2 \leq$ lydhastigheten) kan det ved å kombinere (4.44) og (A.36) (som gjelder for reversibel prosess) vises at trykkforholdet p_2/p_1 må overstige det kritiske trykkforholdet Ψ , dvs.

$$(p_2/p_1) \geq \Psi \quad (4.45)$$

der

$$\Psi = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (4.46)$$

Med $\gamma = 1.4$ fås $\Psi = 0.53$. Dette betyr at hvis omgivelsesstrykket (der lekkasjen kommer ut) er p_0 (f.eks. 1 bar vårt tilfelle) og p_1 overstiger p_0/Ψ (dvs. i vårt tilfelle hvis p_1 overstiger 1 bar/0.53 = 1.88 bar; noe den gjør siden $p_1 = 3$ bar) så vil trykket i trangeste tverrsnitt i lekkasjepunktet være lik $p_2 = \Psi p_1$ (dvs. $p_2 = 0.53 \cdot 3$ bar = 1.59 bar i vårt tilfelle) og hastigheten her vil være lik lydhastigheten. Mer detaljer om dette hører til gassdynamikkdelen av fluidmekanikk.

Som konklusjon på vårt eksempel ser vi at det er sannsynlig at hastigheten i utløpet er nær lydhastigheten (som ligger noe over 300 m/s), og at et temperaturfall på ca. 50K gjør at ising er meget sannsynlig.

4.11 Oppsummering energibalansen

Den generelle energibalansen over tidsperioden t_0 til t_f er

$$\underbrace{U_f - U_0}_{\Delta U = \Delta U_{\text{system}}} + \underbrace{H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}}_{\Delta H_{\text{flows}}} = Q + \underbrace{W_s + W_{\Delta V} + W_{\text{el}} + W_{\text{annet}}}_{W_n}$$

hvor $H_{\text{inn}} = U_{\text{inn}} + p_{\text{inn}}V_{\text{inn}}$ er summen av innstrømmens indre energi og strømningsarbeid, og $H_{\text{ut}} = U_{\text{ut}} + p_{\text{ut}}V_{\text{ut}}$ er summen av utstrømmens indre energi

og strømningsarbeid. W_n er arbeidet, eksklusiv det interne strømningsarbeidet. Her har vi sett på det mest vanlige tilfellet der for energien kun tar med bidrag fra indre energi (U). Dersom andre energiformer er viktige, som kinetisk eller potensiell energi, så kan man alltid legge disse til leddene for U og H . W_s er tilført nyttig mekanisk arbeid (akselarbeid) for en strømningsprosess. I tillegg kan det være andre typer arbeid, f.eks. elektrisk arbeid.

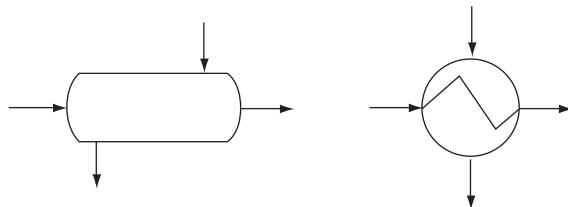
Kapittel 5

Varmeveksling

Varmeveksling er en meget viktig enhetsoperasjon. Vi skal her vise hvordan overført varmemengde Q beregnes.

5.1 Innledning

Med varmeveksling tenker vi på en prosess der formålet er å overføre varme Q til eller fra en prosessstrøm. I industriell skala skjer dette vanligvis i en **varmeveksler** der varme overføres fra varm side (strøm) til kald side (strøm) gjennom varmevekslerens vegg.



Figur 5.1: Flytskjemasyboler for varmeveksler

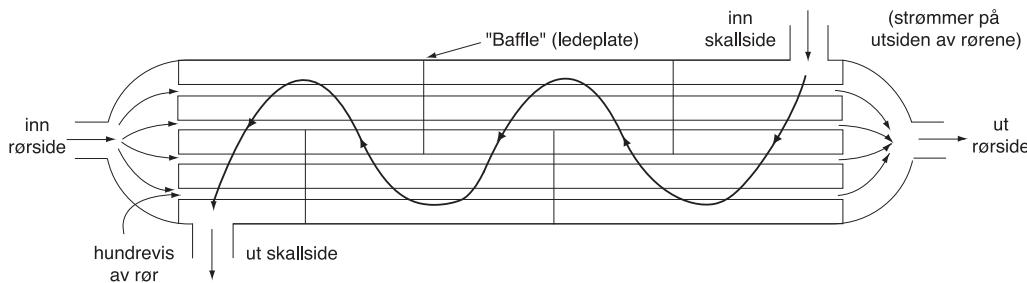
Varmevekslere er svært mye benyttet i prosessindustrien, f.eks. til å

- varme opp, fordampe eller smelte en strøm
- avkjøle, kondensere eller fryse en strøm
- gjenvinne energi ved å koble sammen et oppvarmings- og kjølebehov

Figur 5.2 viser en mye brukt mantel og rør (*shell and tube*) motstrøms varmeveksler. Varmevekslere er også kjent fra dagliglivet:

- En radiator i en bil eller i et hus der varme avgis fra det varme vannet til luften (gass/væske-varmeveksler).
- Kjøleribbene på kjøleskap der varme “tas” fra kjøleskapet og avgis til omgivelsene (gass/væske-varmevekslere).
- I en del bolighus er det plassert en varmeveksler på loftet som bruker utgående luft til å forvarme inngående luft (gass/gass-varmeveksler).

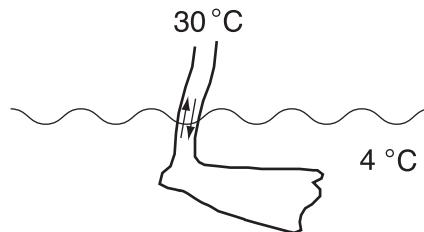
Mennesket bruker stort sett fordampning til avkjøling, men dette er ikke en ren varmevekslingsprosess fordi det også skjer en utveksling av masse.



Figur 5.2: Mantel (skall) og rør (*shell and tube*) varmeveksler med motstrøm

I varmevekslere ønsker man et stort kontaktareal for å få god varmeoverføring; spesielt gjelder dette gass/gass-varmevekslere fordi varmegjennomgangskoeffisienten til gass vanligvis er liten.

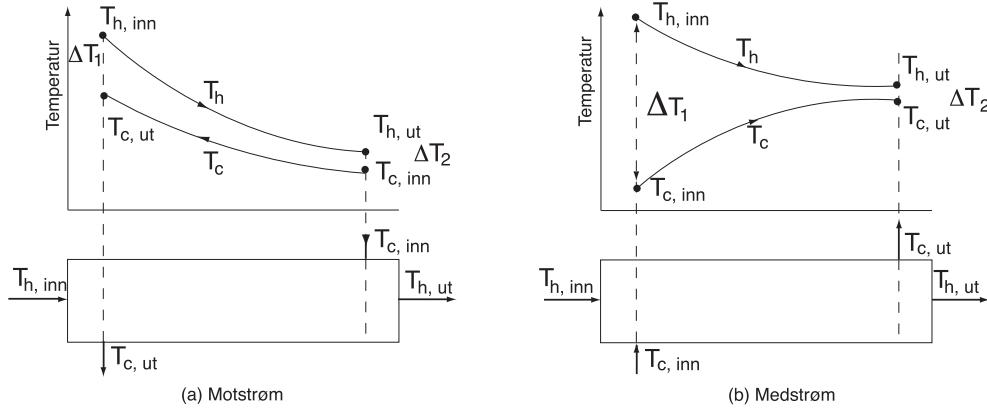
Det finnes to hovedprinsipper for hvordan strømmene kontaktes i en varmeveksler: *medstrøm* eller *motstrøm*. Motstrøm er generelt mest effektivt. Et praktisk eksempel på bruk av motstrømsprinsippet til varmeveksling er en fugl som står med føten i kaldt vann (se Figur 5.3). Motstrømsprinsippet utnyttes også i mange andre sammenhenger,



Figur 5.3: Motstrømsprinsippet: På vei tilbake til fuglekroppen oppvarmes det kalde blodet av det friske varme blodet som går i motstrøm.

blant annet ved masseoverføring i destillasjons-, absorpsjons-, ekstraksjons- og membranprosesser. Et eksempel på det siste er overføring av oksygen til blodet i lunogene.

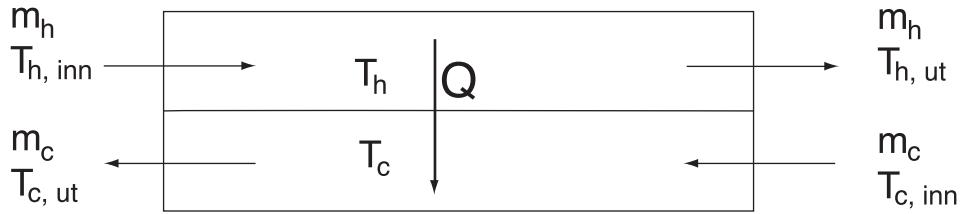
Prinsippet for medstrøms og motstrøms varmeveksling er vist i Figur 5.4 (tilsvarende prinsipp gjelder ved masseoverføring, men med temperatur erstattet med konsentrasjon). I en medstrøms varmeveksler vil temperaturene for strømmene nærme seg hverandre ved utløpet, og det skjer liten varmeoverføring nær utløpet. Ved motstrøms varmeveksling fås bedre utnyttelse av hele varmeveksleren, spesielt dersom varmekapasitetene $(mc_p)_c$ og $(mc_p)_h$ [J/s K] er ganske like for de to strømmene slik at temperaturforløpene blir parallelle. Merk at for tilfellet med motstrøm kan uttemperaturen for den kalde strømmen bli høyere enn uttemperaturen for den varme strømmen, noe som selvsagt er umulig med medstrøm. På tross av at ideell motstrøm er mest effektivt er det ganske vanlig av økonomiske og mekaniske grunner å bruke varmevekslere der vi har en blanding av mot- og medstrøm, f.eks. slik som vist for tilfellet med *one shell pass and two tube passes* i Figur 5.2.



Figur 5.4: (a) Motstrøms og (b) medstrøms varmeveksler

5.2 Beregning (design) av varmeveksler

Betrakt Figur 5.5 der vi på varm side har en strøm m_h [kg/s] som avkjøles fra $T_{h, \text{inn}}$ til $T_{h, \text{ut}}$, mens vi på kald side har en strøm m_c [kg/s] som varmes opp fra $T_{c, \text{inn}}$ til $T_{c, \text{ut}}$.



Figur 5.5: Prinsippskisse av varmeveksler

I dette kapitlet defineres Q ([J/s=W]) som den positive varmemengden som overføres fra varm (h) til kald (c) side. Dette betyr at tilført varme på kald side er Q , og tilført varme på varm side er $-Q$. (Merk at vi dette kapitlet stort sett utelater prikknotasjonen for rater, dvs. vi bruker Q og m i betydningen \dot{Q} og \dot{m}).

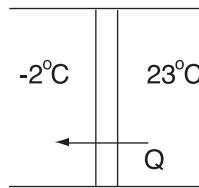
Varmeoverføring

For tilfellet med konstante temperaturer på varm og kald side beskrives varmeoverføringen vanligvis ved ligningen

$$Q = UA\Delta T \quad (5.1)$$

hvor

- $\Delta T = T_h - T_c$ – temperaturdifferanse mellom varm og kald side.
- A [m^2] – arealet av varmeoverføringsflaten.



$$U = 3 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$A = 4 \text{ m}^2$$

$$Q = UA(T_h - T_c) = 300 \text{ W}$$

Figur 5.6: Varmetap gjennom vindu

- U [W/m², K] – total varmegjennomgangskoeffisient.

Eksempel 5.1 Varmetap gjennom vindu. Inneluft med konstant temperatur 23 °C varmeveksles med uteluft med konstant temperatur -2 °C. Varmegjennomgangskoeffisienten U er 3 W/m²K og arealet A av varmeveksleren (som her kan være en glassrute) er 4 m². Beregn overført varmemengde Q (varmetapet).

Løsning. Siden temperaturen på begge sider er konstant kan varmeoverføringen beregnes fra (5.1). Vi får

$$Q = UA(T_h - T_c) = 3 \text{ W/m}^2\text{K} \cdot 4 \text{ m}^2 \cdot 25 \text{ K} = 300 \text{ W}$$

I det generelle tilfellet vil temperaturdifferansen $\Delta T = T_h - T_c$ variere med posisjonen og vi må erstatte ΔT i (5.1) med den midlere temperaturdifferansen $\bar{\Delta T}$. Hvis temperaturdifferansen ved den ene enden av varmeveksleren er ΔT_1 og ved den andre er ΔT_2 , så kan man kanskje gjette at man for $\bar{\Delta T}$ skal bruke den aritmetiske middelverdien $(\Delta T_1 + \Delta T_2)/2$. Men det er ikke fullt så gunstig i virkeligheten fordi vi har størst varmeoverføring der ΔT er stor og temperaturene flater derfor ut i den enden der ΔT er liten. For ideell motstrøm (og også for ideell medstrøm) med *konstante varmekapasiteter* er det korrekte å bruke den logaritmiske midlere temperaturdifferansen (for utledning se side 350) definert ved

$$\boxed{\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)}} \quad (5.2)$$

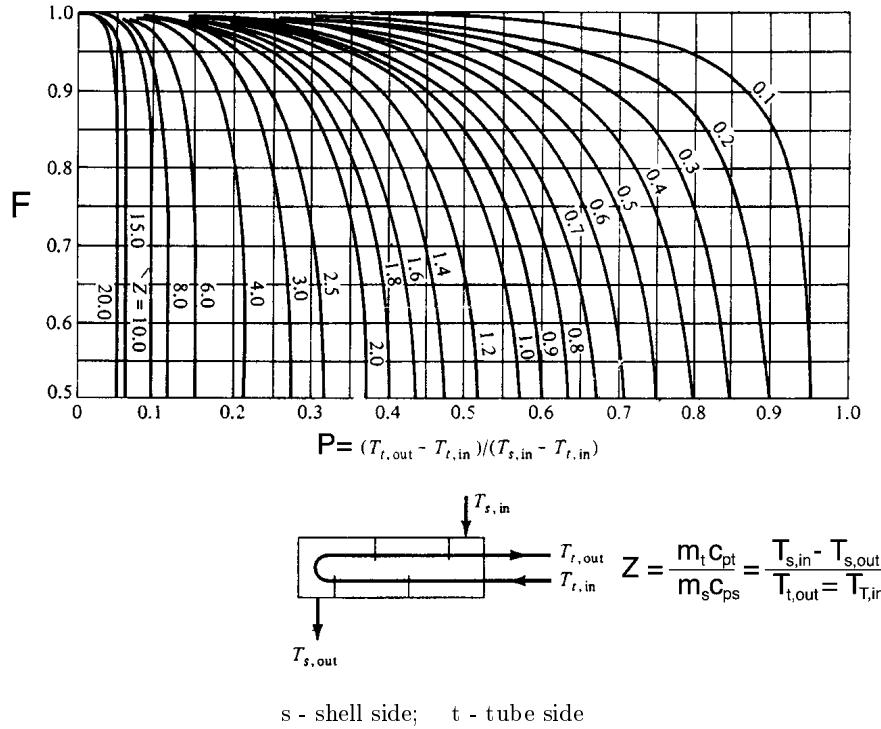
som er lavere enn det aritmetiske middel. Her er ΔT_1 og ΔT_2 temperaturdifferansene mellom varm og kald side ved to endene (inn- og utløpene) (1 og 2) av varmeveksleren:

- For **ideell motstrøm**, se Figur 5.4(a), har vi

$$\Delta T_1 = T_{h,inn} - T_{c,ut}, \quad \Delta T_2 = T_{h,ut} - T_{c,inn} \quad (5.3)$$

- For **ideell medstrøm**, se Figur 5.4(b), har vi

$$\Delta T_1 = T_{h,inn} - T_{c,inn}, \quad \Delta T_2 = T_{h,ut} - T_{c,ut} \quad (5.4)$$



Figur 5.7: Korreksjonsfaktor F i forhold til ideell motstrøm for varmeveksler med "U-sving" på rørsiden (*one shell pass and two tube passes*)

For å korrigere for avvik fra ideell motstrøm (eller ideell medstrøm) introduseres faktoren $F \leq 1$, og vi har da oppsummert for en varmeveksler med konstante varmekapasiteter på varm og kald side

$$Q = UA\Delta T_{lm}F \quad (5.5)$$

Figur 5.2 viser F for en varmeveksler med "U-sving" på rørsiden (*one shell pass and two tube passes*).

Energibalanser

Overført varme beregnes av (5.5). For å beregne en varmeveksler trenger vi i tillegg energibalansene for varm og kald side. Med antagelse om stasjonære forhold gir energibalansen (4.14) for **kald side** (*cold*):

$$(H_{ut} - H_{inn})_c = Q$$

eller

$$m_c (h_{c,ut} - h_{c,inn}) = Q \quad (5.6)$$

der h_c [J/kg] er spesifikk entalpi på kald side og $Q > 0$ er varme tilført (fra varm side). Hvis vi på kald side har fordampning ved konstant temperatur T_c (f.eks. koking av vann ved 100 °C og 1 bar) er $h_{c,ut} - h_{c,inn} = \Delta_{vap}h(T_c)$ [J/kg] = fordampningsvarmen for fluidet på kald side. For tilfeller der vi kan anta konstant varmekapasitet $c_{p,c}$ [J/kg K] på kald side fås

$$Q = m_c c_{p,c} (T_{c,ut} - T_{c,inn}) \quad (5.7)$$

Energibalansen for **varm side (hot)** er tilsvarende

$$(H_{ut} - H_{inn})_h = -Q$$

eller

$$m_h (h_{h,ut} - h_{h,inn}) = -Q \quad (5.8)$$

Hvis vi på varm side har kondensering ved konstant temperatur T_h (f.eks. kondensering av vanndamp ved 120 °C og 2 bar) er $h_{h,ut} - h_{h,inn} = -\Delta_{vap}h(T_h)$ [J/kg] = kondensingsvarmen for fluidet på varm side. For tilfeller der vi kan anta konstant varmekapasitet $c_{p,h}$ [J/kg K] på varm side fås

$$Q = m_h c_{p,h} (T_{h,inn} - T_{h,ut}) \quad (5.9)$$

Eksempel 5.2 Motstrøms varmeveksler (se Figur 5.5). En varm strøm med massestrøm $m_h = 1 \text{ kg/s}$, varmekapasitet $c_{p,h} = 4 \text{ kJ/kg K}$ og temperatur $T_{h,inn} = 360 \text{ K}$ skal kjøles til $T_{h,ut} = 330 \text{ K}$ ved at den varmeveksles med en kald strøm med massestrøm $m_c = 2 \text{ kg/s}$, varmekapasitet $c_{p,c} = 3 \text{ kJ/kg K}$ og temperatur $T_{c,inn} = 320 \text{ K}$. Varmegjennomgangskoeffisienten U er 500 W/m^2 . Beregn varmevekslerens areal når det antas ideell motstrøm.

Løsning. Energibalansen (5.9) på varm side gir

$$Q = m_h c_{p,h} (T_{h,inn} - T_{h,ut}) = 1 \text{ kg/s} \cdot 4 \text{ kJ/kg K} \cdot (360 \text{ K} - 330 \text{ K}) = 120 \text{ kW}$$

Energibalansen (5.7) på kald side gir

$$Q = m_c c_{p,c} (T_{c,ut} - T_{c,inn}) \Rightarrow T_{c,ut} - T_{c,inn} = \frac{Q}{m_c c_{p,c}} = \frac{120}{2 \cdot 3} = 20 \text{ K}$$

dvs. $T_{c,ut} = 340 \text{ K}$. Temperaturdifferansene mellom varm og kald side ved de to endene er da ifølge (5.3) (motstrøm):

$$\Delta T_1 = T_{h,inn} - T_{c,ut} = 360 \text{ K} - 340 \text{ K} = 20 \text{ K}$$

$$\Delta T_2 = T_{h,ut} - T_{c,inn} = 330 \text{ K} - 320 \text{ K} = 10 \text{ K}$$

og logaritmisk midlere temperaturdifferanse er

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} = 14.4 \text{ K}$$

(som vi merker oss er noe lavere enn den aritmetiske middelverdien på 15 K). Fra (5.5) blir da varmevekslerens areal blir under antagelse om ideell motstrøm ($F = 1$):

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{lm}} = \frac{120 \cdot 10^3 \text{ W}}{500 \text{ (W/m}^2 \text{ K)} \cdot 14.4 \text{ K}} = 16.6 \text{ m}^2$$

Bruk		U [W/m ² K]
vann	luft (1 bar)	110-140
vann	gass (1.7 bar)	200-225
vann	gass (3 bar)	225-285
vann	gass (6 bar)	340-400
vann	gass (8 bar)	450-570
vann	olje	740-850
vann	kondenserende propan	710-765
vann	kondenserende nafta	400-450
Vann	vann	1000-1140
olje	olje	450-570
propan (liq)	propan (liq)	625-740
gass (1 bar)	gass (1 bar)	5-40
gass (1.7 bar)	gass (4.4 bar)	280-400
gass (8 bar)	gass (8 bar)	340-450
gass (8 bar)	propan (liq)	340-450
kokende væske	olje	510-680
kokende væske	kondenserende vanndamp	800-900

Tabell 5.1: Typiske varmegjennomgangskoeffisienter for varmevekslere i gass-industrien.
Kilde: *SI Engineering Data Book*, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, USA, 1980

Varmeveksler: Typiske tall og kommentarer

- Typisk er den totale varmegjennomgangs-koeffisienten U for industrielle varmevekslere i området fra 5 W/m² K og opp til 4000 W/m² K; se også Tabell 5.1. De laveste verdiene er for gass/gass-varmevekslere ved lave trykk. Til sammenligning kan vi for en høy-kvalitets dobbel glassrute med kun naturlig konveksjon (lite vind) ha U mindre enn 1 W/m² K. Ved varmetap fra menneskekroppen varier U typisk fra 2 W/m² K (påkledd med lett bris) til 18 W/m² K (bader i vann).
- Arealet på industrielle *shell & tube* varmevekslere er typisk fra 1 m² til 3000 m² (man deler dem ofte opp hvis de blir for store), men *spiral wound* varmevekslere av typen man finner i LNG-anlegg kan ha arealer opp til 50000 m². Typiske varmemengder (Q) i industrielle varmevekslere er fra 10 kW til 100000 kW (=100 MW).
- Uttrykket for ΔT_{lm} i (5.2) er på side 350 utledet med antagelse om konstante varmekapasiteter for strømmene. Uttrykket gjelder også dersom det er konstant temperatur på en av sidene som ved koking og kondensasjon (tilsvarer at varmekapasiteten er uendelig).
- For $1/1.4 < \Delta T_1/\Delta T_2 < 1.4$ (dvs. for tilfeller der temperaturforskjellen mellom de to sidene er rimelig konstant) er feilen mindre enn 1% om man erstatter den logaritmiske temperaturforskjellen med den aritmetisk midlere differansen

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2}$$

Denne er ofte mer hensiktsmessig å bruke ved numeriske beregninger.

- Vi kan tolke $1/U$ som en total "motstand" mot varmeoverføringen. Denne beregnes

vanligvis ved å legge sammen "motstandene" mot varmeoverføringen på kald side ($1/h_c$), på varm side ($1/h_h$) og gjennom veggjen (d/k), dvs.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_h} + \frac{d}{k} \quad [\text{m}^2 \text{ K/W}] \quad (5.10)$$

der h_c [W/m² K] er varmeovergangskoeffisienten på kald side, h_h på varm side, k [W/m K] er termisk konduktivitet og d [m] er vegtykkelsen. Verdiene for h_c og h_h kan finnes fra publiserte korrelasjoner (NB. h må her ikke forveksles med spesifikk entalpi).

Merk at h har å gjøre med varmeovergangen mellom massestrøm og vegg på én side av varmeveksleren, mens U har å gjøre med varmegjennomgangen fra en side til den andre. På engelsk kalles h *heat transfer coefficient* og U *overall heat transfer coefficient*.

6. Den mest vanlige typen varmeveksleren i industrien er en mantel- og rørvarmeveksler (*shell & tube*), se Figur 5.2. Varmeoverføringen er vanligvis best på innsiden av rørene, og vi har derfor vanligvis gassen på rørsiden og væsken på mantelsiden ("utsiden av rørene") i en gass/væske-varmeveksler. Et annet moment er at varmetapet til omgivelsene reduseres ved å ha den kalde strømmen på mantelsiden. Som nevnt hender det ofte at man av mekaniske grunner lar rørene gjøre en sving og lar dem komme ut på opprinnelig side slik at man får en mellomting mellom med- og motstrøm og vi må korrigere varmeoverføringen med en faktor $F < 1$, se Figur 5.2.
7. Temperaturforskjellen $\Delta T = T_h - T_c$ varierer gjennom varmeveksleren, for eksempel som vist i Figur 5.4 for tilfellene med motstrøm og medstrøm. Hvis ΔT er liten kreves en stor varmeveksler med mye areal. En tommelfingerregel ved design, for å unngå unødig store varmevekslere, er å kreve at temperaturforskjellen må være større enn $\Delta T_{\min} = 10$ K.

Eksempel 5.3 Medstrøms varmeveksler. Vi skal gjenta eksempel 5.2 for tilfellet med medstrøms varmeveksling. Hva blir varmevekslerens areal?

Svaret er at dette er umulig med en medstrøms varmeveksler. Temperaturdifferansen i den ene enden er $\Delta T_2 = T_{h,ut} - T_{c,ut} = 330K - 340K = -10K$ (som er negativ og derved umulig). En annen måte å vise at det er umulig er å anta uendelig areal. Vi får da lik temperatur på utstrømmene, dvs. $T_{h,ut} = T_{c,ut} = T$, og energibalansen blir

$$Q = m_c c_{p,c} (T - T_{c,inn}) = m_h c_{p,h} (T_{h,inn} - T)$$

som gir

$$T = \frac{m_h c_{p,h} T_{h,inn} + m_c c_{p,c} T_{c,inn}}{m_h c_{p,h} + m_c c_{p,c}} = \frac{4 \cdot 360 + 6 \cdot 320}{4 + 6} = 336 \text{ K}$$

mens vi ønsket å kjøle ned til $T_{h,ut} = 330$ K (så det går ikke). Til sammenligning vil vi for dette eksemplet med uendelig areal i en motstrøms varmeveksler oppnå $T_{h,ut} = T_{c,inn} = 320K$.

Eksempel 5.4 Varmeveksler med to rørplass. Vi skal gjenta eksempel 5.2 for tilfellet med "U-sving" på rørsiden (to rørplass) som vist i Figur 5.2, og med den varme strømmen på rørsiden (tube side). Hva blir varmevekslerens areal?

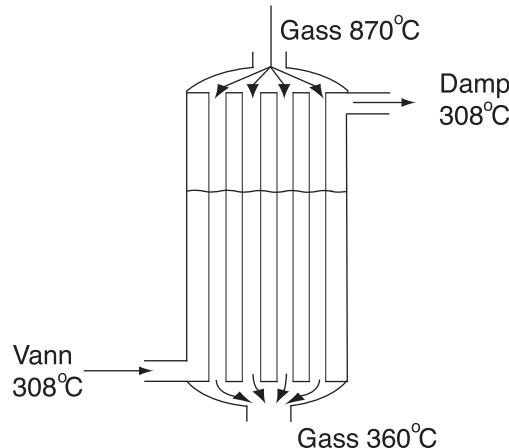
Vi har her en blanding av med- og motstrøm, så på bakgrunn av det foregående eksemplet med medstrøm forventer vi at denne typen varmeveksler er lite egnet i dette tilfellet. For bruk

av diagrammet i Figur 5.2 trenger vi "virkningsgraden" P og C_p -forholdet Z (merk at vi har den varme strømmen på rørsiden, dvs. vi har $h = t$ (tube) og $c = s$ (shell)):

$$P = \frac{T_{t,out} - T_{t,in}}{T_{s,in} - T_{t,in}} = \frac{330 - 360}{320 - 360} = 0.75; \quad Z = \frac{m_t c_{p,t}}{m_s c_{p,s}} = \frac{1 \cdot 4}{2 \cdot 3} = 0.67$$

Vi finner at disse verdiene av P og Z ligger på utsiden av diagrammet, men ved å ekstrapolere kan vi gjette på at F er lavere enn 0.2. Dvs. vi trenger en varmeveksler som har minst 5 ganger større areal enn for ideell motstrøm, og muligens er det ikke mulig å få det til i det hele tatt ($F < 0$). Vi konkluderer derfor med at en motstrøms varmeveksler bør benyttes i dette konkrete tilfellet.

Eksempel 5.5 Areal av varmeveksler for avkjøling av syntesegass. Figur 5.8 viser en motstrøms varmeveksler der 8500 kmol/h (100000 kg/h) varm syntesegass med temperatur 870°C skal avkjøles til 360°C ved fordampning av vann med kontant temperatur 308°C (trykket på vannsiden er 99 bar, dvs. vi genererer det som ofte kalles høytrykksdamp). Varmegjennomgangskoeffisienten er 300 W/m² K. Du kan regne at midlere varmekapasitet på gass-siden er $C_p = 36 \text{ J/mol K}$ og at fordampningsvarmen av vann ved 99 bar er 1350 kJ/kg. Beregn arealet av en ideell motstrøms varmeveksler og beregn produsert dampmengde [t/h].



Figur 5.8: Varmeveksler for avkjøling av syntesegass

Løsning. Temperaturdifferansen ved de to endene av varmeveksleren er

$$\Delta T_1 = 870 - 308 = 562 \text{ K}; \quad \Delta T_2 = 360 - 308 = 52 \text{ K}$$

og den logaritmisk midlere temperaturforskjellen er

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} = 214 \text{ K}$$

(som er betydelig mindre enn det aritmetiske middel på 307 K fordi temperaturen på varm side "flater ut" mot utløpet av varmeveksleren). En energibalanse på varm side gir

$$Q = n_h C_{p,h} (T_{h,inn} - T_{h,out}) = (8500/3.6) \cdot 36 \cdot (870 - 360) = 43.4 \cdot \underbrace{10^6 \text{ J/s}}_{\text{MW}}$$

(her er 3.6 omregningsfaktoren fra $kmol/h$ til mol/s) og varmevekslerens areal blir

$$A = \frac{Q}{U\Delta T_{lm}} = \frac{43.4 \cdot 10^6}{300 \cdot 214} = 676 \text{ m}^2$$

En energibalanse for vannsiden der vi har fordampning gir

$$H_{ut} - H_{inn} = \dot{m} \cdot \Delta_{vap} H = Q \Rightarrow \dot{m} = \frac{Q}{\Delta_{vap} H} = \frac{43.4 \cdot 10^6}{1350 \cdot 10^3} = 32.1 \text{ kg/s}$$

dvs. mengden høytrykksdamp er $\dot{m} = 32.1 \text{ kg/s} = 115.7 \text{ t/h}$. Merk at i dette tilfellet med konstant temperatur på den ene siden er det ikke noen forskjell mellom med- og motstrøm.

Her er noen øvingsoppgaver.

Øving 5.1 En gass-strøm på 700 mol/s og $C_p = 40 \text{ J/mol K}$ avkjøles fra 400°C til 210°C i en varmeveksler ved å varme opp vann fra 100°C til 350°C .

(a) Formulér en total energibalanse [J/s] og beregn mengde vann når spesifikk varmekapasitet for vann er 4.18 kJ/kg K .

(b) Beregn UA for varmeveksleren når det antas ideell motstrøm.

(c) Mengden vann øker slik at gassens utløpstemperatur faller fra 210°C til 180°C . Beregn utløpstemperaturen for vann og mengde vann (du kan anta at innløpstemperaturene er uendret, gassmengden er uendret og at UA er konstant).

(Svar. (a) 5.1 kg/s . (b) $UA = 69910 \text{ W/K}$. (c) "Prøve og feile" gir 304°C og 7.22 kg/s .)

Øving 5.2 Sammenligning av medstrøm og motstrøm. En varm væskestrøm med temperatur 37.5°C skal kjøles til 20°C i en varmeveksler der kjøleeffekten er 73.3 kW . Det brukes kjølevann med spesifikk varmekapasitet 4.18 kJ/kg K der temperaturen går fra 12°C (inn) til 17.5°C (ut). Varmegjennomgangskoeffisienten er $U = 200 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Beregn (a) mengde kjølevann og arealet av varmeveksleren for tilfellene med (b) motstrøm, (c) medstrøm og (d) to rørplass med den varme strømmen på rørsiden.

(Svar. (a) 3.19 kg/s kjølevann. (b) Motstrøm: $\Delta T_{lm} = 13.1 \text{ K}$ og $A = 28 \text{ m}^2$. (c) Medstrøm: $\Delta T_{lm} = 9.9 \text{ K}$ og $A = 37 \text{ m}^2$. (d) To rørplass: Avleser $F \approx 0.88$ og finner $A = 28 \text{ m}^2 / 0.88 = 32 \text{ m}^2$.)

5.3 Simulering av varmevekslere

I eksemplene over var temperaturene gitt og vi beregnet varmevekslerenes areal – dette kalles design. Men i en driftssituasjon er utstyret (varmeveksleren) gitt og vi ønsker å beregne hva som skjer (finne utløpstemperaturene) – dette kalles ofte simulering. De samme ligningene kan benyttes – forskjellen går på hvilken størrelse som er ukjent. La oss betrakte et eksempel.

Eksempel 5.6 Beregning av utløpstemperatur for gitt varmeveksler (simulering).

En kald strøm (5 kg/s , $c_p = 1.5 \text{ kJ/kg K}$, 20°C) skal varmeveksles med en varm strøm (3 kg/s , $c_p = 1.2 \text{ kJ/kg K}$, 70°C) i en motstrøms varmeveksler med $U = 150 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ og $A = 90 \text{ m}^2$. **Oppgave:** Beregn utløpstemperaturen og overført varmemengde.

Løsning. Det antas konstante varmekapasiteter. Da kan som vist ovenfor en motstrøms varmeveksler beskrives med ligningene (som er lette å huske!)

$$m_c c_{p,c} (T_{c,ut} - T_{c,inn}) = Q \quad (5.11)$$

$$m_h c_{p,h} (T_{h,ut} - T_{h,inn}) = -Q \quad (5.12)$$

$$Q = UA\Delta T_{lm} \quad (5.13)$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} \quad (5.14)$$

der ΔT_1 og ΔT_2 temperaturdifferansene mellom varm og kald side ved de to endene av varmeveksleren. Her er

$$m_c = 5 \text{ kg/s}; \quad c_{p,c} = 1500 \text{ J/kg K}; \quad t_{c,inn} = 20^\circ\text{C}$$

$$m_h = 3 \text{ kg/s}; \quad c_{p,h} = 1200 \text{ J/kg K}; \quad t_{h,inn} = 70^\circ\text{C}$$

Dette gir fire ligninger med fire ukjente ($Q, T_{c,ut}, T_{h,ut}, \Delta T_{lm}$). Vi ser at ligningene er noe vanskelige å løse analytisk. Dette skyldes at de i utgangspunktet er formulert slik at de egner seg best for design.

Det går an å omformulere ligningene slik at de er mer egnet for simulering, men la oss først vise hvordan de kan løses ved iterasjon ("prøve og feile"-metoden):

1. Gjett en verdi på ΔT_{lm} .
2. Beregn Q fra (5.13).
3. Beregn $T_{c,ut}$ fra (5.11).
4. Beregn $T_{h,ut}$ fra (5.12).
5. Beregn ΔT_{lm} fra (5.14) og sammenlign med gjettet verdi.

Følgende Matlab-program kan benyttes:

```
% Data:
mh=3; cph=1200; thi=70;
mc=5; cpc=1500; tci=20;
U = 150; A=90;
% 1. Gjett logaritmisk midlere temp
dtlm = 5;
% 2. Varmemengde overført
Q = U*A*dtlm
% 3,4 . Fra energibalanser paa kald og varm side
tcu = tci + Q/(mc*cpc)
thu = thi - Q/(mh*cph)
% 5. Beregn logaritmisk midlere temperaturdifferanse (motstrom)
dt1 = thi - tcu
dt2 = thu - tci
dtlm = (dt1 - dt2)/ log(dt1/dt2)
```

Vi starter med å gjette $\Delta T_{lm} = 5 \text{ K}$. Dette gir en ny beregnet verdi lik 35.9 K . Noen flere verdier:

Gjettet ΔT_{lm}	Beregnet ΔT_{lm}
5	35.9
10	20.8
15	ufysikalsk
12	13.5
12.5	11.21
12.2	12.61
12.3	12.17

Vi regner dette som bra nok, dvs. $\Delta T_{lm} = 12.3 \text{ K}$. Vi får da

$$Q = 166.1 \text{ kW}; \quad t_{h,ut} = 23.9^\circ\text{C}; \quad t_{c,ut} = 42.1^\circ\text{C}$$

Omformede ligninger for simulering av varmeveksler (ϵ -NTU-metoden)

I simuleringseksemplet ovenfor løste vi ligningene (5.11)-(5.14) ved iterasjon, men dette er egentlig ikke nødvendig. Med litt algebra kan ligningene (5.11)-(5.14) omformes til følgende ekvivalente ligninger (“ $\epsilon - N_{tu}$ ”-metoden)¹ som egner seg for *simulering av en gitt varmeveksler* (f.eks. med regneark):

$$T_{h,ut} = (1 - \epsilon_h)T_{h,inn} + \epsilon_h T_{c,inn} \quad (5.15)$$

$$T_{c,ut} = \epsilon_c T_{h,inn} + (1 - \epsilon_c) T_{c,inn} \quad (5.16)$$

der for *ideell motstrøm* “virkningsgradene” ϵ_h og ϵ_c kan beregnes fra følgende formler (som du neppe greier å huske, i motsetning til (5.11)-(5.14)):

$$N_{tu} = \frac{UA}{m_c c_{p,c}} \quad (5.17)$$

$$C = \frac{m_c c_{p,c}}{m_h c_{p,h}} \quad (5.18)$$

$$\epsilon_c = \frac{1 - \exp(-N_{tu}(C - 1))}{C - \exp(-N_{tu}(C - 1))} \quad (5.19)$$

$$\epsilon_h = \epsilon_c \cdot C \quad (5.20)$$

For *ideell medstrøm* skal (5.19) erstattes med

$$\epsilon_c = \frac{1 - \exp(-N_{tu}(C + 1))}{C + 1} \quad (5.21)$$

Disse ligningene er enkle å løse, for eksempel med et regneark eller med Matlab. Alle variablene over er dimensjonsløse. N_{tu} er *number of heat transfer units* på kald side og C er forholdet mellom varmekapasitetene på kald og varm side. En større verdi av N_{tu} gir ϵ_c og ϵ_h nærmere 1. Vi ser fra (5.15)-(5.16) at det er meget enkelt å finne utløpstemperaturene når vi først har bestemt virkningsgradene ϵ_h og ϵ_c . Virkningsgradene er alltid mellom 0 og 1 som er rimelig siden utløpstemperaturene nødvendigvis må være begrenset av innløpstemperaturene.

Eksempel 5.7 Simulering av varmeveksler. La oss fortsette eksempel 5.6. Først beregner vi N_{tu} og virkningsgradene

$$\begin{aligned} N_{tu} &= \frac{UA}{m_c c_{p,c}} = \frac{150 \cdot 90}{5 \cdot 1500} = 1.8 \\ C &= \frac{m_c c_{p,c}}{m_h c_{p,h}} = \frac{5 \cdot 1500}{3 \cdot 1200} = 2.083 \\ \epsilon_c &= \frac{1 - \exp(-N_{tu}(C - 1))}{C - \exp(-N_{tu}(C - 1))} = \frac{1 - 0.142}{2.083 - 0.142} = 0.442 \\ \epsilon_h &= \epsilon_c C = 0.442 \cdot 2.083 = 0.920 \end{aligned}$$

(5.15)-(5.16) gir da utløpstemperaturene (vi bruker liten bokstav for temperatur siden den er gitt i $^{\circ}C$):

$$t_{h,ut} = 0.080t_{h,inn} + 0.920t_{c,inn} = 0.080 \cdot 70^{\circ} + 0.920 \cdot 20^{\circ} = 23.98^{\circ}C$$

¹ For mer om $\epsilon - N_{tu}$ -metoden og anvendelser på andre typer varmevekslere, se f.eks.: A. F. Mills, *Heat and Mass Transfer*, Irwin (1995)

$t_{c,ut} = 0.442t_{h,inn} + 0.558t_{c,inn} = 0.442 \cdot 70^\circ + 0.558 \cdot 20^\circ = 42.09^\circ C$
 som stemmer med det vi fant over ved å løse ligningene (5.11)-(5.14).

Kommentarer $\epsilon - N_{tu}$ -metoden:

1. Hvis det ikke skjer noen varmeveksling (dvs. $UA = 0 \Rightarrow N_{tu} = 0$) er begge virkningsgradene ϵ_c og ϵ_h lik 0, og vi får som forventet at $T_{h,ut} = T_{h,inn}$ og $T_{c,ut} = T_{c,inn}$. For en uendelig stor varmeveksler (dvs. $UA \rightarrow \infty$) går N_{tu} mot uendelig og den ene av de to virkningsgradene går mot 1, dvs. temperaturene nærmer seg hverandre i den ene enden av varmeveksleren (begge virkningsgradene går mot 1 samtidig kun for tilfellet der strømmene har lik varmekapasitet mc_p slik at $C = 1$).

2. Vi merker oss også fra (5.15)-(5.16) at det er en "lineær" sammenheng mellom endringene i innløpstemperaturer og utløpstemperatur, dvs. en økning i innløpstemperaturen med 1 grad gir alltid samme økning i utløpstemperaturene (som er mindre enn 1 grad og gitt av virkningsgradene).

3. For spesialtilfellet $C = 1$ har vi parallelle temperaturforløp på de to sidene og formelen for ϵ_c i (5.19) kan ikke brukes. I slike tilfeller kan man f.eks. gjennomføre beregningen med $C = 0.999$, og man finner at (5.19) gir $\epsilon_c = N_{tu}/(N_{tu} + 1)$. Spesialtilfellet med kondenserende damp på varm side kan approksimeres ved å sette $m_h c_{p,h}$ meget stor, og spesialtilfellet med kokende væske på kald side kan approksimeres ved å sette $m_c c_{p,c}$ meget stor.

4. Det følger fra $Q = m_h c_{p,h} (T_{h,inn} - T_{h,ut})$ at varmemengden overført er

$$Q = \epsilon_h m_h c_{p,h} (T_{h,inn} - T_{c,inn}) = \epsilon_c m_c c_{p,c} (T_{h,inn} - T_{c,inn}) \quad (5.22)$$

5. Vi opererer her med to virkningsgrader (ϵ_h og ϵ_c), men de fleste bruker kun én virkningsgrad $\epsilon \triangleq \max\{\epsilon_h, \epsilon_c\}$ som altså er den største av de to. Vi har da at

$$Q = \epsilon C_{\min} (T_{h,inn} - T_{c,inn}) \quad (5.23)$$

der $C_{\min} \triangleq \min\{m_c c_{p,c}, m_h c_{p,h}\}$ og vi har at virkningsgraden $\epsilon \rightarrow 1$ for en uendelig stor varmeveksler.

Øving 5.3 I en medstrøms varmeveksler har vi innløpstemperaturer $90^\circ C$ (varm side) og $25^\circ C$ (kald side). Ved utløpet er temperaturene $55^\circ C$ (varm side) og $53.5^\circ C$ (kald side).
 (a) Hva blir utløpstemperaturene om man "kobler om" og i stedet benytter motstrøm (med den samme varmeveksleren)? (b) Hvor mye mer varme overføres (i %)? (Tips: Det kan her lønne seg å velge en basis, f.eks. $Q = 100[W]$, for tilfellet med medstrøm, og bruke dette til å beregne UA og varmekapasiteter (mc_p) på varm og kald side. Bruk deretter bruke "simuleringsformlene" til å beregne utløpstemperaturen og fra dette varme overført).

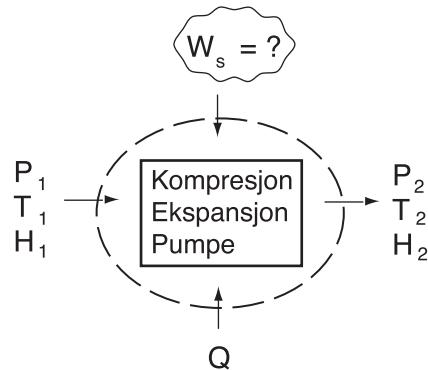
Svar. (a) $43.4^\circ C$ og $63.0^\circ C$. (b) 33.2%.

Kapittel 6

Kompressjon og ekspansjon

Hvis vi skal øke trykket på en strøm (kompressjon) må vi normalt tilføre arbeid. Hvis vi reduserer trykket på en strøm (ekspansjon) kan vi potensielt ta ut arbeid. Vi ser her på beregning av akselarbeidet W_s for en stasjonær kontinuerlig prosess.

6.1 Innledning



Figur 6.1: Stasjonær energibalanse

Energibalansen for en stasjonær prosess der en strøm tas fra tilstand 1 (inn) til tilstand 2 (ut) kan som vist i (4.14) skrives

$$H_2 - H_1 = Q + W_s \quad (6.1)$$

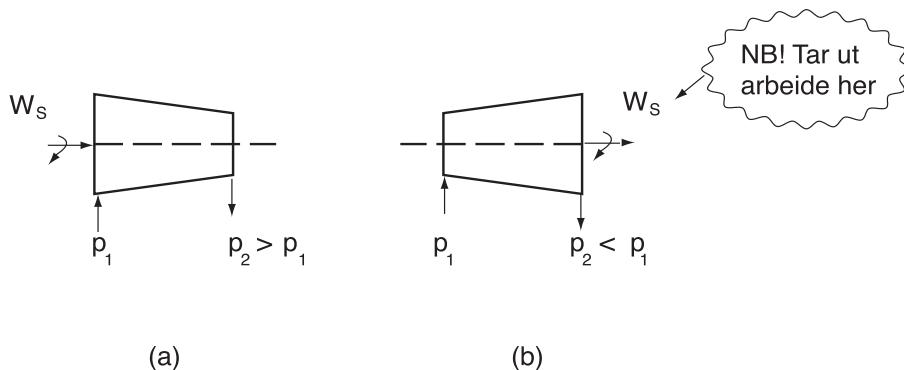
der vi har neglisjert endringer i kinetisk og potensiell energi. For å komprimere en gass eller pumpe en væske (øke trykket fra p_1 til $p_2 > p_1$) må vi tilføre mekanisk akselarbeid ($W_s > 0$). Omvendt kan vi ved å ekspandere en strøm til et lavere trykk ($p_2 < p_1$) i en turbin ta ut mekanisk akselarbeid ($W_s < 0$).

Vi skal se på enkle uttrykk for å beregne W_s . Vi gjør dette ved å beregne det ideelle arbeidet W_s^{rev} som man ville fått i en reversibel (friksjonsfri; tapsfri) maskin, og vi innfører en virkningsgrad η for å få det virkelige arbeidet. Typisk ligger virkningsgraden rundt 0.75.

Kommentar: For å beregne virkningsgraden og sammenhengen mellom trykkstigning og turtall, ville vi trenge en langt mer detaljert beskrivelse av innmaten i disse maskinene. Men dette ligger utenfor denne boka hvor vi ser på masse- og energibalanser, og for oss er det tilstrekkelig med mer overordnede termodynamiske betraktninger.

6.2 Kompresjon (trykkøkning)

En kompressor er en enhet som øker trykket til en gass-strøm ved å **tilføre** mekanisk arbeid ($W_s > 0$). Flytskjemasymbolet for en kompressor snevrer seg innover for å vise at gassen tar mindre plass når den er komprimert, se Figur 6.2(a). To enkle eksempler på en kompressor er en sykkelpumpe og en kjøkkenvifte.



Figur 6.2: (a) Kompressor. (b) Turbin

Dersom det reversible kompresjonsarbeidet for en ideell kompressor er W_s^{rev} , er det virkelige arbeidet

$$W_s = \frac{W_s^{\text{rev}}}{\eta} \quad (6.2)$$

der $\eta \leq 1$ er kompressorens virkningsgrad. I en virkelig kompressor går altså en del av arbeidet, $W_s - W_s^{\text{rev}}$, tapt som friksjonsvarme.

Tilsvarende uttrykk gjelder også for en **pumpe** som er en enhet som øker trykket til en væske. Arbeidet er vanligvis mye mindre her fordi væsken har mye større tetthet enn gass.

6.3 Ekspansjon i turbin

En turbin er en enhet som tar ut mekanisk arbeid ($W_s < 0$) ved å ekspandere et fluid fra et høyere til et lavere trykk. Flytskjemasymbolet for en turbin øker utover for å vise at gassen tar større plass når den er ekspandert, se Figur 6.2(b).

I det ideelle reversibele tilfellet er en turbin det motsatte av en kompressor. Dvs. ved å reversere gass-strømmen kan man ta ut et tilsvarende mekanisk arbeid som det

man må tilføre ved kompresjon. Vi bruker derfor de samme formler for å beregne de reversible arbeidet W_s^{rev} i de to tilfellene.

Men i praksis har man også her friksjon, og dersom det ideelle ekspansjonsarbeidet er W_s^{rev} , så er det virkelige arbeidet man kan ta ut gitt ved

$$W_s = \eta \cdot W_s^{\text{rev}} \quad (6.3)$$

der $\eta \leq 1$ er turbinens virkningsgrad. I en virkelig turbin går altså en del av det teoretiske arbeidet, $W_s - W_s^{\text{rev}}$ (som er et positivt tall siden W_s^{rev} er mer negativ), tapt som friksjonsvarme.

6.4 Reversibelt akselarbeid

Vi vil her utlede det ideelle akselarbeidet, W_s^{rev} , for trykkendringer for en kontinuerlig prosess (åpent system). Akselarbeidet tilføres eller tas ut ved hjelp av en syklistisk maskin, som f.eks. en stempelpumpe eller en roterende kompressor.

Betrakt et fluid (gass eller væske) med trykk p_1 som skal komprimeres eller ekspanderes til et trykk p_2 i en stasjonær åpen prosess. Det ideelle (reversible) akselarbeidet som må tilføres for å oppnå dette er gitt ved (se utledning under):

$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad [\text{J/s; J; J/mol; J/kg}] \quad (6.4)$$

der V [m^3/s ; m^3 ; m^3/mol ; m^3/kg] er volumstrømmen (volumet) av fluidet som komprimeres eller ekspanderes.

Volumet V vil generelt endres gjennom maskinen, dvs. det må evalueres som funksjon av den aktuelle T og p gjennom prosessen. Denne avhengigheten er spesielt viktig for gasser, mens vi for væske vanligvis kan anta at V er konstant, dvs. uavhengig av T og p (inkompressibelt fluid).

Akselarbeidet W_s^{rev} i (6.4) må ikke forveksles med arbeidet for volumendring som for en reversibel prosess er $W_{\Delta V}^{\text{rev}} = - \int pdV$ (se A.23). Her representerer V systemets (maskinens) volum og ikke strømmens volum. For en stasjonær prosess er systemets volum konstant, dvs. $W_{\Delta V} = 0$.

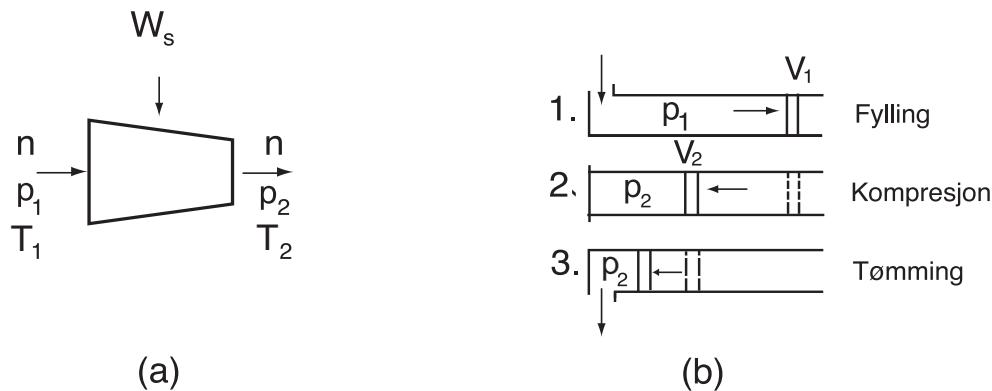
Utledning av (6.4)

For å utlede (6.4) vil vi betrakte en tenkt prosess der n mol av et fluid med trykk p_1 komprimeres til trykk p_2 ved bruk av en ideell reversibel stempelkompressor ("ideell sykkelpumpe"), se Figur 6.3. Merk at stempelkompressoren (systemet) kommer tilbake til sin opprinnelige tilstand etter hver syklus så selve systemet har ingen volumendringer når tidsperioden vi betrakter er en hel syklus. Selv om utledningen her er for kompresjon vil vi kunne reversere prosessen og utlede det samme uttrykket for ekspansjon.

Syklusen vi betrakter består av følgende tre reversible delprosesser:

1. Sylinderen (sykkelpumpen) fylles ved konstant trykk p_1 (prosessen skjer adiabatisk¹ og volumet øker fra 0 til V_1 der V_1 er volumet av fluidet i tilstand 1).

¹ Ved en adiabatisk fylling i delprosess 1 vil V_1 være lik det opprinnelige volumet siden arbeidet tilført fra omgivelsene med å dytte inn strømmen ($W_{flow} = p_1 V_1$) er lik arbeidet W_1 som utføres på omgivelsene med å dytte stemplet i den andre enden av sylinderen.



Figur 6.3: Reversibelt akselarbeid: (a) Flytskjemasymbol kompressor. (b) Syklus for stempelkompressor med tre delprosesser

2. Gassen komprimeres fra p_1 til p_2 ved å dytte inn stemplet slik at volumet minker fra V_1 til V_2 (denne prosessen kan være adiabatisk eller det kan tenkes at man kjøler under kompresjonen; dette tar vi ikke stilling til her – dette vil komme frem i sammenhengen mellom p og V som brukes senere).
3. Sylinderen (sykkelpumpen) tømmes for gass ved et konstant trykk p_2 (prosessen skjer adiabatisk og volumet minker fra V_2 til 0). (Syklusen er nå over og vi er tilbake der vi startet).

Arbeidet i hver delprosess skjer reversibelt slik at det ytre trykket er like systemets trykk ($p_{\text{ex}} = p$). Det tilførte arbeidet fra stemplet i kompressoren i hver delprosessen er da gitt ved (A.23) (se også Figur A.7 side 303):

$$W = - \int p dV \quad [J]$$

der p er systemets trykk (inni sylinderen). Tilført akselarbeid i hver av de tre delprosessene blir da:

1. Fylling av sylinderen (her utføres et arbeid)

$$W_1 = - \int_0^{V_1} p_1 dV = -p_1 V_1$$

2. Kompreksjon (her tilføres et arbeid)

$$W_2 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_2}^{V_1} p dV$$

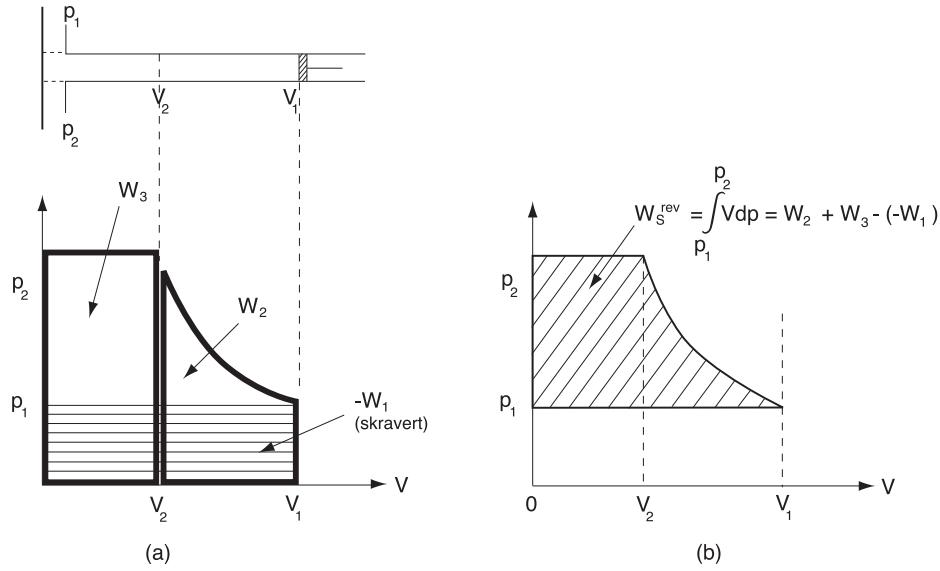
- (Merk her at $V_1 > V_2$ ved kompreksjon).
3. Tømming (her tilføres et arbeid)

$$W_3 = - \int_{V_2}^0 p_2 dV = p_2 V_2$$

Her kjenner vi igjen W_1 og W_3 som strømningsarbeidene for å dytte strømmen inn og ut, mens W_2 er selve kompreksjonsarbeidet. Det totale tilførte akselarbeidet (som er et “stempelarbeid” i vår tenkte prosess) er summen av disse tre arbeidene

$$W_s^{\text{rev}} = W_1 + W_2 + W_3 = -p_1 V_1 + \int_{V_2}^{V_1} p dV + p_2 V_2 = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (6.5)$$

Den siste likheten følger av å betrakte arealene i Figur 6.4(a). Alternativt kan vi kan bruke regelen for delvis integrasjon som gir at $\int_1^2 d(pV) = p_2 V_2 - p_1 V_1 = \int_1^2 p dV + \int_1^2 V dp$. \square



Figur 6.4: Utledning av reversibelt akselarbeid: (a) Arbeid for hver delprosess. (b) Arbeid for hele syklusen

Kommentarer til (6.4)

- Selv om utledningen her er gitt for en stempelkompressor, så gir W_s^{rev} i (6.4) også akselarbeidet for reversibel trykkendring med andre typer utstyr, f.eks. en radialkompressor (der vi virkelig har en aksel).
- Utledningen gjelder også for ekspansjon (reversér prosessen!).
- Utledningen av W_s^{rev} gir akselarbeidet for en *stasjonær kontinuerlig prosess* (åpent system) der innstrømmen er i tilstand 1 og utstrømmen er i tilstand 2. For en endring fra tilstand 1 til tilstand 2 i et *lukket system*, er arbeidet for volumendringen gitt ved W_2 i delprosess 2.
- Kompresjonen kan skje adiabatisk ($Q = 0$) eller det kan tenkes at man kjøler eller tilfører varme ($Q \neq 0$) – dette kommer indirekte frem i sammenhengen mellom p og V som brukes når vi beregner W_s^{rev} i (6.4).
- Energibalansen for prosessen er som før $H_2 = H_1 + W_s + Q$. Merk som før at det “interne” (unyttige) strømningsarbeidet for å dytte strømmen inn og ut av maskinen (kompressoren) er tatt med i entalpiene H_1 og H_2 .
- Hvis man behersker litt mer termodynamikk kan (6.4) enkelt utledes ved å gå via entropiendringen for en reversibel prosess. Man tar utgangspunkt i energibalansen (6.1) for en kontinuerlig prosess uten akkumulering. På differensiell form kan denne skrives $dH = dQ + dW_s$. For en reversibel prosess er $dQ^{\text{rev}} = TdS$ og vi får $dW_s^{\text{rev}} = dH - TdS$. Her er entalpi en tilstandsfunksjon og fra (B.74) gjelder eksakt $dH = TdS + Vdp$ som innsatt gir $dW_s^{\text{rev}} = Vdp$. \square

6.5 Reversibelt akselarbeid for ideell gass

Fra (6.4) har vi for 1 mol gass at

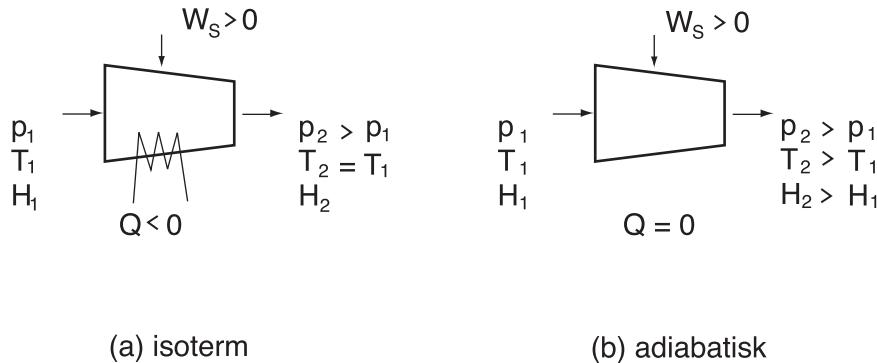
$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad [\text{J/mol}] \quad (6.6)$$

dvs. V er molvolumet [m^3/mol]. For å beregne W_s^{rev} må vi integrere $V dp$, dvs. vi må kjenne sammenhengen mellom V og p under kompresjonen. Uttrykket (6.6) gjelder for alle fluider (inklusiv reell gass), men vi skal se på ideell gass der $pV = RT$ og betrakte tre tilfeller:

Isoterm: $pV = \text{konstant}$ (for kompresjon oppnås dette ved kjøling underveis; for ekspansjon ved varming underveis).

Adiabatisk (isentropisk): $pV^\gamma = \text{konstant}$.

Polytropisk: $pV^n = \text{konstant}$, der $1 \leq n \leq \gamma$ (oppnås ved noe kjøling/oppvarming underveis).



Figur 6.5: (a) Isoterm og (b) adiabatisk kompresjon. (For ideell gass er videre i (a) $H_2 = H_1$ og derved $Q = -W_s$)

6.5.1 Isoterm prosess

I dette tilfellet er $T_1 = T_2 = T_0$. For kompresjon innebærer dette at vi må kjøle underveis og for ekspansjon at vi må tilføre varme, se Figur 6.5(a). For en ideell gass med konstant temperatur er

$$pV = nRT_0 = \text{konst}$$

dvs. vi får $\int V dp = nRT_0 \int \frac{dp}{p} = nRT_0 \ln p$ og (6.6) gir

$$W_s^{\text{rev}} / n = RT_0 \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad [\text{J/mol}] \quad (6.7)$$

For en ideell gass er videre entalpien kun en funksjon av temperaturen, dvs. $H_1 = H_2$ og energibalansen (6.1) gir at $Q = -W_s$ dvs. at tilført varme Q er lik utført arbeid ($-W_s$).

6.5.2 Adiabatisk prosess (isentropisk)

Vi betrakter en adiabatisk reversibel tilstandssendring av en ideell gass og antar konstant varmekapasitet. For denne prosessen gjelder at $pV^\gamma =$ konstant eller ekvivalent, se (A.36), at

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (6.8)$$

der $\gamma = C_p/C_V$. Her kan eksponenten alternativt skrives

$$\frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{C_{p,m} - C_{V,m}}{C_{p,m}} = \frac{R}{C_{p,m}}$$

der $C_{p,m}$ [J/K mol] er den molare varmekapasiteten. For å beregne akselarbeidet er det enklest å beregne T_2 fra (6.8) og sette dette inn i energibalansen. Energibalansen (6.1) gir siden varmekapasiteten C_p [J/K kg; J/K mol] er konstant at

$$W_s^{\text{rev}} = H_2 - H_1 = mC_p(T_2 - T_1) \quad [J; J/s] \quad (6.9)$$

Her kan massen m kan være gitt på massebasis [kg; kg/s] eller molbasis [mol, mol/s] (i sistnevnte tilfelle bruker vi vanligvis symbolet n i stedet for m). Vi får da for ideell gass med konstant varmekapasitet

$$W_s^{\text{rev}} = mC_p T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad [J; J/s] \quad (6.10)$$

Øving 6.1 Alternativ utledning. Integrér direkte $W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp$ i (6.6) ved å bruke $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma = \text{konstant}$, og vis at verdien av integralet er gitt av (6.10). (Dette er mest en øvelse i integrering; husk at $\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1}$.)

6.5.3 Polytropisk prosess

Vi har også et tredje tilfelle, nemlig en **polytropisk prosess** der det skjer noe avkjøling (kompresjon) eller noe oppvarming (ekspansjon) men ikke tilstrekkelig til å holde temperaturen konstant. Den polytropiske prosessen beregnes som for den adiabatiske i (6.10), men med polytrop-eksponenten n istedenfor γ . Vi har at $1 \leq n \leq \gamma$ der $n = 1$ gjelder for en isoterm prosess, og $n = \gamma$ gjelder for en adiabatisk prosess.

6.6 Virkelig arbeid og eksempler

For å beregne det virkelige arbeidet i en kompressor, pumpe eller turbin går vi frem som følger:

1. Beregn det reversible arbeidet W_s^{rev} (betegnes noen ganger W'_s). Den tilhørende reversible ut-temperaturen betegnes også ofte med ', f.eks. T'_2 .
2. Beregn der virkelige arbeidet fra virkningsgraden η :

$$\text{Kompressor: } W_s = W_s^{\text{rev}} / \eta$$

$$\text{Turbin: } W_s = W_s^{\text{rev}} \cdot \eta$$

3. Beregn den virkelige ut-temperaturen T_2 fra energibalansen

$$W_s = mC_p(T_2 - T_1)$$

Vi er ofte litt slepphendte med fortegnet, men merk at W_s egentlig representerer tilført arbeid og strengt tatt skal være negativ for en turbin.

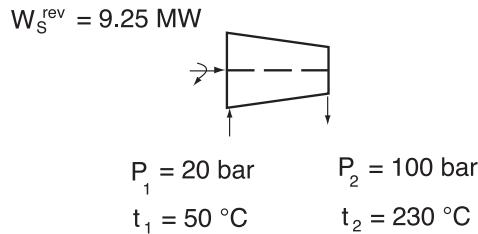
Følgende viktige eksempel illustrerer teorien gitt over.

Eksempel 6.1 Kompreksjon av ideell gass. $n = 1700 \text{ mol/s}$ av en ideell gass med $\gamma = C_p/C_V = 1.38$ ved $p_1 = 20 \text{ bar}$ og 50°C skal komprimeres til $p_2 = 100 \text{ bar}$. Beregn det ideelle (reversible) kompreksjonsarbeidet for (se figurene 6.6 til 6.9):

1. Ett-trinns adiabatisk kompreksjon fra 20 til 100 bar.
2. To-trinns adiabatisk kompreksjon med mellomtrykk 45 bar uten mellomkjøling. Kompreksjonen skjer her først fra 20 bar til 45 bar og deretter fra 45 bar til 100 bar.
3. To-trinns adiabatisk kompreksjon med mellomtrykk 45 bar og mellomkjøling ned til 50°C . Kompreksjonen skjer her først fra 20 bar til 45 bar, deretter kjøles gassen til 50°C før den komprimeres fra 45 bar til 100 bar.
4. Isoterm kompreksjon ved 50°C

I tillegg skal man for tilfelle 1 beregne den virkelige utløpstemperaturen når den adiabatiske virkningsgraden er $\eta = 0.72$.

Løsning. Det er gitt at $\gamma = C_p/C_V = 1.38$. Av dette følger at $\frac{\gamma-1}{\gamma} = 0.275$ og at $C_p = R \frac{\gamma}{\gamma-1} = 30.2 \text{ J/mol K}$.



Figur 6.6: Adiabatisk kompreksjon

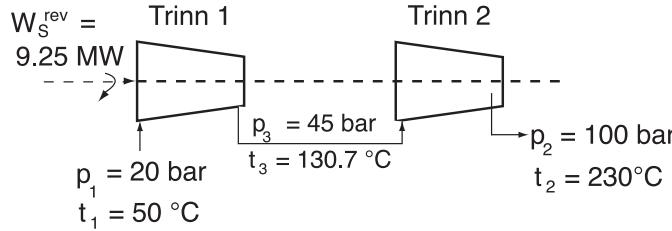
1. Ett-trinns adiabatisk kompreksjon fra 20 til 100 bar. Temperaturen T_2 etter reversibel kompreksjonen er fra (6.8)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{100}{20} \right)^{0.275} = 1.558 \quad (6.11)$$

dvs. $T_2 = 323 \cdot 1.558 = 503.1 \text{ K}$ (230°C) Det ideelle (reversible) kompreksjonsarbeidet er da fra energibalansen (6.1)

$$W_s^{\text{rev}} = H_2 - H_1 = nC_p(T_2 - T_1) =$$

$$1700 \text{ mol/s} \cdot 30.2 \text{ J/K mol} (503 \text{ K} - 323 \text{ K}) = 9.25 \cdot 10^6 \text{ J/s} = 9.25 \text{ MW}$$



Figur 6.7: To-trinns adiabatisk kompresjon uten mellomkjøling

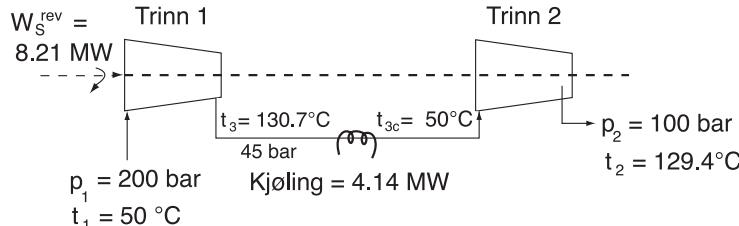
2. **To-trinns adiabatisk kompresjon med mellomtrykk 45 bar uten mellomkjøling.**
Kompresjonen skjer her først fra $p_1 = 20$ bar til $p_3 = 45$ bar og deretter fra $p_3 = 45$ bar til $p_2 = 100$ bar. Svaret blir naturligvis det samme som i tilfelle 1 siden i 1. trinn

$$\frac{T_3}{T_1} = \left(\frac{p_3}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

og i 2. trinn

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

som når vi multipliserer sammen gir samme slutt-temperatur som i (6.11), og fra energibalansen må arbeidet være det samme.



Figur 6.8: To-trinns adiabatisk kompresjon med mellomkjøling

3. **To-trinns adiabatisk kompresjon med mellomtrykk $p_3 = 45$ bar og mellomkjøling ned til $T_{3c} = 50$ °C.** Temperaturen etter 1. trinn blir

$$\frac{T_3}{T_1} = \left(\frac{p_3}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{45}{20} \right)^{0.275} = 1.2498$$

som gir $T_3 = 1.2498 \cdot 323.15 = 403.9$ K (dvs. 130.7 °C). Energibalansen gir

$$W_{s1}^{\text{rev}} = nC_p(T_3 - T_1) = 1700 \cdot 30.2 \cdot 80.7 = 4.14 \text{ MW}$$

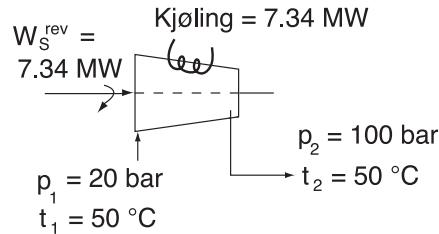
Gassen kjøles så fra $T_3 = 403.9$ K til $T_{3c} = 323$ K (50 °C). Temperaturen etter 2. trinn blir da

$$\frac{T_2}{T_{3c}} = \left(\frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{100}{45} \right)^{0.275} = 1.2456$$

som gir $T_2 = 402.5$ K (129.4 °C) og energibalansen gir

$$W_{s2}^{\text{rev}} = nC_p(T_2 - T_{3c}) = 1700 \text{ mol/s} \cdot 30.2 \text{ J/K mol} \cdot 79.4 \text{ K} = 4.07 \text{ MW}$$

Det totale arbeidet med mellomkjøling er da $4.14 + 4.07 = 8.21 \text{ MW}$ som er 11% lavere enn for ett-trinns kompresjon.



Figur 6.9: Isoterm kompresjon

4. **Isoterm kompresjon ved 50 °C.** Det isoterme kompresjonsarbeidet er fra (6.7) gitt ved

$$W_s^{\text{rev}} = nRT_1 \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = 1700 \cdot 8.31 \cdot 323 \cdot \ln 5 = 7.34 \text{ MW}$$

som er 21% lavere enn for ett-trinns adiabatisk kompresjon. Merk at isoterm kompresjon ved 50 °C tilsvarer grenseverdien for adiabatisk kompresjon med uendelig mange trinn, hver med mellomkjøling til 50 °C.

5. La oss til slutt beregne den virkelige utløpstemperaturen ved **ett-trinns adiabatisk kompresjon.** Virkningsgraden er $\eta = 0.72$ dvs. det virkelige kompresjonsarbeidet er

$$W_s = \frac{W_s^{\text{rev}}}{\eta} = \frac{9.25}{0.72} = 12.85 \text{ MW}$$

Den virkelige utløpstemperaturen T_2 er da fra $W_s = nC_p(T_2 - T_1)$ lik

$$T_2 = 323 + \frac{12.85 \cdot 10^6}{1700 \cdot 30.2} = 323 + 250.2 = 573.2 \text{ K}$$

dvs. $t_2 = 300^\circ \text{C}$, mens den for reversibel (tapsfri) kompresjon var $t'_2 = 230^\circ \text{C}$.

Oppsummert har vi for dette eksemplet (se også Figur 6.10):

Adiabatisk kompresjon i 1 trinn: $W^{\text{rev}} = 9.25 \text{ MW}$.

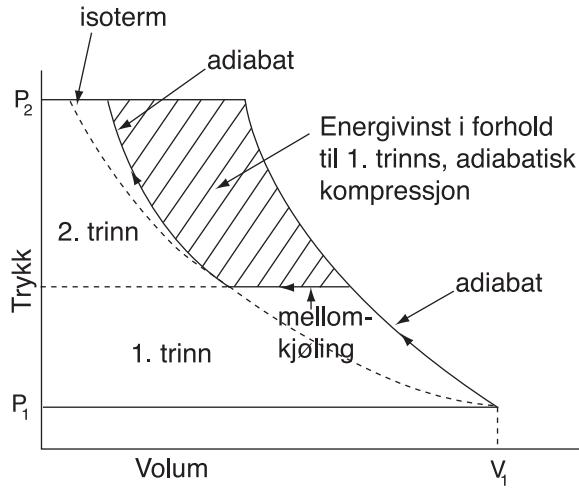
Adiabatisk kompresjon i 2 trinn: $W^{\text{rev}} = 9.25 \text{ MW}$.

Adiabatisk kompresjon i 2 trinn med mellomkjøling: $W^{\text{rev}} = 8.21 \text{ MW}$.

Isoterm kompresjon: $W^{\text{rev}} = 7.34 \text{ MW}$.

Av eksemplet ser vi at det under kompresjon er *optimalt å kjøle så mye som mulig* for å redusere kompresjonsarbeidet. Det mest gunstige er isoterm kompresjon, men det krever kontinuerlig kjøling og er ikke realiserbart i praksis. I praksis brukes derfor adiabatisk kompresjon i flere trinn med *mellomkjøling* mellom hvert trinn. Energifinsten (dvs. besparelsen i kompresjonsarbeidet) ved å bruke mellomkjøling er grafisk illustrert i Figur 6.10 (husk at $W_s^{\text{rev}} = \int V dp$). Av figuren ser vi at med tilstrekkelig mange trinn vil adiabatisk kompresjon med mellomkjøling gi samme arbeide som isoterm kompresjon. Det kan vises at det for et gitt antall trinn med mellomkjøling er optimalt å ha omrent likt kompresjonsforhold i hvert trinn. Ofte er kompresjonsforholdet p_2/p_1 ca. 2 pr. trinn.

For en turbin gjelder tilsvarende at for å få ut mest mulig arbeid, bør en eksplandere ved høyest mulig temperatur. I praksis eksplanderer man i flere trinn med mellomoppvarming.



Figur 6.10: Energivinst ved to-trinns adiabatisk kompresjon med mellomkjøling

Øving 6.2 50 mol/s av en ideell gass med varmekapasitet $C_p = 30 \text{ J/mol K}$ komprimeres isotermt (400 K) fra 3 bar til 30 bar. Virkningsgraden for kompressoren er 0.7. Beregn kjølebehovet. (Svar. 547 kW)

Øving 6.3 En gass-strøm på 6000 kmol/h med temperatur 50 °C skal komprimeres fra 19 til 99 bar i to trinn. I første trinn skjer kompresjonen adiabatisk til 45 bar. Gassen kjøles så til 70 °C før den komprimeres adiabatisk til 99 bar. Beregn det ideelle (reversible) kompresjonsarbeidet i de to trinnene.

Data: Anta ideell gass med konstant varmekapasitet $C_p = 30.5 \text{ J/mol K}$.
(Svar. 4.36 MW + 4.18 MW = 8.54 MW.)

Øving 6.4 Kompressor. For å lage vakuum og suge av vann dampen i øving 4.6 (se side 103) trengs en kompressor som komprimerer fra trykket p_3 til 1 atm.

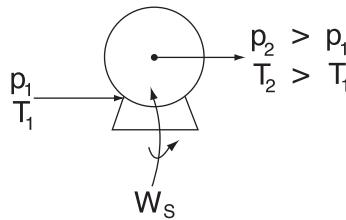
Data: Damptrykket av vann ved 20 °C er $p_3 = 2.337 \text{ kPa}$, og kompressoren har en virkningsgrad på 0.6 (både for adiabatisk og isoterm kompresjon). Gassens varmekapasitet er 33.6 J/mol, K og det kan antas ideell gass. Merk at 1 atm er lik 101.33 kPa og at mengden som komprimeres er 0.0297 kg/s som tilsvarer 1.65 mol/s.

Beregn kompresjonsarbeidet både for (a) adiabatisk og (b) isoterm kompresjon.
(Svar. (a) 41.8 kW. (b) 25.3 kW.)

6.7 Pumpearbeid

For væske bruker vi ofte massebasis og ved å innføre $V = m/\rho$ og $w_s^{rev} = W_s^{rev}/m$, kan (6.4) skrives

$$w_s^{rev} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{\rho} dp \quad [\text{J/kg}] \quad (6.12)$$

**Figur 6.11:** Pumpe

der ρ [kg/m³] er tettheten og vi har brukt liten bokstav (w_s) for å vise eksplisitt at det er på massebasis. For de fleste væsker kan tettheten ρ [kg/m³] antas konstant, dvs. uavhengig av endringer i trykk og temperatur (inkompressibelt fluid). ”Kompressjon” (dvs. trykkøkning) av et inkompressibelt fluid kalles vanligvis **pumping**, og fra (6.12) er med konstant ρ det ideelle (reversible) pumpearbeidet gitt ved

$$w_s^{\text{rev}} = \frac{p_2 - p_1}{\rho} \quad [\text{J/kg}] \quad (6.13)$$

Dette arbeidet er pr. kg fluid prosessert. Vi kan enkelt beregne pumpeeffekten [J/s] ved å multiplisere med massestrømmen \dot{m} [kg/s]:

$$\dot{W}_s^{\text{rev}} = \frac{p_2 - p_1}{\rho} \dot{m} = (p_2 - p_1) \dot{V} \quad [\text{J/s}] \quad (6.14)$$

hvor \dot{V} [m³/s] = \dot{m}/ρ er volumstrømmen som er konstant gjennom prosessen for et inkompressibelt fluid. Det virkelige pumpearbeidet er

$$W_s = W_s^{\text{rev}} / \eta \quad [\text{J, J/s}] \quad (6.15)$$

hvor η er pumpens virkningsgrad. Merk at W_s^{rev} her kun gir arbeidet for å øke trykket på væsken. Hvis pumpen også skal løfte væsken til et høyere nivå (potensiell energi) og/eller øke væskens hastighet (kinetisk energi) så vil disse leddene, som vi her har neglisjert i energibalansen, også måtte inkluderes. (Dette er omtalt i Kapittel 9 om mekanisk energibalanse).

Det kan også være interessant å bestemme temperaturstigningen $T_2 - T_1$ ved pumpingen. Dersom vi antar adiabatisk prosess ($Q = 0$) og konstant varmekapasitet kan denne beregnes fra energibalansen (6.1) som gir

$$\dot{m}c_p(T_2 - T_1) = W_s \quad [\text{J/s}] \quad (6.16)$$

hvor \dot{m} [kg/s] her er massestrømmen og c_p [J/kg K] er den spesifikke varmekapasiteten som er antatt konstant. Vi kan kjøre en pumpe bakklangs slik at vi får en *turbin* der vi tar ut arbeid. Vannturbiner brukes til å produsere elektrisk kraft i vannkraftverk.

Eksempel 6.2 Pumping. 1.5 kg/s vann skal pumpes fra 2 bar til 80 bar i en pumpe med 65% virkningsgrad. Beregn arbeid og temperaturstigning.

Løsning. Tettheten av vann er 1000 kg/m³ slik at volumstrømmen er $\dot{V} = 0.0015 \text{ m}^3/\text{s}$. Pumpearbeidet blir

$$W_s = \frac{\dot{V}(p_2 - p_1)}{\eta} = \frac{0.0015 \cdot (80 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5)}{0.65} = 18000 \text{ J/s} = 18 \text{ kW}$$

Spesifikk varmekapasitet for vann er $c_p = 4180 \text{ [J/kg, K]}$, massestrømmen er $\dot{m} = 1.5 \text{ kg/s}$ og vi finner at temperaturstigningen er

$$T_2 - T_1 = \frac{W_s}{\dot{m}c_p} = \frac{18000}{1.5 \cdot 4180} = 2.87 \text{ K}$$

For bruk av (6.14) til å beregne hjertets pumpearbeid vises det til Øving 1.27 side 28.

6.8 Kompresjon og ekspansjon av reelle gasser

De fleste av formlene gitt over er for ideelle gasser. For reelle gasser kan det reversible akselarbeidet i prinsippet beregnes fra (6.4),

$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

Eksempel 6.3 *bf Isoterm ekspansjon av reell gass. Vi ønsker å beregne det reversible turbinarbeidet som tas ut når 6 mol/s gass ekspanderer isotermt ved 30°C fra 15 bar til 1 bar. Gassen antas å følge tilstandslikningen $p = nRT/V - an^2/V^2$ der $a = 0.68 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$.*

Løsning. Arbeidet er $W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp$. Det er enklast å holde seg til volum og sette inn $dp = [-nRT/V^2 + 2an^2/V^3] dV$. Vi får da

$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{V_1}^{V_2} [-nRT/V + 2an^2/V^2] dV = -nRT \ln V_2/V_1 - 2an^2(1/V_2 - 1/V_1)$$

Start- og sluttvolumene finnes fra tilstandslikningen (2. gradsligning):

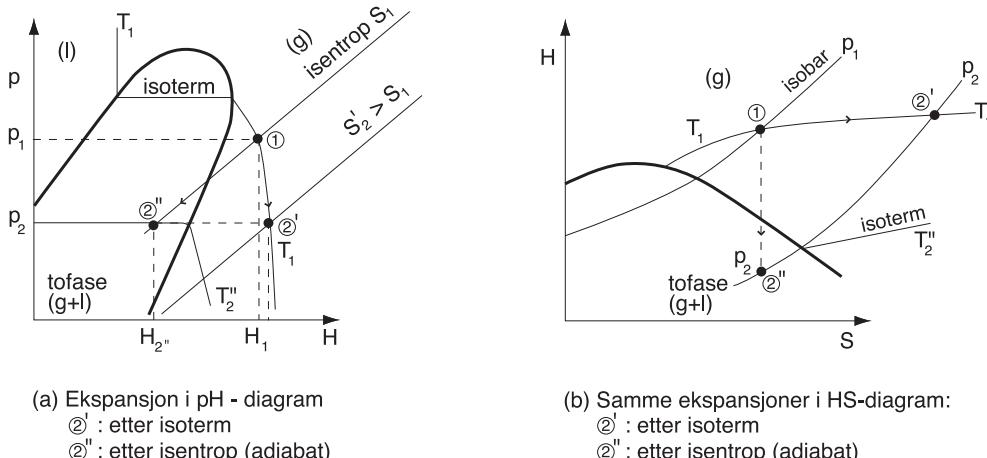
$$p(V/n)2 - RT(V/n) + a = 0$$

som for de to verdiene av p gir $V_1/n = 1.34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ og $V_2/n = 24.92 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$, eller $V_1 = 8.05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ og $V_2 = 149.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$. Arbeidet blir da (SI-enheter):

$$W_s^{\text{rev}} = -6 \cdot 8.31 \cdot 303.15 \ln(149.5/8.05) - 2 \cdot 0.68 \cdot 6^2 \left(\frac{1}{149.5e - 3} - \frac{1}{8.05e - 3} \right) = -44160 \text{ J/s} + 5754 \text{ J/s} = -38406 \text{ J/s}$$

Arbeidet for ekspansjon av ideell gass mellom de samme tilstander er til sammenligning fra (6.7) $W_s^{\text{rev}} = nRT \ln p_2/p_1 = 6 \cdot 8.31 \cdot 303.15 \ln(1/15) = -40932 \text{ J/s}$.

I praksis beregnes sjeldent arbeidet for reell gass på denne måten. Fra den eksakte sammenhengen $dW_s^{\text{rev}} = V dp = dH - T dS$ (se B.74) følger det imidlertid at man kan finne arbeidet dersom man kjenner endringen i tilstandsfunksjonen *entropi* (S). Entropibegrepet er omhandlet i Kapittel 7) og Appendix B, og hvis du ikke er fortrolig med entropien så anbefales det at du venter med resten av dette kapittelet. Vi skal her betrakte to viktige tilfeller: 1. Reversibel isoterm prosess, og 2. Reversibel adiabatisk prosess.



Figur 6.12: Bruk av termodynamisk diagram til å beregne reversibelt ekspansjonsarbeid for reell gass: (a) pH -diagram. (b) HS -diagram.

6.8.1 Isoterm kompresjon og ekspansjon av reell gass

Vi betrakter en prosess fra tilstand 1 ("innstrøm") til tilstand 2 ("utstrøm"). Energibalansen gir

$$H_2 - H_1 = Q + W_s \quad [J]$$

For en reversibel isoterm prosess ved konstant temperaturen $T_1 = T_2 = T_0$ er ifølge (7.3) entropiendringen lik $\Delta S = S_2 - S_1 = Q^{\text{rev}}/T_0$, dvs. $Q^{\text{rev}} = T_0(S_2 - S_1)$ som innsatt i energibalansen gir

$$\text{Reell gass: } \boxed{W_s^{\text{rev}} = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1)} \quad (6.17)$$

Her er både entalpien H_i [J] og entropien S_i [J/K] tilstandsfunksjoner. For blandinger er det mest hensiktsmessig å beregne disse numerisk (f.eks. fra data for ideell gass varmekapasitet og en tilstandsligning som diskutert på side 299). For rene komponenter er det hensiktsmessig å bruke termodynamiske diagrammer (side 106) som vist i Figur 6.12: Fra en gitt verdi for p_1 og $T_1 = T_0$ avleses H_1 og S_1 for innstrømmen til enheten. Man følger så en linje for konstant temperatur T_0 til man kommer til p_2 , der man kan avlese H_2 og S_2 for utstrømmen.

Eksempel 6.4 Isoterm reversibel kompresjon av metan. 1700 mol/s metan skal komprimeres isotermt ved 50 °C ($T_0 = 323K$) fra $p_1 = 20$ bar (tilstand 1) til $p_2 = 100$ bar (tilstand 2). Beregn det reversible kompresjonsarbeidet for (a) ideell gass, (b) reell gass (bruk pH-diagram for metan, side 374).

Løsning. (a) For en ideell gass har vi fra (6.7) at

$$W_s^{\text{rev}} = nRT_0 \ln(p_2/p_1) = -1700 \cdot 8.31 \cdot 323 \cdot \ln(100/20) J/s = 7.34 MW$$

Kommentar: (6.7) følger også fra (6.17) siden vi for en ideell gass med konstant temperatur fra (7.9) har at

$$H_2 - H_1 = 0; \quad S_2 - S_1 = -nR \ln(p_2/p_1)$$

(b) For reell gass avleser vi ved 50°C fra pH-diagram for metan (se punkt 1 og 2' Figur 6.12a):

$$h_2 - h_1 = 600 - 663 = -63\text{kJ/kg}, \quad s_2 - s_1 = 9.2 - 10.2 = -1.0\text{kJ/kg K}$$

Massestrømmen er $m = 1700 \text{ mol/s} \cdot 16 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 27.2 \text{ kg/s}$, og vi får fra (6.17) at

$$W_s^{\text{rev}} = m(h_2 - h_1) - mT_1(s_2 - s_1) = 27.2(-63 + 323 \cdot 1.0)\text{kJ/s} = 7.07\text{MW}$$

som er 4% lavere enn det vi fant for ideell gass.

6.8.2 Adiabatisk (isentropisk) kompresjon og ekspansjon av reell gass

For en adiabatisk reversibel prosess er $Q^{\text{rev}} = 0$ og siden entropiendringen er $dS = dQ^{\text{rev}}/T$ (se side 325) følger det at $dS = 0$, dvs. entropien er konstant ("isentropisk prosess") og $S_1 = S_2$. Akselarbeidet er da fra energibalansen

$$\text{Reell gass : } W_s^{\text{rev}} = (H_2 - H_1)_S \quad (6.18)$$

For en reell blanding beregnes ofte entalpiendringen ved konstant entropi ved hjelp av en tilstandsligning (side 299). For rene komponenter er det hensiktsmessig å bruke termodynamiske diagrammer som vist i Figur 6.12: Fra en gitt verdi for p_1 og T_1 avleses H_1 for innstrømmen til enheten. Man følger så en linje for konstant entropi til man kommer til p_2 , der man kan avlese H_2 (og T_2) for utstrømmen.

Eksempel 6.5 Adiabatisk reversibel kompresjon av metan. Vi skal beregne arbeidet for reversibel adiabatisk kompresjon av 1700 mol/s metan fra 50°C ($T_1 = 323\text{K}$) og $p_1 = 20 \text{ bar}$ (tilstand 1) til $p_2 = 100 \text{ bar}$ for (a) ideell gass og (b) reell gass. Beregn også det virkelige arbeidet og tilhørende ut-temperatur T_2 når kompressoren har en virkningsgrad på 85

For ideell gass antas konstant $C_{p,m} = 35.3 \text{ J/mol K}$. Dette er en fortsettelse av Øving 6.4 der vi betraktet isoterm kompresjon.

Løsning. (a) For ideell gass med konstant varmekapasitet har vi for en isentropisk prosess ifølge (6.8) at

$$T'_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{R}{C_{p,m}}} = 323 \left(\frac{100}{20} \right)^{0.235} = 471.8\text{K}$$

og (6.9) gir

$$W_s^{\text{rev}} = (H'_2 - H_1)_S = nC_{p,m}(T'_2 - T_1) = 1700 \cdot 35.3 \cdot (471.8 - 323)\text{J/s} = 8.92\text{MW}$$

Dette er som forventet høyere enn for isoterm kompresjon siden det er gunstig å kjøle ved kompresjon. Det virkelige arbeidet er $W_s = W_s^{\text{rev}}/\eta = 8.92 \text{ MW} / 0.85 = 10.49 \text{ MW}$. Fra energibalansen er $T_2 - T_1 = 10.49 \cdot 10^6 / (1700 \cdot 35.3) = 174.8 \text{ K}$, dvs. den tilhørende ut-temperaturen er $T_2 = 497.8 \text{ K}$ (224.8°C).

(b) For reell gass avleser vi fra pH-diagrammet for metan (tilsvarende punkt 1 og 2' Figur 6.12a):

$$(h'_2 - h_1)_s = 967 - 663 = 304\text{kJ/kg}$$

Massestrømmen er $m = 27.2 \text{ kg/s}$ og vi får fra (6.18) at

$$W_s^{\text{rev}} = m(h'_2 - h_1)_s = 27.2 \cdot 304\text{kJ/s} = 8.27\text{MW}$$

som er 7% lavere enn det vi fant for ideell gass. Den tilhørende temperaturen avleses fra diagrammet til $T'_2 = 179^\circ C$ (452 K). Det virkelige arbeidet er

$$W_s = W_s^{\text{rev}} / \eta = 8.27 \text{ MW} / 0.85 = 9.73 \text{ MW}$$

Den tilsvarende spesifikke entalpiendringen er $(h_2 - h_1) = (h'_2 - h_1) / \eta = 304 / 0.85 = 358 \text{ kJ/kg}$, dvs. den virkelige entalpien på utstrømmen er $h_2 = 1021 \text{ kJ/kg}$. Trykket på utstrømmen er $p_2 = 100 \text{ bar}$, og vi kan fra pH-diagrammet for metan avlese at $T_2 = 197^\circ C$ (470 K). Dette er 28 K lavere enn det vi fant for ideell gass.

Øving 6.5 Adiabatisk ekspansjon av damp i turbin. 15 t/h mellomtrykksdamp ved 30 bar og 450 °C (tilstand 1) ekspanderes i en (adiabatisk) kondenserende turbin (dvs. med kjøling på utløpet der dampen kondenseres). Med maksimal kjøling ved utløpet greier vi å komme ned til 0.04 bar (som er damptrykket for vann ved 30 °C). Beregn arbeidet som tas ut i turbinen, $W_s = H_2 - H_1$, når det er gitt at utløpsstrømmen ved 0.04 bar (tilstand 2) inneholder 5% væske. Hva er turbinens (adiabatiske) virkningsgrad (se ekspansjonen fra 1 til 2" i Figur 6.12b for å beregne det reversible arbeidet)? Data: HS-diagram for vann

Svar. 3.79 MW. 75.2%.

Øving 6.6 Kompresjon av ammoniakk (fra eksamen aug. 1999). Vi har tilgjengelig ammoniakk-gass ved 1 bar og 303K (strøm 1) som skal brukes til å lage 100 mol/s ammoniakk-gass ved 10 bar og 303K (strøm 2). Beregn det reversible kompresjonsarbeidet for følgende fire prosesser når det antas ideell gass og $C_p(g) = 37.4 \text{ J/mol K}$:

- (a) Adiabatisk kompresjon (med etterfølgende kjøling til 303 K).
 - (b) To-trinns adiabatisk kompresjon med trykkstigning $p_{ut}/p_{inn} = 10^{1/2}$ i hvert trinn og mellomkjøling til 303K.
 - (c) 12-trinns adiabatisk kompresjon med trykkstigning $p_{ut}/p_{inn} = 10^{1/12}$ i hvert trinn og mellomkjøling til 303K.
 - (d) Isoterm kompresjon (ved 303 K).
 - (e) **Reell gass:** Bruk trykk-entalpi-diagrammet for ammoniakk til å beregne det reversible arbeidet ved (i) to-trinns adiabatisk kompresjon og (ii) isoterm kompresjon.
 - (f) Foreslå en alternativ prosess der man bruker kjøling, pumping og oppvarming i stedet for kompresjon og kjøling. Hva er det ideelle pumpearbeidet når væsketettheten av ammoniakk er ca. 0.8 kg/l? Hva er ulempen ved denne prosessen?
- Svar.** (a) 757.0 kW. (b) 660.8 kW. (c) 592.4 kW. (d) 579.8 kW (e) Reell gass: Ca. 646 kW og 547 kW (mens det er 660.8 kW og 579.8 kW for ideell gass). (f) Pumpearbeid: 1.9 kW. Ulempen: Må kondensere ammoniakk ved -34 °C (kokepunkt 10 bar) og vi vil sannsynligvis trenge arbeid for å generere denne kulden.

Kapittel 7

Entropi og likevekt

Vi trenger tilstandsfunksjonen entropi for å komme videre. Entropien er et mål for graden av uorden og termodynamikkens 2. lov sier at den totale entropien øker for alle naturlige prosesser, og at den når sitt maksimum når vi har likevekt. Med dette som utgangspunkt gir vi i dette kapitlet blant annet det teoretiske grunnlaget for bruk av likevektskonstanter. Det meste av det grunnleggende stoffet om entropi er samlet i Appendix B som bør leses før du starter på dette kapitlet.

7.1 Termodynamikkens lover

Termodynamikkens 2. lov og begrepet entropi er behandlet i detalj i Appendix B. I dette kapitlet skal vi konsentrere oss om de mer prosesstekniske anvendelser, men la oss begynne med å oppsummere termodynamikkens 4 lover (eller mer korrekt bør de vel kalles postulater, men all erfaring til nå tilsier at de stemmer).

Termodynamikkens 0. lov. *To systemer, som begge er i likevekt med et tredje system, må også være i likevekt med hverandre.*

Eksempel. *Hvis vi har et system av is, vann og gass der is og vann er i likevekt (så temperaturen må være 0 °C), og vanninnholdet i gassen (damptrykket) er i likevekt med vannet, så er også vanninnholdet i gassen (damptrykket) i likevekt med isen.*

Termodynamikkens 1. lov Dette er loven om energiens konservering: *For et lukket system er endringen i systemets (indre) energi U lik summen av tilført varme Q og tilført arbeid W , dvs.*

$$\Delta U = Q + W \quad (7.1)$$

Termodynamikkens 1. lov (energibalansen) og generaliseringen til åpne systemer er behandlet i detalj i Kapittel 4.

Eksempel. *Et kjøleskap er et lukket system. Hvis kjøleskapet hvert sekund tilføres et arbeid $W = 200 \text{ J}$ arbeid fra en elektrisk motor og avgir 450 J varme (vesentlig fra kjøleribbene på baksiden av kjøleskapet) til omgivelsene (dvs. $Q = -450 \text{ J}$) så er endringen i indre energi hvert sekund lik*

$$\Delta U = Q + W = -450 \text{ J} + 200 \text{ J} = -250 \text{ J}$$

(dvs. $dU/dt = -250 \text{ J/s} = -250 \text{ W}$). Dette betyr at energien og derved temperaturen i kjøleskapet avtar. Etter hvert vil kjøleskapet nå en stasjonær

tilstand der indre energi og temperatur ikke lenger endres ($\Delta U = 0$), dvs. hvis tilført arbeid hvert sekund er 200 J, så vil fra termodynamikkens 1. lov den avgitte energien hvert sekund være 200 J. Merk at det avgis varme fra kjøleskapet til omgivelsene fra kjøleribbene, ca. -450 J, men at det samtidig tilføres varme fra omgivelsene gjennom kjøleskapets vegger, ca. 250 J ("varmetap"). Summen av de to varmemengdene er -200 J.

Termodynamikkens 2. lov Dette er loven om energiens forfall (fra "høyverdig" energi som kan omdannes til nyttig arbeid til "lavverdig" termisk energi). Det finnes mange måter å formulere 2. lov på, men følgende formulering synes relativt oppagt:

- *Det finnes ingen prosess hvis eneste resultat er å omdanne varme fullstendig til arbeid.*

Eksempel. *Hvis vi igjen betrakter vårt kjøleskap i den stasjonære tilstanden ($\Delta U = 0$) så skjer det her effektivt en omdanning av arbeid (250 J/s) til varme (250 J/s). Dette er fullt mulig; men det motsatte – der varme ble fullstendig omdannet til arbeid – er umulig i følge termodynamikkens 2. lov.*

Fra denne relativt opplagte formuleringen er det mulig å utlede (det er ikke gjort i denne boka, men det ble gjort blant annet av Clausius på slutten av 1800-tallet) en rekke alternative formuleringer og resultater. Det viser seg å være hensiktsmessig å introdusere entropien S som et mål for "graden av uorden", og vi har følgende alternative formulering av termodynamikkens 2. lov:

- *For enhver virkelig prosess øker den totale entropien $S_{\text{total}} = S + S_{\text{sur}}$ for system (S) og omgivelser (S_{sur}), dvs. vi har alltid at*

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} \geq 0 \quad (7.2)$$

Med andre ord øker "graden av uorden" (for system og omgivelser samlet) for alle naturlige prosesser. Alle naturlige prosesser er derfor "irreversible" og fra 2. lov kan fastslå om en gitt prosess er mulig.

Termodynamikkens 2. lov gjelder kun for makroskopiske prosesser, dvs. når vi betrakter den gjennomsnittlige oppførsel av et stort antall partikler (molekyler). Ved hjelp av statistisk mekanikk kan man *utlede* termodynamikkens 2. lov ved å anvende mekanikkens "vanlige" lover på enkeltpartikler og betrakte deres middlere (sannsynlige) oppførsel.

2. lov gjelder altså ikke på mikronivå der hvert molekyls bevegelse er reversibel. Dette virker umiddelbart rart, men forklaringen er ganske enkel, og har med sannsynlighet og de "store talls lov". For eksempel, når du kaster en terning er sannsynligheten for å få en sekser lik 1/6, men hvis du har 10 terninger er sannsynligheten for å få ti sekssere samtidig mindre enn 1 på 60 millioner (1/60466176). En "ordnet" slutt-tilstand med kun sekssere er altså mulig, men svært lite sannsynlig. Tilsvarende gjelder for prosesser på molekylnivå. La oss som eksempel betrakte et klasserom fylt med luft. Da er sannsynligheten 1/5

(20%) for at et gitt oksygenmolekyl på et gitt tidspunkt skal finne i den 1/5-del av rommet som er nærmest læreren. Det er på den annen side særdeles lite sannsynlig (selv om det er teoretisk mulig) at alle oksygenmolekylene på et gitt tidspunkt samtidig skal finne i lærerens del av rommet, mens det resterende 80% av rommet er oksygenfritt og etterlater seg en gjeng med stakkars studenter gispende etter luft. I termodynamikken ser vi på så store samlinger av partikler (molekyler), at en prosess der alle oksygenmolekylene naturlig (dvs. uten inngripen utenfra) samles på ett sted er så særdeles lite sannsynlig at den ifølge termodynamikkens 2. lov er umulig. Merk at entropiendringen (endringen i graden av uorden) er negativ for denne prosessen, dvs. $\Delta S < 0$. Det er selvfølgelig mulig å separere luft og trekke ut ren oksygen, men en slik prosess krever utveksling av varme med omgivelsene slik at omgivelsene får en entropiøkning ($\Delta S_{\text{sur}} \geq 0$) som overstiger systemets reduksjon av entropi, dvs. vi må ifølge termodynamikkens 2. lov alltid ha $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} \geq 0$.

Noen andre konsekvenser av 2. lov:

- En evighetsmaskin (*perpetuum mobile*) er umulig.
- Den maksimale oppnåelige "virkningsgrad" i en prosess der varme omdannes (delvis) til arbeid er $1 - T_C/T_H$ (Carnotvirkningsgraden), der T_H er temperaturen på varmekilden og T_C er temperaturen på kjølemediet. Dette resultatet utledes i Kapittel 8 som omhandler "Arbeid fra varme".

Eksempel. Vi har tilgjengelig en varmemengde $Q_H = 5 \text{ GJ}$ ved 100°C , og vi har kjølevann ved 5°C . Fra dette er det mulig å ta ut et maksimale arbeid på

$$|W| = Q_H \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) = 5 \left(1 - \frac{278}{373}\right) = 5 \cdot 0.255 = 1.27 \text{ GJ}$$

Siden energi er en konservert størrelse (1. lov) må den resterende varmen fjernes ved kjøling, $|Q_C| = |Q_H| - |W| = 5 - 1.273 = 3.73 \text{ GJ}$.

Termodynamikkens 3. lov Ved $T = 0 \text{ K}$ er det i et perfekt krystall kun én måte å anordne atomene på slik at entropien ("graden av uorden") kan settes til null. Vi bruker ikke dette i denne boka, og setter i stedet vanligvis $S = 0$ ved referansestilstanden ved 298.15 K og 1 bar.

7.2 Beregning av entropi

Systemets entropi kan som nevnt over beregnes teoretisk fra statistisk mekanikk ved å betrakte sannsynligheten av systemets tilstand. Ut fra dette er det klart at entropien er en tilstandsfunksjon.

Hvordan kan vi endre systemets entropi? Det kan enten skje ved intern irreversibilitet i systemet (som kun kan øke systemets entropi), eller ved interaksjon med omgivelsene (som både kan øke og redusere systemets entropi). La oss her anta at prosessene internt i systemet skjer reversibelt og betrakte effekten av energioverføring fra omgivelsene (som kan skje med varme Q eller arbeid W). Entropien er et mål for "graden av uorden" av tilstanden, og det er ganske oppagt at "graden av uorden" øker

når vi tilfører varme Q – varme er jo nettopp “uorganisert” energioverførsel. Derimot vil ikke utveksling av arbeid W , som er “organisert” energioverførsel, endre systemets entropi. Vi har altså at systemets entropi øker når vi tilfører varme, men på den annen side er det klart at effekten av en gitt Q er mindre ved høy temperatur (fordi “orden” da allerede er så stor at den ikke påvirkes så mye). Disse betraktingene motiverer følgende meget viktige resultat fra termodynamikken:

Systemets entropi S er en tilstandsfunksjon. Endringen i S er gitt av Q^{rev}/T der Q^{rev} er varmemengden som tilføres systemet i en tenkt reversibel prosess mellom de gitte tilstander og T er systemets temperatur. For en liten (differensiell) tilstandsendring er $dS = dQ^{\text{rev}}/T$, for en stor endring er

$$\Delta S = \int \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} \quad (7.3)$$

og for en prosess ved konstant temperatur er $\Delta S = \Delta Q^{\text{rev}}/T$.

Ved å anvende (7.3) på tenkte reversible prosesser kan vi finne hvordan systemets entropi avhenger av temperatur, trykk og sammensetning, $S(T, p, n_i)$, men la oss først se på beregning av omgivelsenes entropi.

7.2.1 Omgivelsenes entropi

Omgivelsene er også et system, og (7.3) kan brukes på omgivelsene, dvs. $\Delta S_{\text{sur}} = \int dQ_{\text{sur}}^{\text{rev}}/T_{\text{sur}}$. Ved beregning av entropiendringen for omgivelsene antar vi at alle endringer internt i omgivelsene skjer reversibelt, slik at irreversibiliteter i omgivelsene ikke skal kunne kompensere for “umulige” prosesser i vårt system (se også side 327). Vi har da at $dQ_{\text{sur}}^{\text{rev}} = dQ_{\text{sur}} = -dQ$ (den siste likheten skyldes at varmen som tilføres omgivelsene er lik minus varmen som tilføres systemet) og vi får

$$\Delta S_{\text{sur}} = \int \frac{-dQ}{T_{\text{sur}}} \quad (7.4)$$

der T_{sur} er omgivelsenes temperatur og dQ er (den virkelige) varmemengden som tilføres systemet fra omgivelsene (merk at det står dQ og ikke dQ^{rev}). Termodynamikkens 2.lov (7.2) for en prosess kan fra dette skrives:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \int \frac{-dQ}{T_{\text{sur}}} \geq 0 \quad (7.5)$$

Merk at vi kan ha flere typer omgivelser, f.eks. et kaldt reservoar med konstant temperatur $T_{\text{sur}} = T_C$ og et varmt reservoar med temperatur $T_{\text{sur}} = T_H$. Ofte antar vi at varmeoverføringen til omgivelsene er reversibel, dvs. $T_{\text{sur}} = T$ der T er systemets temperatur.

7.2.2 Systemets entropi

Entropi er en tilstandsfunksjon, og entropien kan derfor beregnes fra (7.3) ved å betrakte tenkte reversible prosesser. Dette er vist i mer detalj i Appendix B.4 (side 331) og vi oppsummerer her resultatene.

Entropiendring ved faseovergang ved gitt trykk. Fra (B.9) har vi at

$$\boxed{\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}} \quad (7.6)$$

der $\Delta_{trs}H$ [J] er entalpiendringen ved faseovergangen, og T_{trs} er temperaturen som indirekte er bestemt av trykket. For vann ved 1 atm er f.eks. $T_{trs} = T_b = 373.15$ K (100 °C) for faseovergangen mellom væske og gass (fordampning), og vi har at $\Delta_{vap}S = \Delta_{vap}H/T_b = (40.68 \cdot 10^3 \text{ J/mol})/(373.15 \text{ K}) = 109.0 \text{ J/mol K}$. Vi merker oss at entropien øker for faseoverganger som krever tilførsel av varme.

Avhengighet av temperatur. For et system (gass, væske, fast stoff) uten faseovergang er fra (B.10) entropiens avhengighet av temperatur gitt ved

$$\boxed{S(T, p_0) - S(T_0, p_0) = \int_T^{T_0} C_p(T) \frac{dT}{T} \quad [\text{J/K}]} \quad (7.7)$$

der C_p [J/K] er systemets varmekapasitet. Vi merker oss at entropien øker med økende temperatur. Dersom det antas at C_p er uavhengig av temperaturen fås

$$S(T, p) - S(T_0, p) = C_p \ln \frac{T}{T_0} \quad [\text{J/K}] \quad (7.8)$$

Eksempel 7.1 Betrakt en gass med konstant varmekapasitet lik $C_p = 30 \text{ J/mol K}$. Beregn økningen i entropi når gassen varmes fra $T_1 = 300$ til $T_2 = 400$ K. **Svar.** $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 30 \ln \frac{400}{300} = 8.63 \text{ J/mol K}$.

Avhengighet av trykk. For væsker og faste stoffer er entropiens trykkavhengighet vanligvis neglisjerbar. Men for gasser er den viktig og for **ideell gass** er den gitt ved (se ligning (B.12)):

$$\boxed{S(T_0, p) - S(T_0, p_0) = -nR \ln \frac{p}{p_0} \quad [\text{J/K}]} \quad (7.9)$$

Eksempel 7.2 Beregn entropiendringen ved isoterm kompresjon av ideell gass fra 2 bar til 4 bar. **Svar.** $\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = -R \ln \frac{4}{2} = -5.76 \text{ J/mol K}$.

Ikke-ideelle forhold. For en reell gass kan man avlese entropien fra tilstandsdiagrammer (mest hensiktsmessig for rene komponenter) eller beregne den fra en tilstandsligning.

Avhengighet av sammensetning. For en **ideell blanding** er entropiens avhengighet av sammensetning ved gitt T og p fra (B.22) gitt ved

$$\boxed{\underbrace{S(T_0, p_0) - \sum_i n_i S_{m,i}^*(T_0, p_0)}_{\Delta_{mix}S} = -R \sum_i n_i \ln x_i = -nR \sum_i x_i \ln x_i \quad [\text{J/K}]} \quad (7.10)$$

der $S_{m,i}^*$ [J/mol K] er entropien av ren komponent i ved samme trykk og temperatur, n_i er antall mol av komponent i i blandingen, $n = \sum_i n_i$ er totalt antall mol, og $x_i = n_i/n$ er molfraksjonen. Siden $\ln x_i$ er negativ merker vi oss (som forventet) at entropien øker når vi blander de rene komponentene.

Eksempel 7.3 Vi blander 0.2 mol O_2 og 0.8 mol N_2 (rene komponenter) for å lage 1 mol blanding. Antas ideell gass (og derved ideell blanding) blir blandingsentropien ved konstant trykk og temperatur lik $\Delta_{\text{mix}}S = -R(0.2 \ln 0.2 + 0.8 \ln 0.8) = -R(0.2 \cdot (-1.61) + 0.8 \cdot (-0.2231)) = -R(-0.3219 - 0.1785) = 0.5004R = 4.16 \text{ J/K mol}$.

Blanding er opplagt en irreversibel prosess, så entropien øker alltid ved blanding. Hvis vi for eksempel blander to strømmer (1 og 2) for å lage et produkt (mix) er fra (7.10) entropiendringen for prosessen gitt ved

$$\Delta S = S_{\text{mix}} - S_2 - S_1 = R \left[- \sum_i n_{i,\text{mix}} \ln x_{i,\text{mix}} + \sum_i n_{i,2} \ln x_{i,2} + \sum_i n_{i,1} \ln x_{i,1} \right] \quad (7.11)$$

Siden $n_{i,\text{mix}} = n_{i,1} + n_{i,2}$ (massebalanse for hver komponent i) kan dette alternativt skrives

$$\Delta S = S_{\text{mix}} - S_2 - S_1 = R \left[\sum_i n_{i,1} \ln(x_{i,1}/x_{i,\text{mix}}) + \sum_i n_{i,2} \ln(x_{i,2}/x_{i,\text{mix}}) \right] \quad [\text{J/K}] \quad (7.12)$$

der mix angir blandingen (produktet) og 1 og 2 de separate strømmene (som vi naturligvis kan ha flere av). ΔS beregnet etter (7.12) er alltid positiv – dette er ikke helt opplagt matematisk, men det må jo være slik siden blanding er en irreversibel prosess; se også Eksemplene 7.5 og 7.6.

Oppsummert: Entropi ideell gassblanding. Vi å summere bidragene (7.7), (7.9) og (7.10) får vi at for en ideell gassblanding er entropien

$$S(T, p) = \underbrace{\sum_i n_i S_{m,i}^*(T_0, p_0)}_{S^*(T_0, p_0)} + \int_T^{T_0} C_p(T) \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{p}{p_0} - R \sum_i n_i \ln x_i \quad [\text{J/K}]$$

$$(7.13)$$

der $S^*(T_0, p_0)$ entropien av de rene komponentene ved T_0 og p_0 , og

$$C_p \text{ [J/K]} = n_i C_{p,m}(i)$$

blandingens varmekapasitet. (7.13) kan brukes til å beregne entropien av en ideell gass-strøm med gitt T , p og sammensetning (n_i). Entalpien av en ideell gassblanding er til sammenligning uavhengig av trykk og sammensetning:

$$H(T, p) = \underbrace{\sum_i n_i H_{m,i}^*(T_0, p_0)}_{H^*(T_0, p_0)} + \int_T^{T_0} C_p(T) T \quad [\text{J}] \quad (7.14)$$

Formlene (7.13) og (7.14) gjelder også for ideelle væskeblandinger, bortsett fra at bidraget fra trykket på entropien kan neglisjeres (dvs. vi tar ikke med ledet $-nR \ln p/p_0$).

Verdi av $S^*(T_0, p_0)$. Ifølge termodynamikkens 3. lov er entropien S lik 0 for en perfekt krystall i det absolutte nullpunktet $T = 0 \text{ K}$ ("fullstendig orden"), og denne tilstanden velges ofte som referanse. Alternativt velges elementene ved $T_0 = 298.15 \text{ K}$

og $p_0 = 1$ bar som referanse, som er det samme som det vi vanligvis velger for entalpi, og vi har

$$S^*(T_0, p_0) = \sum_i n_i \Delta_f S_m^\ominus(i, 298)$$

$$H^*(T_0, p_0) = \sum_i n_i \Delta_f H_m^\ominus(i, 298)$$

Merk at valget av referansetilstand ikke har noe å si for sluttvaret fordi vi vanligvis kun er interessert i entropi- og entalpiendringer (se også Eksempel A.20, side 322).

Ikke-ideelle forhold. For reelle blandinger erstattes $\ln x_i$ i uttrykkene over med $\ln a_i$ der a_i er aktiviteten. Men dette er egentlig kun definisjonen av aktivitet og bringer oss ikke så mye videre. Ved praktiske beregninger kan man beregne entropien for reelle blandinger f.eks. fra en tilstandslikning, og derved også finne blandingsentropien og aktiviteten.

7.2.3 Eksempler: Entropiendring irreversible prosess

Vi ser her på entropiendringen for noen irreversible prosesser og finner som forventet at den totale entropiendringen er positiv.

Eksempel 7.4 Entropiendring i varmeveksler. Beregn entropiendringen for varmeveksleren i eksempel 5.6 (side 130) der

$$m_c = 5 \text{ kg/s}; c_{p,c} = 1500 \text{ J/kg K}; T_{c,inn} = 293 \text{ K}; T_{c,ut} = 315 \text{ K}$$

$$m_h = 3 \text{ kg/s}; c_{p,h} = 1200 \text{ J/kg K}; T_{h,inn} = 343 \text{ K}; T_{h,ut} = 297 \text{ K}$$

(merk at vi har regnet over temperaturene fra $^{\circ}\text{C}$ til absolutt temperatur fordi absolutt temperatur alltid inngår i termodynamiske sammenhenger).

Løsning. Vi antar at varmeveksleren er godt isolert slik at varmetapet til omgivelsene er null og $\Delta S_{\text{sur}} = 0$. Fra (B.11) er entropiendringene på kald og varm side av prosessen gitt ved

$$\Delta S_c = m_c c_{p,c} \ln \frac{T_{c,ut}}{T_{c,inn}} = 5 \cdot 1500 \ln \frac{315}{293} \text{ J/K} = 543.0 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_h = m_h c_{p,h} \ln \frac{T_{h,ut}}{T_{h,inn}} = 3 \cdot 1200 \ln \frac{297}{343} \text{ J/K} = -518.4 \text{ J/K}$$

Varmeveksling er en irreversibel prosess og som forventet fra termodynamikkens 2. lov er den totale entropiendringen positiv:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S_c + \Delta S_h + 0 = 543.0 \text{ J/K} - 518.4 \text{ J/K} = 24.6 \text{ J/K}$$

Merk at vi som forventet fra energibalansen (4.14) med $Q = 0$ og $W_s = 0$ har at

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_h = m_c c_{p,c} (T_{c,ut} - T_{c,inn}) + m_h c_{p,h} (T_{h,ut} - T_{h,inn}) =$$

$$5 \cdot 1500 (315 - 293) \text{ J} + 3 \cdot 1200 (297 - 343) \text{ J} = 165 \text{ kJ} - 165 \text{ kJ} = 0$$

Vi har altså at energien er konstant (termodynamikkens 1. lov), mens den totale entropien alltid øker (2. lov).

Eksempel 7.5 Entropiendring ved blanding av urene strømmer. Vi blander 1 mol metan (strøm 1) og 9.52 mol luft (strøm 2) for å lage et produkt (strøm mix) som har støkiometrisk sammensetning med siktet på forbrenning. Luften antas å inneholde 21% O_2 og 79% N_2 og forbrenningsreaksjonen er $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$. Mengde og sammensetning av de tre strømmene er da

Strøm j	n_j	x_{CH_4}	x_{O_2}	x_{N_2}
1	1.0	1.0	0	0
2	9.52	0	0.21	0.79
mix	10.52	0.095	0.19	0.715

Hvis vi antar konstant temperatur og trykk og antar ideell blanding, er entropiendringen for prosessen fra (7.11) gitt ved

$$\begin{aligned}\Delta S = & 8.31 \cdot [-10.52(0.095 \ln 0.095 + 0.19 \ln 0.19 + 0.715 \ln 0.715) \\ & + 9.52(0.21 \ln 0.21 + 0.79 \ln 0.79) + 1.0 \ln 1] = 68.10 - 40.66 - 0 = 27.44 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Alternativt fra (7.12):

$$\Delta S = 8.31 \cdot [1.0 \ln(1.0/0.095) + 2.0 \ln(0.21/0.19) + 7.52 \ln(0.79/0.715)] = 27.44 \text{ J/K}$$

Eksempel 7.6 Entropiendring ved blanding av strøm med uendelig mengde luft.

Etter forbrenningen i foregående eksempel har vi en strøm på 10.52 mol med sammensetning: $x_{CO_2} = 0.095$, $x_{H_2O} = 0.19$, $x_{N_2} = 0.715$, og mengder: $n_{CO_2} = 1.0$ mol, $n_{H_2O} = 2.0$ mol, $n_{N_2} = 7.52$ mol. Denne antas å blandes med en uendelig stor mengde luft med sammensetning: $x_{CO_2} = 0.0004$, $x_{H_2O} = 0.01$, $x_{N_2} = 0.78$, $x_{O_2} = 0.21$ (merk at vi har tatt med innholdet av CO_2 og H_2O i luft – for ellers blir entropiendringen uendelig). Entropiendringen for prosessen (der strømmen blander med uendelig mengde luft) fås fra (7.12) ved å summere entropiendringen for de tre komponentene i strømmen

$$\Delta S = -R(1.0 \ln(0.0004/0.095) + 2.0 \ln(0.01/0.19) + 7.52 \ln(0.78/0.715)) = 89.0 \text{ J/K}$$

Merk at det ikke blir noe entropiendring for luften siden vi antar uendelig stor mengde slik at luftens sammensetning er konstant.

Eksempel 7.7 Destillasjon. I en destillasjonskolonne foregår det motsatte av blanding, dvs. vi tar en “blandet” fødestrøm og separerer den i et “lett” og “tungt” produkt. Her er entropien (“graden av uorden”) for produktene mindre enn for føden, dvs.

$$\Delta S < 0$$

så tilsynelatende er dette en prosess som bryter termodynamikkens 2. lov. Men for å få til separasjonen må vi tilføre varme $|Q_H|$ i kokeren og fjerne varme $|Q_C|$ i kondensatoren (vi bruker her absoluttverditegn for å vise at de er positive størrelser i den “retningen” som er angitt). De to varmemengdene er ofte omtrent like, dvs. $|Q_H| \approx |Q_C|$, men varmetilførselen skjer ved en høyere temperatur (ved kokepunktet til det tunge produktet) enn varmefjerningen (som skjer ved kokepunktet til det lette produktet), dvs. $T_H > T_C$. Vi har derved at den netto entropiøkningen i omgivelsene er positiv,

$$\Delta S_{\text{sur}} = \int \frac{-dQ}{T_{\text{sur}}} = \frac{-|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C} > 0$$

Vi kan beregne ΔS for systemet ved å bruke formlene for blandingsentropi. Hvis vi adderer entropireduksjonen ΔS med entropiøkningen ΔS_{sur} vil vi finne at

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} > 0$$

Den viktigste kilden til irreversibiliteten er irreversibel blanding av strømmer med ulik sammensetning og temperatur inni destillasjonskolonnen.

Øving 7.1 Kompresjon og ekspansjon av ideell gass. 50 mol/s av en ideell gass ved 300K og 1 bar (strøm 1) komprimeres til 10 bar (strøm 2). Kompresjonen skjer adiabatisk og den adiabatiske virkningsgraden er 80%. Strøm 2 ekspanderes i en ventil ned til 1 bar (strøm 3) og avkjøles så til 300 K (strøm 4). Det antas konstant varmekapasitet $C_p = 30 \text{ J/mol K}$.

(a) Lag en tabell som viser temperatur, trykk, entalpi [J/mol] og entropi [J/mol K] for de fire strømmene. Vælg 298K og 1 bar som referansestilstand.

(b) Beregn tilført varme og arbeid [J] i prosessen.

(c) Beregn den totale entropiøkningen [J/mol K] for hvert av de tre prosesstrinnene (kompresjon, trykkavspenning og avkjøling) (dvs. entropiendring i prosessen pluss omgivelsene; omgivelsene antas å være ved 1 bar og 280K).

(Dette er tilsynelatende en idiotisk prosess, men det skjer kanskje noe med strøm 2, f.eks. en kjemisk reaksjon, som vi ikke er interessert i her).

Svar. (a) $H \text{ [J/mol]} = 60; 10095; 10095; 60. S \text{ [J/mol K]} = 0.20; 3.54; 22.67; 0.20. (b) 501.75 \text{ kW}, -501.75 \text{ kW}. (c) 3.52, 19.13, 13.17 \text{ (sum alle trinnene: } 35.84 \text{ J/mol K)}.$

7.2.4 Arbeid W_s for reversibel kompresjon og ekspansjon

Nå som du har lært om entropi, anbefales det å gå tilbake og lese kapittel 6.8 (side 147) om akselarbeid for kompresjon og ekspansjon av reelle gasser. Kortversjonen er at energibalansen for en stasjonær strømningsprosess gir $W_s = \Delta H - Q$, og for en reversibel prosess har vi at $Q^{\text{rev}} = \int TdS$. Vi får da

$$W_s^{\text{rev}} = \Delta H - \int TdS$$

Det er her viktig å merke seg at både H og S er tilstandsfunksjoner.

7.2.5 Arbeid og entropiendring for adiabatisk sprosess

La oss her betrakte i mer detalj en stasjonær adiabatisk strømningsprosess. For en adiabatisk prosess er $Q = 0$. Men dette betyr ikke nødvendigvis at entropiendringen er 0; dette gjelder kun hvis prosessen i tillegg er reversibel. Vi vil illustrere dette ved å betrakte adiabatisk trykkavspenning (ekspansjon) fra et trykk p_1 (tilstand 1) til et lavere trykk p_2 (tilstand 2) for to alternative prosesser (se Figur 7.1):

- (a) Reversibel adiabatisk ekspansjon med turbin
- (b) Irreversibel adiabatisk ekspansjon med ventil

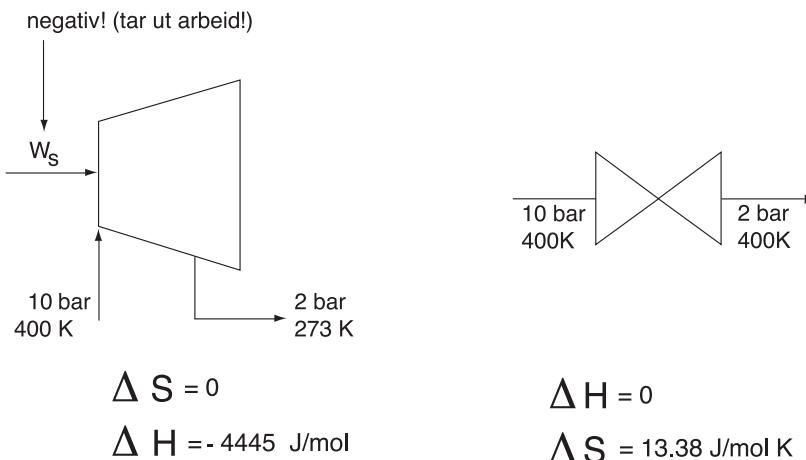
Vi vil vise at den første prosessen er isentropisk og den andre isentalpisk. Det er mest repetisjon, men det er meget viktig at du forstår og behersker dette.

La oss først minne om energibalansen (4.14) for en stasjonær adiabatisk prosess som gir

$$W_s = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (\text{adiabatisk prosess}) \quad (7.15)$$

der W_s tilført akselarbeid, og vi har antatt at inn-strømmen er i tilstand 1 og utstrømmen er i tilstand 2.

(a) Reversibel (tapsfri) adiabatisk ekspansjon. Vi betrakter en ekspansjon fra trykket p_1 (tilstand 1) til trykket p_2 (tilstand 2). Prosessen er adiabatisk og



Figur 7.1: Adiabatisk ekspansjon: (a) Reversibel i turbin (isentropisk). (b) Irreversibel i ventil (isenthalpisk).

reversibel, dvs. $Q^{\text{rev}} = 0$, og det følger fra definisjonen av entropi i (7.3) at entropiendringen er 0, dvs.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = 0$$

Dette betyr at prosessen er **isentropisk**, og dette kan brukes til å finne temperaturendringen og derved entalpiendringen.

For en ideell gass med konstant varmekapasitet er sammenhengen mellom temperatur og trykk ved en isentropisk prosess gitt av (6.8),

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_p} \quad (\text{ideell gass})$$

som med $p_2 < p_1$ gir $T_2 < T_1$ (temperaturen faller). Ved en reversibel adiabatisk ekspansjon faller altså både temperatur og trykk, og endringene er slik at entropiøkningen ved trykkfallet oppveies av entropiredusjonen ved temperaturfallet. For en ideell gass med konstant varmekapasitet gjelder videre at $H_2 - H_1 = mC_p(T_2 - T_1)$ og det følger at

$$W_s = \Delta H = C_p(T_2 - T_1) \quad (\text{ideell gass})$$

som med $T_2 < T_1$ gir et negativt tall (arbeid utføres).

- (b) **Adiabatisk trykkavspenning over ventil** (dette kalles av og til en Joule-Thompson-ventil). I dette tilfellet tas det ikke ut noe akselarbeid, dvs. $W_s = 0$, og det følger fra energibalansen (7.15) at

$$W_s = \Delta H = H_2 - H_1 = 0 \quad (\text{reell og ideell gass})$$

Vi har med andre ord at entalpien er konstant – en slik prosess kalles **isentalpisk**. Dette kan brukes til å bestemme temperurendringen og entropiendringen.

For en ideell gass er entalpien kun en funksjon av temperaturen og vi har derved at

$$T_2 = T_1 \quad (\text{ideell gass})$$

dvs. temperaturen før og etter ventilen er den samme (For en *reell gass* avhenger entalpien også av trykket, og vi får en temperaturendring; se eksempel 7.9 under).

Men denne prosessen er ikke reversibel (har du noen gang sett en gass som strømmer av seg selv fra lavere til høyere trykk?) så her øker entropien. For ideell gass er entropiendringen fra (7.9) gitt ved

$$\Delta S = S(p_2) - S(p_1) = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{J/mol K}] \quad (\text{ideell gass})$$

som er positiv siden $p_1 > p_2$.

Eksempel 7.8 Isentropisk og isentalpisk trykkendring for ideell gass. Betrakt en kontinuerlig stasjonær prosess der ideell gass ved 400 K og 10 bar tas ned til et trykk på 2 bar ved en adiabatisk prosess. Anta at varmekapasiteten er konstant lik $C_p = 35 \text{ [J/mol K]}$ (som er verdien for ammoniakk ved 298 K). Beregn endringen i entropi og entalpi (pr. mol) for følgende tilfeller:

- (a) Gassen ekspanderes i en tapsfri turbin (isentropisk prosess).
- (b) Trykkavspenningen skjer over en ventil (isentalpisk prosess)

Løsning. For "inn"-tilstanden har vi $p_1 = 10 \text{ bar}$ og $T_1 = 400 \text{ K}$, mens vi for "ut"-tilstanden har $p_2 = 2 \text{ bar}$ og temperatur T_2 (som vil være ulik for prosessene (a) og (b)).

(a) **Turbin:** Ved en tapsfri reversibel prosess er entropien konstant, $\Delta S = 0$, og fra (6.8) har vi

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_p} = 400 \left(\frac{2}{10} \right)^{8.31/35} = 273 \text{ K}$$

Entalpiendringen som tas ut som arbeid er da

$$W_s = \Delta H = C_p(T_2 - T_1) = 35 \cdot (273 - 400) = -4445 \text{ J/mol}$$

(husk konvensjonen om at W_s er tilført arbeid, dvs. en negativ verdi for W_s betyr at det utføres et arbeid).

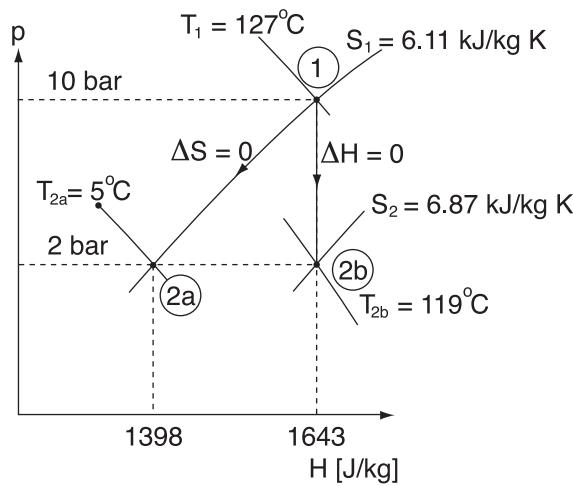
(b) **Ventil:** Ved trykkavspenning over en ventil tas det ikke ut noe arbeid ($W_s = 0$) og det følger av energibalansen at entalpien er konstant, $\Delta H = 0$. Videre er for en ideell gass entalpi kun en funksjon av temperatur og vi får derfor at temperaturen er konstant

$$T_2 = T_1 = 400 \text{ K}$$

Entropiendringen er fra (B.12) gitt ved

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = -8.31 \ln \frac{2}{10} = 13.38 \text{ [J/molK]}$$

dvs. entropien øker som forventet.



Figur 7.2: *pH*-diagram for ammoniakk: (a) Isentropisk og (b) isenthalpisk ekspansjon

Beregningene over er for ideell gass, og for å gjøre beregninger for reelle gasser er det hensiktsmessig å bruke termodynamiske diagrammer som uttrykker alle tilstandsvariablene som funksjon av to uavhengige variable, f.eks. som funksjon av *p* og *H* eller av *H* og *S*. I disse diagrammene kan man også betrakte tilfeller der det dannes væske.

Eksempel 7.9 Isentropisk og isenthalpisk trykkendring for reell gass. La oss gjenta beregningen eksempel 7.8 ved bruk av et trykk-entalpi-diagrammet for ammoniakk gitt på side 375. Før ekspansjonen er temperaturen $T_1 = 400\text{K} = 127^\circ\text{C}$ og trykket er $p_1 = 10\text{ bar}$. Vi avleser verdiene etter ekspansjonen til $p_2 = 2\text{ bar}$ for de to tilfellene som vist i Figur 7.2:

(a) **Isentropisk ekspansjon i turbin.**

Vi følger linjen for konstant entropi ned til trykket $p_2 = 2\text{ bar}$ og avleser $t_2 = 5^\circ\text{C}$ (278 K) og $H_2 - H_1 = 1398 - 1643 = -245\text{ kJ/kg}$ som med molvekt 17 g/mol gir $W_s = \Delta H = -4165\text{ J/mol}$. Det utførte arbeidet er noe lavere enn for ideell gass der vi fant $W_s = -4445\text{ J/mol}$. Dette skyldes at vi for reell gass må bruke noe av energien til å dra molekylene fra hverandre.

(b) **Isenthalpisk ekspansjon i ventil.** Vi følger linjen for konstant entalpi ned til trykket $p_2 = 2\text{ bar}$ og avleser $t_2 = 119^\circ\text{C}$ (392 K) og $S_2 - S_1 = 6.87 - 6.11 = 0.76\text{ kJ/kg K}$ som med molvekt 17 g/mol gir $\Delta S = 12.92\text{ J/mol K}$. Vi finner altså at vi får en viss avkjøling ved ekspansjonen (fra 127°C til 119°C). Dette er en av grunnene til at entropiøkningen ($\Delta S = 12.92\text{ J/mol K}$) er mindre enn for ideell gass ($\Delta S = 13.38\text{ J/mol K}$).

Øving 7.2 Et fluid trykkavspennes over en ventil fra 3 bar til 2 bar i en kontinuerlig prosess.

- Forklar hvorfor entalpien er konstant (hvilke antagelser må gjøres)?
- Er entalpien konstant om hastigheten er endret (før og etter ventilen)?
- Er prosessen reversibel? Er entropien konstant?

7.3 Likevekt

For enhver virkelig prosess må den totale entropien øke. Det følger da at hvis vi overlater et system til seg selv vil det til slutt komme til en *likevektstilstand* der entropien (“graden av uorden”) har sitt maksimum. Dette kan brukes til å utlede likevektsbetingelser som vist i detalj i Appendix B.6 (side 336) men før vi kommer til disse la oss nevne Le Chateliers prinsipp.

7.3.1 Le Chateliers prinsipp

Le Chateliers prinsipp er et nyttig redskap for å forstå systemer i likevekt. Prinsippet ble formulert i 1885 og sier:

Hvis et system i likevekt utsettes for en forstyrrelse vil systemet reagere slik at effekten av forstyrrelsen motvirkes.

Le Chateliers prinsipp gjelder hvis vi ser på den dominerende effekten for et system i likevekt (hvis det er flere motvirkende ting som skjer samtidig så trenger ikke prinsippet holde for enkelt-effekter). Noen anvendelser av Le Chateliers prinsipp:

- Eksoterm reaksjon (varme utvikles): Høyere temperatur forskyver likevekten mot reaktanter. Når temperaturen økes, reagerer systemet med å forskyve reaksjonen mot reaktanter slik at varme fjernes.
- Endoterm reaksjon (varme opptas): Høyere temperatur forskyver likevekten mot produkter.
- Når trykket økes, forskyves likevekten slik at moltallet avtar (f.eks. vil reaksjonen $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ forskyves mot produkt når trykket økes).

At prinsippet er rimelig kan utledes ved å tenke seg det motsatte: Hvis for eksempel en forstyrrelse førte til økt temperatur, og systemet så reagerte med øke temperaturen enda mer, ville dette føre til en selvforsterkende kaskade av økninger som ga ustabilitet.

7.3.2 Kjemisk likevekt

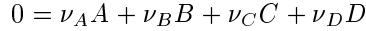
Le Chateliers prinsipp er nyttig for å si noe om effekten (retningen) av å endre en enkelt variabel, men den sier ikke noe eksakt om hvilken likevekt som innstilles. Mer presise likevektsbetingelser kan som nevnt utledes ved å maksimere den totale entropien. For systemer med gitt trykk og temperatur er maksimering av den totale entropien, ekvivalent med å minimere systemets Gibbs energi $G \triangleq H - TS$. Ved likevekt har da G et minimum og vil ikke lenger endres, slik at likevektsbetingelsen kan skrives (se side 337):

$$\Delta G = 0 \quad (\text{likevekt ved gitt } T \text{ og } p)$$

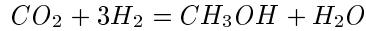
Anvendt på kjemiske reaksjoner ved gitt T og p gir dette likevektsbetingelsen $\Delta_r G = 0$ (for hver reaksjon). For kjemiske reaksjoner er det ofte hensiktsmessig å innføre likevektskonstanten K definert ved

$$\ln K \triangleq -\frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT} \quad (7.16)$$

der $\Delta_r G^\ominus(T)$ er standard endring i Gibbs energi for reaksjonen ved T og $p^\ominus = 1$ bar. La oss betrakte den generelle reaksjonen



der vi for fremstillingen sin skyld vil anta at A og B er reaktanter (dvs. ν_A og ν_B er negative) og C og D er produkter. For eksempel for reaksjonen



er $\nu_A = -1, \nu_B = -3, \nu_C = 1$ og $\nu_D = 1$. Ved å innføre entropien og dens avhengighet av sammensetning kan likevektsbetingelsen $\Delta_r G = 0$ skrives (se Appendix B.6, side 339):

$$K = Q \triangleq \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{|\nu_A|} a_B^{|\nu_B|}} \quad (\text{gitt } T, p) \quad (7.17)$$

der a_i er aktiviteten i forhold til komponentens standardtilstand som er benyttet ved beregningen av likevektskonstanten K . En meget vanlig standardtilstand er ideell gass ved $p^\ominus = 1$ bar.

Kommentar. Likevektsbetingelsen på formen (7.17) kalles ofte massevirkningsloven og den ble formulert empirisk av Guldberg og Waage i 1864 basert på argumenter om reaksjonshastigheter (se side 221), dvs. uavhengig av termodynamikken. De formulerte loven slik:

Ved en bestemt temperatur er hastigheten av en kjemisk reaksjon proporsjonal med produktet av konsentrasjonen av de reagerende stoffer. Ved reversible reaksjoner vil reaksjonshastigheten avta fordi konsentrasjonen av de reagerende stoffer vil avta. Hastigheten av den motsatte reaksjon vil derimot tilta, og etter en tid vil det innstille seg en likevekt hvor begge hastigheter er like store. Da er det inntrådt kjemisk likevekt.

Ideell gass og trykkavhengighet

For en *ideell gass* er aktiviteten $a_i = p_i/p^\ominus$ der $p^\ominus = 1$ bar, og likevektsbetingelsen (7.17) blir

$$K = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus}\right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^{|\nu_A|} \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{|\nu_B|}} \quad (7.18)$$

Ved å innføre molfraksjonen $x_i = p_i/p$ kan dette skrives

$$\frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{|\nu_A|} x_B^{|\nu_B|}} = \underbrace{K \cdot \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^{\Delta_r \nu}}_{=K_x(T, p)} \quad (7.19)$$

der $\Delta_r \nu = \sum_i \nu_i = \nu_C + \nu_D - |\nu_A| - |\nu_B|$ er moltallsendringen ved reaksjonen. Fra (7.19) ser vi at

- K_x øker (reaksjonen forskyves mot produkt) når trykket p øker for en reaksjon med negativ moltallsendring (f.eks. for reaksjonen $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ der $\Delta_r\nu = -2$).
- K_x avtar (reaksjonen forskyves mot reaktant) når trykket p øker for en reaksjon med positiv moltallsendring (f.eks. reaksjonen $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ der $\Delta_r\nu = 2$).

Dette stemmer med det vi kan utlede fra Le Chateliers prinsipp, men (7.19) uttrykker det kvantitativt.

Likevektskonstantens temperaturavhengighet

Likevektskonstanten $K(T)$ er en funksjon av temperaturen, og ifølge van't Hoff's ligning (B.45) gjelder

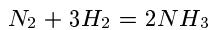
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus(T)}{RT^2} \quad (7.20)$$

Fra van't Hoff's ligning ser vi at

- K øker (reaksjonen forskyves mot produkt) når T øker for en endoterm reaksjon med $\Delta_r H^\ominus > 0$.
- K avtar (reaksjonen forskyves mot reaktant) når T øker for en eksoterm reaksjon med $\Delta_r H^\ominus < 0$.

Dette er velkjent og følger også fra Le Chateliers prinsipp. Den termodynamiske begrunnelsen følger ved å skrive $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ på "entropiformen" $-\Delta_r G^\ominus/T = -\Delta_r H^\ominus/T + \Delta_r S^\ominus$ der $-\Delta_r H^\ominus/T$ er entropiendringen til omgivelsene og $\Delta_r S^\ominus$ for systemet. Summen av disse skal maksimeres for å få likevekt, og vi ser at for en eksoterm reaksjon er omgivelsenes entropiendring positiv og vil være størst når vi har lav temperatur, slik at reaksjonen favoriseres av lav temperatur – og omvendt for en endoterm reaksjon.

Eksempel 7.10 Likevekt for ammoniakksyntese. *Betrakt reaksjonen*



Anta ideell gass, konstant varmekapasitet og bruk følgende data:

i	$C_p^\ominus(i, 298)$ [J/K, mol]	$\Delta_f H^\ominus(i, 298)$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^\ominus(i, 298)$ [kJ/mol]
$H_2(g)$	28.82	0	0
$N_2(g)$	29.13	0	0
$NH_3(g)$	35.06	-46.11	-16.41

(a) Beregn standard entalpi, entropi, Gibbs energi samt likevektskonstanten for reaksjonen ved 298 K, 400K, 500K, 600K, 700K og 800K. (Tips: Med antagelsen om konstant varmekapasitet kan du bruke (B.48) og (B.49)).

(b) Beregn likevektssammensetningen for en støkometrisk blanding ved 700 K ved totaltrykk 100 bar, 200 bar og 300 bar.

(c) I delspørsmål (a) antok vi konstant varmekapasitet ved beregning av likevektskonstanten. Sammenlign verdien av likevektskonstanten ved 700 K med det du finner med de tre alternative antagelsene (1, 2 og 4) gitt i Appendix B.6.2 (side 340).

Løsning. (a) Standard reaksjonsentalpi ved 298 K er

$$\Delta_r H^\ominus(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\ominus(i, 298) = 2 \cdot (-46.11) - 1 \cdot 0 - 3 \cdot 0 = -92.22 \text{ kJ/mol}$$

Tilsvarende er standard Gibbs reaksjonenergi ved 298 K

$$\Delta_r G^\ominus(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\ominus(i, 298) = 2 \cdot (-16.41) - 1 \cdot 0 - 3 \cdot 0 = -32.82 \text{ kJ/mol}$$

Fra dette kan vi beregne standard reaksjonsentropi ved 298 K

$$\Delta_r S^\ominus(298) = \frac{\Delta_r H^\ominus(298) - \Delta_r G^\ominus(298)}{298.15 \text{ [K]}} = -199.3 \text{ J/molK}$$

Endringen i varmekapasitet ved reaksjonen ved 298 K er

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_i \nu_i C_p^\ominus(i, 298) = 2 \cdot 35.06 - 3 \cdot 28.82 - 1 \cdot 29.13 = -45.47 \text{ J/mol K}$$

Med antagelsen om konstant varmekapasitet C_p kan $\Delta_r H^\ominus(T)$ beregnes fra (B.48) og $\Delta_r S^\ominus(T)$ fra (B.49) og vi får:

T [K]	$\Delta_r H^\ominus(T)$ [J/mol]	$\Delta_r S^\ominus(T)$ [J/molK]	$\Delta_r G^\ominus(T)$ [J/mol]	$K(T)$ [–]
298	-92220	-199.3	-32820	$5.62 \cdot 10^5$
400	-96858	-212.7	-11772	34.52
500	-101400	-222.9	10025	0.0896
600	-105950	-231.2	32738	0.0014
700	-110500	-238.2	56213	$6.36 \cdot 10^{-5}$
800	-115050	-244.2	80339	$5.65 \cdot 10^{-6}$

(b) Ved likevekt gjelder for ideell gass som vist i (B.39) at

$$K = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^\ominus}\right) \left(\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}\right)^3}$$

der $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ og partialtrykket er definert ved

$$p_i = x_i \cdot p = \frac{n_i}{n_{tot}} p$$

Anta at det i utgangspunktet var 1 mol N_2 og 3 mol H_2 (basis) og at reaksjonsomfanget er ξ [mol]. Da gjelder at

$$n_{N_2} = 1 - \xi; \quad n_{H_2} = 3 - 3\xi; \quad n_{NH_3} = 2\xi$$

$$n_{tot} = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3} = 4 - 2\xi$$

Dette gir én ligning med én ukjent, og vi itererer nå på reaksjonsomfanget ξ inntil de beregnede partialtrykk (dvs. verdien av Q) stemmer med likevektskonstanten K (se Matlab-kode under). Ved likevekt finner vi da for de tre trykkene ved 700 K:

$p[\text{bar}]$	$\xi[\text{mol}]$	x_{N_2}	x_{H_2}	x_{NH_3}
100	0.299	0.206	0.618	0.176
200	0.429	0.182	0.545	0.273
300	0.507	0.165	0.496	0.339

Vi finner som forventet at reaksjonen til ammoniakk favoriseres av høyt trykk. Reaksjonen er eksoterm så likevekten mot ammoniakk favoriseres av lav temperatur, men vi opererer likevel ved høy temperatur for at reaksjonen skal gå tilstrekkelig raskt (dvs. slik at vi nærmer oss likevektsammensetningen).

Følgende Matlab-kode ble benyttet til beregningene:

Generelt:

Matlab-kommandoen `fsolve('fil',x0)` løser ved iterasjon ligningen $f(x)=0$ og returnerer x . Her inneholder `fil.m` en algoritme for beregning av $z=f(x)$ (vi ønsker altså $z=0$).

Vårt tilfelle: Vi skriver

```
> x = fsolve('nh3eq',0.1)
```

der $x_0=0.1$ er startverdien for reaksjonsomfanget.

Matlab vil da iterere seg frem til reaksjonsomfanget $x = 0.4295$ (med tallene gitt under). Vi har her på forhånd lagret filen `nh3eq.m`:

```
% Dette er: nh3eq.m
% Beregner verdien av funksjonen z=f(x), der

%     x - reaksjonsomfang
%     z = Q-K - avvik fra likevekt
function z=f(x)
p=200;           % trykket er her 200 bar (kan endres)
nn2=1-x;
nh2=3-3*x;
nnh3=2*x;
ntot=nn2+nh2+nnh3;
xn2=nn2/ntot
xh2=nh2/ntot
xnh3=nnh3/ntot
pn2=p*xn2;
ph2=p*xh2;
pnh3=p*xnh3;
Q = (pnh3^2 / (pn2 * ph2^3));
K=6.36e-5;      % K er her ved T= 700 K (kan endres)
z=Q-K;
```

Kommentar. I dette eksemplet har vi antatt ideell gass noe som kanskje synes urimelig med så høye trykk. Men temperaturen er også høy så avviket fra ideell gass er ikke av avgjørende betydning. For mer nøyaktige beregninger anbefales det at man erstatter trykket p_i med fugasiteten $f_i = \phi_i p_i$. Her kan fugasitetskoeffisienten ϕ_i beregnes fra en tilstandslingning som f.eks. SRK-lingningen.

(c) Basert på verdien $K_1 = 5.62 \cdot 10^5$ ved $T_1 = 298.15$ K, skal vi beregne likevektskonstanten ved $T_2 = 700$ K ved å bruke de fire alternative metodene gitt i Appendix B.6.2, side 340. Merk at den eksakte metoden gir $K(700) = 8.25 \cdot 10^{-5}$ (se metode 4 under).

1. Den meget grove antagelsen om en konstant likevektskonstant lik $5.62 \cdot 10^5$ er fullstendig uholdbar i dette tilfellet (nesten en faktor 10^{10} for høyt).
2. Med antagelse om konstant $\Delta_r H^\ominus$ (og derved konstant $\Delta_r S^\ominus$) gir den integrerte van't Hoffs ldingning (B.47):

$$\ln K(700) = \ln(5.62 \cdot 10^5) - \frac{-92220}{8.31} \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{298} \right) = 13.24 - 21.35 = -8.12$$

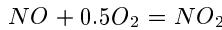
dvs. $K(700) = e^{-8.12} = 2.99 \cdot 10^{-4}$ (som er en faktor 3.6 for høyt).

3. Som vist i delspørsmål (b) gir antagelsen om konstant $\Delta_r C_p^\ominus$ uavhengig av temperaturen at $K(700) = 6.36 \cdot 10^{-5}$ (som er en faktor 1.3 for lavt).
4. En eksakt beregning med temperaturavhengige C_p -data og bruk av (B.50) og (B.51) gir $K(700) = 8.25 \cdot 10^{-5}$ (se Matlab-program under).

```
% Exact calculation of K(T) for reaction N2 + 3 H2 = 2 NH3
hf298_h2 = 0; gf298_h2 = 0; sf298_h2 = 0;
hf298_n2 = 0; gf298_n2 = 0; sf298_n2 = 0;
hf298_nh3 = -46110; gf298_nh3 = -16410; sf298_nh3 = (hf298_nh3-gf298_nh3)/298.15;
```

```
% Cp-data from Reid: cp(T) = cpa + cpb*T + cpc*T^2 + cpd*T^3
cpa_h2 = 2.714e1; cpb_h2 = 9.274e-3; cpc_h2 = -1.381e-5; cpd_h2 = 7.645e-9;
cpa_n2 = 3.115e1; cpb_n2 = -1.357e-2; cpc_n2 = 2.680e-5; cpd_n2 = -1.168e-8;
cpa_nh3= 2.731e1; cpb_nh3= 2.383e-2; cpc_nh3= 1.707e-5; cpd_nh3=-1.185e-8;
% Integrate to find H(T) and S(T) for each component
T=700; T0=298.15;
hfT_h2 = hf298_h2 + cpa_h2*(T-T0) + cpb_h2*(T^2-T0^2)/2 + cpc_h2*(T^3-T0^3)/3 + cpd_h2*(T^4-T0^4)/4;
hfT_n2 = hf298_n2 + cpa_n2*(T-T0) + cpb_n2*(T^2-T0^2)/2 + cpc_n2*(T^3-T0^3)/3 + cpd_n2*(T^4-T0^4)/4;
hfT_nh3= hf298_nh3+ cpa_nh3*(T-T0)+ cpb_nh3*(T^2-T0^2)/2+ cpc_nh3*(T^3-T0^3)/3+ cpd_nh3*(T^4-T0^4)/4;
sfT_h2 = sf298_h2 + cpa_h2*log(T/T0) + cpb_h2*(T-T0) + cpc_h2*(T^2-T0^2)/2 + cpd_h2*(T^3-T0^3)/3;
sfT_n2 = sf298_n2 + cpa_n2*log(T/T0) + cpb_n2*(T-T0) + cpc_n2*(T^2-T0^2)/2 + cpd_n2*(T^3-T0^3)/3;
sfT_nh3= sf298_nh3+ cpa_nh3*log(T/T0)+ cpb_nh3*(T-T0)+ cpc_nh3*(T^2-T0^2)/2+ cpd_nh3*(T^3-T0^3)/3;
% H, S, G and K for reaction N2 + 3 H2 = 2 NH3
dhrT = 2*hfT_nh3 - hfT_n2 - 3*hfT_h2
dsrT = 2*sft_nh3 - sfT_n2 - 3*sft_h2
dgrT = dhrT - T*dsrT
K = exp(-dgrT/(8.3145*T))
```

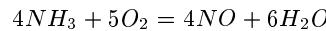
Øving 7.3 NO_x -likevekt. En gassblanding ved $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ og 2.5 bar består av 5% O_2 , 11% NO , 16% H_2O og resten N_2 . Man har her neglisjert dannelsen av NO_2 , og du skal sjekke om dette er rimelig ved å beregne forholdet mellom NO_2 og NO som man teoretisk (maksimalt) får dersom reaksjonen



var i likevekt ved $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bruk SI Chemical data til å bestemme likevektskonstanten).

Svar. Ved å anta konstant $\Delta_r C_p^{\ominus}$ fås $K(940\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0.033$ og forholdet er 0.012.

Øving 7.4 Betrakt gassfasreaksjonen



(a) Beregn standard entalpi, entropi, Gibbs energi samt likevektskonstanten for reaksjonen ved 298K og $940\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(b) Beregn likevektssammensetningen ved $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ og trykk 8 bar når føden består av 10 mol-% ammoniakk, 18 mol-% oksygen og 72 mol-% nitrogen.

(c) Hva er fødetemperaturen dersom reaktoren opererer adiabatisk?

7.3.3 Faselikevekt

Faselikevekt er viktig i mange praktiske beregninger. Det termodynamiske grunnlaget for faselikevekt er det samme som for kjemisk likevekt, dvs. at ved gitt T og p skal Gibbs energi G minimeres. Et spesielt tilfelle av faselikevekt er damp/væske-likevekt som er behandlet i mer detalj i Appendix B.7 (side 341).

Kapittel 8

Arbeid fra varme

Kan vi omdanne varme til arbeid? Svaret er "ja", men det er klare begrensninger som vi kan utlede fra termodynamikkens 2. lov. Mer presist er svaret at hvis vi har tilgjengelig varme ved temperaturen T_H og kjøling ved temperaturen T_C så er den maksimale "virkningsgraden" for omdanning av varme til arbeid lik $1 - T_C/T_H$ (Carnot-virkningsgraden). En anvendelse er et varmekraftverk, og vi behandler i detalj hvordan man kan "håndregne" et gasskraftverk.

8.1 Termodynamikkens historie

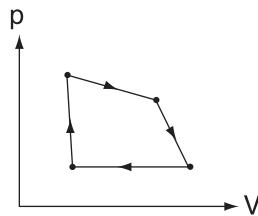
Bakgrunnen for termodynamikken som vitenskap var oppfinnelsen av dampmaskinen på 1700-tallet. Her hadde man en fantastisk oppfinnelse hvor man ved å bygge opp trykkforskjeller greide å omdanne varme (utviklet ved forbrenning av kull) til nyttig arbeid. Men man visste ikke hvor mye arbeid man kunne få fra 1 kg kull, og hvordan man eventuelt burde operere prosessen for å få ut mest mulig arbeid fra varmen. Det er dette vi ønsker å gi svaret på i dette kapitlet.

Forståelsen av varme og energi og sammenhengen mellom dem var lenge meget begrenset. For å illustrere dette kan det nevnes at det var først i 1759 at Joseph Black kom frem til at det var forskjell på temperatur og varme. Og det tok ytterligere nesten 100 år før det ble endelig fastslått med termodynamikkens 1. lov at dersom det ikke skjer noen endring av systemets tilstand så er netto tilført varme lik utført arbeid. Termodynamikkens 1. og 2. lov ble formulert mer presist av Carnot i 1850. Grunnlaget for den moderne termodynamikken ble lagt av Josiah Williard Gibbs (1839-1903) i slutten av 1800-tallet. Dette viser at termodynamikk ikke er noe enkelt fagområde, men det er et meget viktig område som setter klare begrensninger for våre liv.

8.2 Varmekraftmaskin og 1. lov

Oppgaven til en varmekraftmaskin er å omdanne varme (termisk energi) til arbeid (mekanisk energi). Eksempler på slike maskiner er dampmaskiner, gassturbiner, og bensin- og dieselmotorer. Varmekraftmaskinen opererer syklisk, dvs. maskinen (systemet) gjennomløper kontinuerlig en prosess der den etter en fullført syklus kommer tilbake til sin opprinnelige tilstand, se Figur 8.1. Hvis vi betrakter systemet over et helt antall sykluser har vi da at

$$\Delta U = 0, \Delta V = 0, \Delta S = 0 \quad \text{etc.}$$



Figur 8.1: Syklisk prosess

En syklisk prosess kan betraktes som et lukket system, og energibalansen (termodynamikkens 1. lov) $\Delta U = Q + W$ gir siden $\Delta U = 0$ at gir

$$(-W) = Q$$

Siden $\Delta V = 0$ for en syklisk prosess er det videre ikke noe arbeid relatert til endringer i systemets volum slik at alt arbeidet W er akselarbeid, dvs. $W = W_s$.¹ Ligningen over sier da tilsynelatende at all tilført varme Q kan tas ut som utført nyttig arbeid $(-W)$. Dette høres for godt ut til å være sant, og dessverre er det nok ikke fullt så enkelt. Q er nemlig *netto* tilført varme, og som vi vil vise krever termodynamikkens 2. lov at en del av den tilførte varmen Q_H alltid må avgis ved en lavere temperatur (som kjøling, Q_C), se Figur 8.2. Utført arbeid blir da (termodynamikkens 1. lov)

$$(-W) = Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C| \quad (8.1)$$

der netto tilført varme $|Q_H| - |Q_C|$ alltid er mindre enn tilført varme $|Q_H|$ (vi bruker her tallverditegn for at det ikke skal være noen tvil om fortregnene). I neste avsnitt viser vi at det maksimale utførte arbeidet er lik $|Q_H|$ multiplisert med Carnotvirkningsgraden.

8.3 Varmekraftmaskin og 2.lov

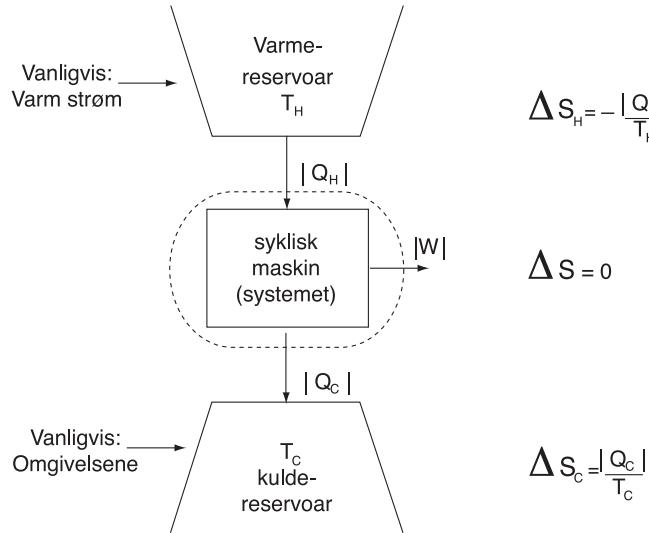
La oss se på følgende problem:

Vi har tilgjengelig en gitt varmemengde Q_H ved temperaturen T_H (H for *hot*) og vi har tilgang på kjøling ved temperaturen T_C (C for *cold*). Hvor mye av varmen kan vi omsette til arbeid, dvs. hva er den maksimale verdien av $|W|/|Q_H|$?

Problemet er skissert i Figur 8.2 der vi har brukt absoluttverdi-tegn for at det ikke skal være noen tvil om fortegnet på de ulike variablene. Vi antar at vi har tilgjengelig et varmereservoar² (oppvarming) ved temperatur T_H og kuldereservoar (kjøling) ved temperaturen T_C . Vi antar at maskinen (systemet) gjennomløper en syklisk prosess. La oss beregne entropiendringene i maskinen og i de to reservoarene for en reversibel

¹ I hele dette kapitlet bruker vi W i betydningen "akselarbeid" W_s .

² Et reservoar er et legeme med uendelig varmekapasitet eller et fluid som kondenseres/koker slik at temperaturen er konstant.



Figur 8.2: Varmekraft prosess

prosess (perfekt maskin). Siden maskinen er syklisk er endringen i entropi i selve systemet lik null, dvs.

$$\Delta S = 0$$

Endringen i entropien i det kalde og varme reservoaret (omgivelsene) er fra (7.4) gitt ved

$$\Delta S_H = -\frac{|Q_H|}{T_H} \quad \text{og} \quad \Delta S_C = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

der T_H og T_C er de to reservoarenes temperatur. Vi antar nå at den sykliske maskinen opererer reversibelt. Dette innebærer blant annet at varmeoverføringen skjer reversibelt slik at systemets (maskinens) temperatur er T_H når varme tilføres systemet, og systemets temperatur er T_C når varme avgis fra systemet. Fra termodynamikkens 2. lov (side 326) er den totale entropiendringen null for en reversibel prosess:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_H + \Delta S_C + \Delta S = 0$$

Dette gir for en ideell (reversibel) maskin:

$$\Delta S_{\text{total}} = -\frac{|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}} \quad (8.2)$$

Ligning (8.2) sier at for en ideell maskin er fraksjonen av tilført varme ved T_H som må tas ut som kjøling ved T_C lik forholdet mellom de to absolutte temperaturene. Fra termodynamikkens 1. lov (8.1) gjelder videre

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

og (8.2) gir for en ideell (reversibel) maskin

$$\left(\frac{|W|}{|Q_H|} \right)_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (8.3)$$

eller ekvivalent

$$\left(\frac{|W|}{|Q_C|} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_H}{T_C} - 1 \quad (8.4)$$

Ligning (8.3) sier at det maksimale utnyttbare arbeidet for en varmekraftmaskin er gitt ved faktoren

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (8.5)$$

som kalles **Carnotvirkningsgraden**. Vi ser at Carnotvirkningsgraden nærmer seg 1, tilsvarende at all varme kan tas ut som arbeid, kun dersom $T_C \rightarrow 0$ eller $T_H \rightarrow \infty$ (begge deler er naturligvis umulig). Disse resultatene, som hadde sitt opphav i studiet av dampmaskiner, er uhyre fundamentale og var det historiske grunnlaget for termodynamikken som fagfelt.

Kommentarer.

1. Det understrekkes at man *alltid* må bruke absolutt temperatur T [K] ved beregning av Carnotvirkningsgraden.
2. Begrepet "virkningsgrad" i forbindelse med Carnotvirkningsgraden er veletablert, men noe misvisende. Man burde kanskje heller kalle det en (maksimal) "omsetningsgrad" eller "faktor" – se kommentar på side 181.
3. Det finnes mange andre sykliske prosesser som kan analyseres på lignende måter, f.eks. Otto-syklusen (vanlig bensinmotor) og Diesel-syklusen. For Otto-syklusen tilføres varmen ved konstant volum (forbrenning) og vi finner at det er kompresjonsforholdet (og ikke temperaturforholdet) som bestemmer den oppnåelige verdien av $|W|/|Q_H|$. En god behandling av dette er gitt av Smith and van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill (1996).

Eksempel 8.1 Norsk kontra tropisk kjølevann. Vi har tilgjengelig et varmereservoar ved 400°C og et kuldereservoar (kjøling) ved 25°C . Hvor mye av varmen kan maksimalt utnyttes som arbeid? Hva blir svaret om vi i stedet har kjøling ved 5°C ?

I tilfellet med kjøling ved 25°C (tropiske forhold) er Carnotvirkningsgraden

$$\eta = \frac{|W^{\text{rev}}|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{298}{673} = 0.557$$

dvs. 55.7% av varmen kan teoretisk tas ut som arbeid. For tilfellet med kjøling ved 5°C (norske forhold) er Carnot-virkningsgraden

$$\eta = \frac{|W^{\text{rev}}|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{278}{673} = 0.587$$

dvs. 58.7% av varmen kan teoretisk tas ut som arbeid. Med andre ord kan vi ta ut omtrent 3% mer av varmen som arbeid ved å benytte kaldt "norsk" kjølevann ved 5°C i stedet for kjølevann ved 25°C fra mer sydlige breddegrader.

Dette er en mulig fordel ved å plassere et gasskraftverk i Norge, men i praksis er ikke forskjellen fullt så stor fordi man på mer sydlige breddegrader kan få til noe kaldere kjølevann (enn 25 °C) ved å bruke kjøletårn (her fordampes noe vann slik at vannet kjøles og luften mettes). Dimensjonene på kjøletårnene er ofte enorme (diameterer og høyde opp mot 100 m) og dominerer vanligvis hele kraftverket.

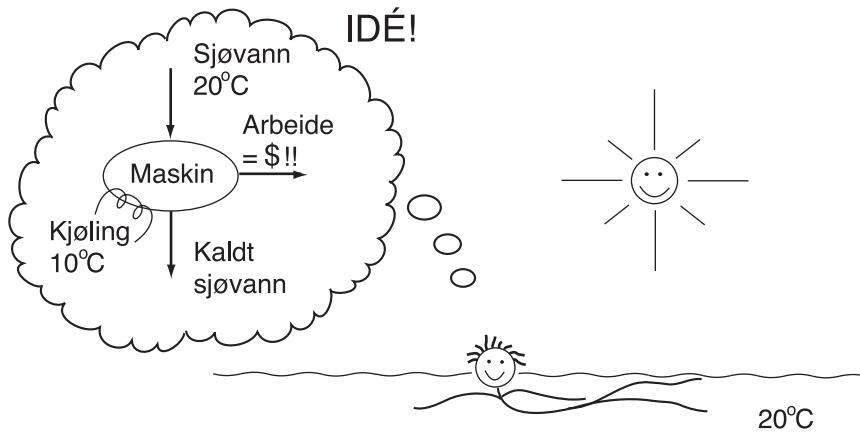
Eksempel 8.2 Midlere Carnot-virkningsgrad. Carnot-virkningsgraden $1 - \frac{T_C}{T_H}$ gjelder for tilfellet det T_C og T_H er konstante. La oss se på to vanlige tilfeller der enten T_C eller T_H varierer lineært med overført varmemengde Q . Det viser seg at vi da kan beregne en midlere virkningsgrad basert på logaritmisk midlere temperatur:

(a) T_H varierer lineært med Q , T_C konstant. Dette er tilfelle hvis vi har en varm strøm med konstant varmekapasitet som skal kjøles fra T_{H1} til T_{H2} og vi har tilgjengelig kjøling ved konstant temperatur T_C . For en liten tilført varmemengde $dQ_H = C_p dT_H$ gjelder fra (8.3) at det maksimale arbeidet er $dW = \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) dQ_H = \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) C_p dT_H$. Med konstant varmekapasitet C_p er da det maksimale arbeidet som kan tas ut i temperaturintervallet fra T_{H1} til T_{H2} lik $|W| = C_p \int_{T_{H1}}^{T_{H2}} \left(1 - \frac{T_C}{T}\right) dT = C_p (T_{H2} - T_{H1} - T_C \ln T_{H2}/T_{H1})$. Tilført varmemengde er $Q_H = \int_{T_{H1}}^{T_{H2}} C_p dT = C_p (T_{H2} - T_{H1})$ og vi finner at den midlere Carnotvirkningsgraden er

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{|W^{\text{rev}}|}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_{H,lm}} \quad \text{der} \quad T_{H,lm} = \frac{T_{H2} - T_{H1}}{\ln(T_{H2}/T_{H1})} \quad (8.6)$$

er den logaritmisk midlere temperaturen på varm side.

(b) T_C varierer lineært med overført varmemengde, T_H konstant. Dette er tilfelle hvis vi har en kald strøm med konstant varmekapasitet som skal varmes opp fra T_{C1} til T_{C2} . En tilsvarende utledning gir at den midlere Carnotvirkningsgraden er $\eta = 1 - T_{C,lm}/T_H$ der $T_{C,lm} = (T_{C2} - T_{C1})/\ln(T_{C2}/T_{C1})$ er den logaritmiske midlere temperaturen på kald side.



Figur 8.3: En sommerlig idé

Eksempel 8.3 En sommerlig idé. Det er sommer og temperaturen i sjøen er 20 °C. Du har tilgjengelig drikkevann (maksimalt $m = 2 \text{ kg/s}$) ved 5 bar og 10 °C. Du betaler ikke noe

for dette vannet og du har fått den geniale idé (synes du) å bruke varme fra sjøen (som er et varmt reservoar) til å produsere arbeid ved å utnytte drikkevannet til kjøling. Hvor mye arbeid kan maksimalt tas ut?

Løsning. Mengden drikkevann er den begrensende ressursen her. La oss anta at drikkevannet (kjølevannet) varmes opp ved hjelp av sjøvannet fra 10°C til 18°C (dette krever en ganske stor varmeveksler), dvs. $Q_C = mC_p\Delta T = 2 \cdot 4180 \cdot 8 = 66880 \text{ J/s} = 66.9 \text{ kW}$. Dette ser ganske lovende ut, men hvor mye arbeid kan egentlig tas ut? I vårt tilfelle varierer T_C mellom 283 og 291 K, og siden C_p er konstant kan Carnotvirkningsgraden fra Eksempel 8.2 finnes ved å bruke den logaritmisk midlere temperaturen $T_{C,lm} = (291 - 283) / \ln(291/283) = 286.98 \text{ K}$. Den midlere Carnotvirkningsgraden blir da $1 - 286.98/293 = 0.0205$ (som ikke er særlig lovende), og arbeidet som kan tas ut er fra (8.4)

$$|W^{\text{rev}}| = \left(\frac{T_H}{T_{C,lm}} - 1 \right) |Q_C| = \left(\frac{293}{286.98} - 1 \right) 66880 \text{ W} = 1403 \text{ W}$$

dvs. kun 1.4 kW. Kanskje vi skulle prøve å utnytte trykkpotensialet i stedet, dvs. vi utnytter trykkforskjellen $\Delta p = 5 - 1 = 4$ bar en vannturbin. Dette arbeidet er fra (6.14) maksimalt gitt ved $\frac{m}{\rho} \Delta p = \frac{2 \text{ kg/s}}{1000 \text{ kg/m}^3} \cdot 4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 800 \text{ J/s}$, dvs. 0.8 kW (så det var enda mindre). Konklusjon: Dette virker litt puslete så vi gir opp prosjektet og tar et bad i stedet.

Vi ser av dette eksemplet at varmekraftmaskiner blir meget lite effektive når temperaturforskjellene er små. Dette viser at *en gitt varmemengde er mer verdifull ved høy temperatur enn ved lav temperatur*.

Øving 8.1 (a) En oppfinner påstår å ha laget en maskin som tar varme ved 200°C og tar ut 50% som arbeid. Er dette mulig? (Tips: Beregn teoretisk kjøletemperatur)

(b) Er en reversibel prosess i likevekt? Hva er entropiendringen for en reversibel prosess?

Øving 8.2 500 mol/s av et produkt (P) lages ved en sterk eksoterm reaksjon med $\Delta_r H^\ominus = -200 \text{ kJ/mol P}$. To alternative prosesser er utviklet

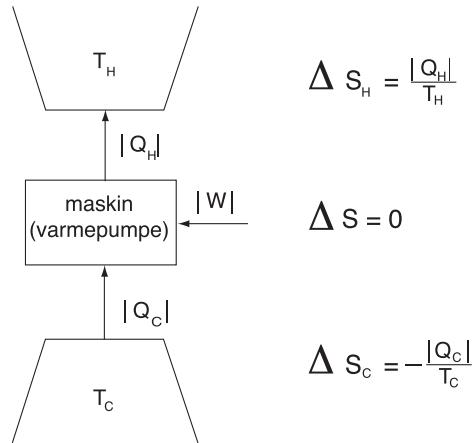
1. En gassfasereaksjon som foregår ved 300°C .
2. En væskefasereaksjon som foregår ved 150°C .

Hvilket alternativ vil du foretrekke dersom det er ønskelig å utnytte varmen til å produsere arbeid? (For å begrunne svaret kan du beregne det maksimale arbeidet som kan tas ut dersom vi har tilgjengelig kjøling ved 15°C).

8.4 Kjølemaskin og varmepumpe: Varme fra kulde

Kjølemaskiner og varmepumper brukes til å overføre (“pumpe”) varme fra en lavere til en høyere temperatur ved å tilføre arbeid. Det er det motsatte av en varmekraftmaskin, og uttrykkene for en ideell (reversibel) prosess blir derfor de samme som i (8.2) - (8.4), men som vist i Figur 8.4 går alt nå i motsatt retning, og vi må tilføre arbeid.

Fra et termodynamisk synspunkt er en kjølemaskin og en varmepumpe det samme, men man bruker ulik betegnelse avhengig om man primært er interessert i varmen som fjernes ved lav temperatur T_C (kjølemaskin) eller i varmen som tilføres ved høy temperatur T_H (varmepumpe).



Figur 8.4: Varmepumpe

Fra (8.4) gjelder for en ideell kjølemaskin eller varmepumpe

$$\left(\frac{|W|}{|Q_C|} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_H}{T_C} - 1 \quad (8.7)$$

som er det minimale arbeidet som må tilføres for å “pumpe” varmemengden Q_C fra temperaturen T_C til T_H . Vi ønsker at det tilførte arbeidet W skal være så lite som mulig, slik at for kjølemaskiner og varmepumper er det gunstig med *minst mulig* temperaturforskjell mellom T_H og T_C .

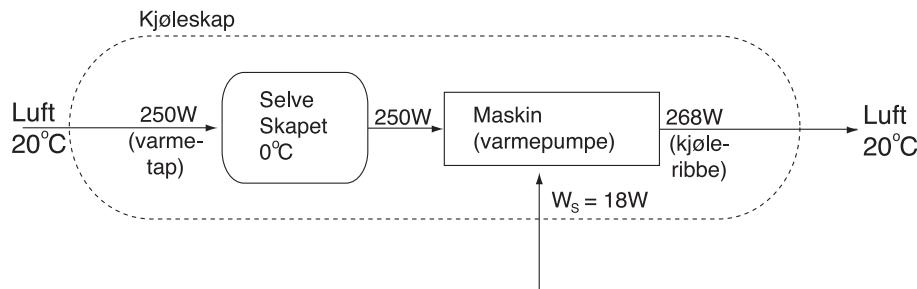
Rent termodynamisk er en kjølemaskin og en varmepumpe det samme, men man bruker benevnelser avhengig om hovedpoenget er å fjerne varme Q_C ved lav temperatur T_C (kjøleprosess) eller tilføre varme Q_H ved høy temperatur T_H (varmepumpe). Energi-virkningsgraden blir ofte oppgitt som **coefficient of performance** (COP). COP for en kjøleprosess (“kjølefaktoren”) og for en varmepumpe er henholdsvis

$$\text{COP}_C = \frac{|Q_C|}{|W|} \leq \frac{1}{\frac{T_H}{T_C} - 1} \quad (8.8)$$

$$\text{COP}_H = \frac{|Q_H|}{|W|} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_H}} \quad (8.9)$$

Den teoretiske øvre verdien for en reversibel prosess er gitt til høyre og kan utledes fra (8.7). Merk at $\text{COP}_H = \text{COP}_C + 1$ og at COP_H alltid er over 1 mens COP_C vanligvis er over 1. Merk også at COP_H er det inverse av Carnot-faktoren.

Eksempel 8.4 Kjøleskap. Den mest vanlige kjølemaskinen finnes i kjøleskap der man tar varme fra lav temperatur (ca. 0°C) og avgir varme ved en høyere temperatur (romtemperatur). Betrakt et kjøleskap med temperatur 0°C og omgivelsestemperatur 20°C . Varmetapet (egentlig et “kuldetap”) fra kjøleskapet er på 250 W . Hva er minimum effekt på kjøleskapmotoren (kjølemaskinen)?



Figur 8.5: Ideelt kjøleskap

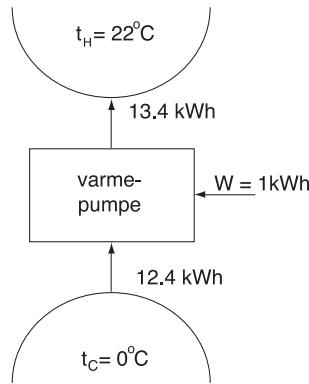
Løsning. Varmetapet motvirkes ved at kjølemaskinen fjerner varmemengden $|Q_C| = 250 \text{ W}$. I det ideelle tilfellet har vi da fra (8.4) at $|W^{\text{rev}}| = |Q_C|(T_H/T_c - 1) = 250(293/273 - 1) = 250 \cdot 0.073 = 18.3 \text{ W}$. Dette er svært lavt, og den virkelige effekten er nok mye større. Dette skyldes at varmeoverføringen ikke er reversibel (dvs. at kjølemaskinen i virkeligheten opererer over et langt større temperaturintervall) og at det er friksjon i motoren (maskinen).

Eksempel 8.5 Varmepumpe. Fra et teoretisk synspunkt er varmepumper ideelle til boligoppvarming dersom energikilden er elektrisk energi. Dette skyldes at elektrisk energi kan omdannes nesten 100% til mekanisk arbeid W .

La oss betrakte et konkret eksempel der vi har tilgjengelig et kaldt reservoar (f.eks. hagen vår) ved temperatur $t_C = 0^\circ\text{C}$ og ønsker å "pumpe" varme fra det kalde reservoaret til romtemperaturen $t_H = 22^\circ\text{C}$. Fra (8.3) gjelder i gunstigste tilfellet

$$\frac{|W^{\text{rev}}|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|T_C|}{|T_H|} = 1 - \frac{273}{295} = 0.075$$

Dette betyr at hvis vi tilfører et arbeid i varmepumpen på 1 kWh (elektrisk energi) kan



Figur 8.6: Varmepumpe til boligoppvarming

vi teoretisk tar ut $Q_H = 1 \text{ kWh}/0.075 = 13.4 \text{ kWh}$ som varme i rommet, dvs. vi har en "varmefaktor" $\frac{T_H}{T_H - T_C} = \frac{295}{22} = 13.4$. Dette ser meget gunstig ut, men før du farer ut og kjøper en varmepumpe så må du være klar over at den virkelige varmefaktoren er kanskje bare 30% av dette. Dersom du har tenkt å bruke hagen som kaldt reservoar så må du grave ned mye rør dersom du ønsker å holde T_C konstant (og unngå permafrost i hagen).

Eksempel 8.6 Kjøleskap med ammoniakk som kjølemedium. Et gammelt kjøleskap opererer med ammoniakk som kjølemedium. En syklus består av følgende fire delprosesser (se Figur 8.7):

Delprosess a. *Kompressor:* Mettet ammoniakkdamp ved $-10C/3$ bar (tilstand 1) komprimeres til 16 bar (tilstand 2 som er gass).

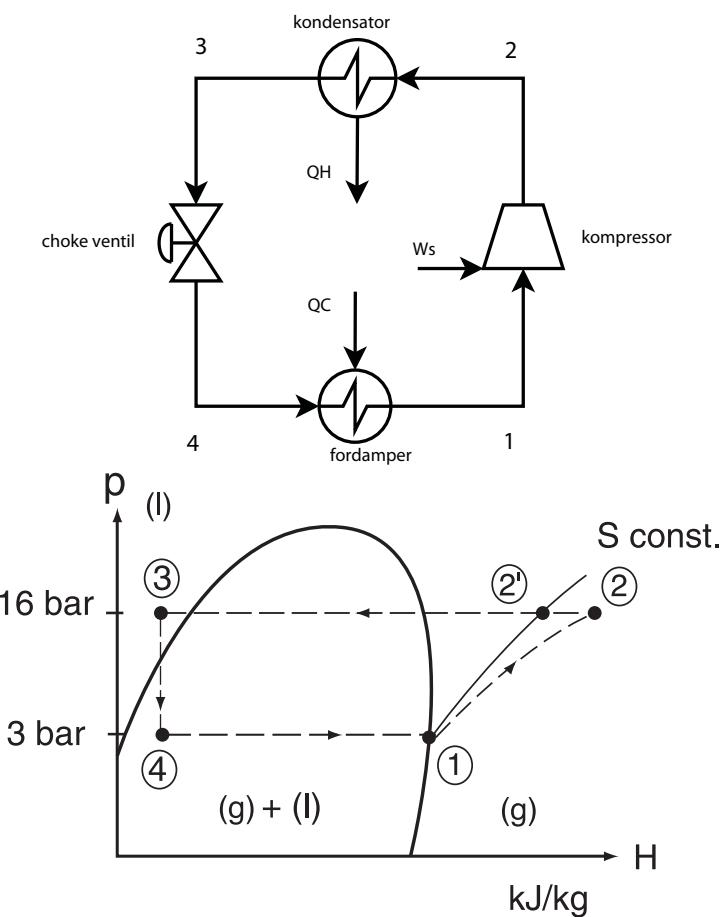
Delprosess b. *Kjøleribbe på baksiden av kjøleskapet:* Kjøling/kondensering ved konstant trykk ned til $30C$ (tilstand 3 som er væske)

Delprosess c. *Ventil:* Ekspansjon ned til 3 bar (tilstand 4 som inneholder ca. 15% gass)

Delprosess d. *Ta varme fra kjøleskapet:* Fordampning av ammoniakk ved konstant trykk (fra tilstand 4 til tilstand 1)

Anta at kompressoren har en virkningsgrad på 70%. Data: pH-diagram for ammoniakk.

Oppgave:



Figur 8.7: Enkel kjølesyklus med ammoniakk som kjølemedium

- Beregn entalpiendringene i hvert trinn (a,b,c,d) pr. kg ammoniakk som går rundt i syklusen.

- Hva er kjøle-effekten (Q_C) når effektforbruket i kompressoren er $W = 300 \text{ W}$ og hvilken massestrøm av ammoniakk har vi da?
- Hva er "kjølefaktoren" $\text{COP}_C = Q_C/W$?
- Hva er teoretisk høyeste kjølefaktor dersom romtemperaturen er 22°C og temperaturen i kjøleskapet er 5°C ?

Løsning. Entalpier finnes ved å bruke pH -diagrammet for ammoniakk på side 375 (se også (se Figur 8.7):

Tilstand 1: Mettet damp ved 3bar/-10 °C. Avleser $h_1 = 1350 \text{ kJ/kg}$

Tilstand 2: Følger linje for konstant entropi fra punkt 1 og til 16 bar. Avleser: $h'_2 = 1590 \text{ kJ/kg}$ (temperatur $t'_2 = 115^\circ\text{C}$)

Tilstand 2: Virkningsgrad er 70%, dvs. $h_2 = h_1 + (h'_2 - h_1)/0.70 = 1350 + 240/0.7 = 1693 \text{ kJ/kg}$ (temperatur $t_2 = 150^\circ\text{C}$)

Tilstand 3: Væske ved 30 °C og 16 bar. Avleser $h_3 = 240 \text{ kJ/kg}$

Tilstand 4: Isentalpisk ekspansjon i ventil ned til 3 bar. $h_4 = h_3 = 240 \text{ kJ/kg}$

Merk at temperaturen ved kondenseringen (ved 16 bar mellom tilstand 2 og 3) ligger på ca. 40°C , mens temperaturen ved fordampningen (ved 3 bar mellom tilstand 4 og 1) ligger på ca. -10°C .

- Entalpiendring i hver delprosess:

Delprosess a: $w = \Delta h_a = 1693 - 1350 = 343 \text{ kJ/kg}$ (effektbehov i kompressor)

Delprosess b: $\Delta h_b = 240 - 1693 = -1453 \text{ kJ/kg}$ (varme som avgis til rommet)

Delprosess c: $\Delta h_c = 0$ (ventil)

Delprosess d: $q_C = \Delta h_d = 1350 - 240 = 1110 \text{ kJ/kg}$ (varme som tas fra kjøleskapet)

- "Kjølefaktoren": $\text{COP}_C = Q_C/W = q_c/w = 1110/343 = 3.23$

- Med $W = 300 \text{ W}$:

— Kjøle-effekten: $Q_C = 3.23 \cdot 300 \text{ W} = 971 \text{ W}$.

— Massestrøm av ammoniakk: $m = \frac{0.3 \text{ kJ/s}}{343 \text{ kJ/kg}} = 0.00087 \text{ kg/s} = 3.13 \text{ kg/h}$

- Teoretisk beste kjølefaktor for en ideell kjølemaskin som opererer mellom 5°C og 22°C :

$$\text{COP}_C = Q_C/W = \frac{1}{\frac{T_H}{T_C} - 1} = \frac{T_C}{T_H - T_C} = \frac{278K}{17K} = 16.4$$

Årsaker til avviket mellom den virkelige kjølefaktoren på 3.23 og den teoretiske kjølefaktoren på 16.4 er:

1. Virkningsgrad på 70% i delprosess a.
2. Temperaturforskjell mellom varm side (som varierer fra ca. 150°C og ned til 30°C) og kald side (22°C) i delprosess b.
3. Ventil i stedet for turbin ved ekspansjon i delprosess c (vi kunne teoretisk tatt ut arbeid som kunne dekke noe av arbeidet i kompressoren).
4. Temperaturforskjell mellom varm side (5°C) og kald side (-10°C) i delprosess d.

Øving 8.3 Kjøleanlegg (AC) for bil med CO_2 som kjølemedium. Syklusen opererer tildels over det kritiske punkt og består av følgende delprosesser

(a) Adiabatisk kompresjon: Overhetet damp ved 12°C og 35 bar (tilstand 1) komprimeres til 100 bar (tilstand 2 som er superkritisk). Virkningsgraden for kompressoren er 75%.

(b) Kjøling (Q_H) med uteluft ned til 40°C (tilstand 3, fremdeles overkritisk). (c) Ventil: Ekspansjon ned igjen til 35 bar (tilstand 4 ved 0°C som har omtrent 50% væske). (d) Fordampning/overheting ved å tilføre varme (Q_C) fra innsiden av bilen (tilbake til tilstand 1).

Data: pH -diagram for CO_2 (se bokas hjemmeside).

Oppgave. Hva er kjølingen (Q_C) når energiforbruket i kompressoren er $W = 2 \text{ kW}$ og hva er massestrømmen av kjølemediet (CO_2)? Bestem kjølefaktoren $\text{COP}_C = Q_C/W$. Hva

er beste teoretiske oppnåelige kjølefaktor hvis utetemperaturen er 35°C og temperaturen inni bilen er 18°C ?

Praktiske kjølemedier

Det finnes mange kommersielle kjølemedier (*refrigerants*) og disse er ofte angitt med R + et mystisk tall.

- **Ammoniakk** (også kjent som **R717**) er i utgangspunktet et utmerket kjølemedium. Fordampningsvarmen på massebasis er stor (1365 kJ/kg ved det normale kokepunktet på -33°C) og dette er gunstig fordi massestrømmen i syklusen blir liten. På tross av dette brukes ikke ammoniakk lenger i vanlige kjøleskap fordi det er giftig og brennbart. Imidlertid brukes ammoniakk fremdeles industrielt, for eksempel for kjøleanlegg for fisk og kjøtt.
- I mange år var (hydro) **klorofluorkarboner** ((H)CFC; freon) de mest brukte kjølemedier. Eksempler er CCl_2F_2 (**R12**) som koker ved -30°C og $CHClF_2$ (**R22**) som koker ved -41°C . Man regnet disse for å være ideelle fordi de ikke er giftige eller brennbare og generelt ble de regnet for å være inerte. Men så kom 80-tallet og CFC-ene ble utpekt til hovedsynderen til det såkalte ozon-hullet. CFC-ene ble derfor faset ut på 90-tallet.
- CFC-ene ble erstattet av lignende forbindelser uten klor som ikke påvirker ozonlaget og idag er **tetrafluoretan** (CH_2FCF_3 , **R134a**) det mest brukte kjølemediet i mindre kjøleanlegg for hus og bil. Det har en fordampningsvarme på 217 kJ/kg ved kokepunktet på -26°C . Men mer nylig har det dukket opp et nytt problem og det er drivhuseffekten. Siden tetrafluoretan (R134a) har en drivhuseffekt (GWP) som er en faktor 1300 høyere enn CO_2 har EU bestemt at R134a fra år 2011 skal forbys i kjøleanlegg (AC) i nye biler.
- En mulig erstatter er **karbondioksyd** (CO_2 , **R744**), men denne eksisterer ikke som væske ved trykk under 5 bar / -78°C der det danner "tørris". En CO_2 -syklus må derfor opereres ved høye trykk opp mot 100 bar (see Øving 8.3). I tillegg er CO_2 superkritisk ved normale temperaturer ($T_c = 304\text{K}$), so "kondenseringen" i delprosess (b) (se eksemplet over) skjer overkritisk. En eventuell innføring av CO_2 vil kreve en helt ny design for kjølesystemer. For å unngå dette leter produsentene etter andre alternativer som ikke er giftige og brennbare og som har en akseptabel drivhuseffekt (GWP).
- I mindre kjøleskap er **isobutan** (**R600a**) idag det mest bruke kjølemediet. Det har en fordampningsvarme på 367 kJ/kg ved sitt normale kokepunkt på -11.6°C . Isobutan (R600a) har null ozoneffekt (ODP) og neglisjerbar drivhuseffekt (GWP), men det må behandles med en viss forsiktighet fordi det er brennbart. Imidlertid er mengdene små – mengden isobutan i et vanlig kjøleskap tilsvarer omrent to lightere.

8.5 Virkningsgrad

Virkningsgrader er nyttige ved analyse og sammenligning av prosesser. Imidlertid finnes det mange ulike "virkningsgrader" og bruken er ofte forvirrende.

Termodynamisk virkningsgrader

Det virker rimelig at virkningsgraden skal uttrykke forholdet mellom virkelig og ideelt, og bør være 1 for en ideell prosess. Dette er utgangspunktet for følgende generelle definisjon av den termodynamiske virkningsgraden:

- Den termodynamiske virkningsgraden η uttrykker størrelsen av "nyttig energi" for

en prosess som opererer mellom gitte tilstander relativt til det teoretisk oppnåelige (i en reversibel prosess), og er alltid et tall mindre enn 1.

Her kan “nyttig energi” (eller “interessant energi”) typisk være arbeid eller varme. Den termodynamiske virkningsgraden kalles også 2. lovs-effektiviteten.

Med ovenstående generelle definisjon og litt tankevirksomhet er som regel ganske enkelt å utlede uttrykk for virkningsgraden for konkrete tilfeller. Vi skiller mellom prosesser der vi tar ut eller tilfører energi og har:

1. **Termodynamisk virkningsgrad** for prosess der vi ønsker å ta ut “nyttig energi”:

$$\eta = \frac{\text{nyttig energi ut}}{\text{ideell (maksimal) nyttig energi ut}} \quad (8.10)$$

For tilfellet der “nyttig energi ut” = “arbeid ut” (f.eks. en turbin) har vi at $\eta = (-W_s)/(-W_s^{\text{rev}}) = W_s/W_s^{\text{rev}}$ (merk at $(-W_s^{\text{rev}})$ er positiv i dette tilfellet). I Eksempel 8.7 ser vi på et tilfelle (varmeovn) der “nyttig energi ut” = “varme ut”.

2. **Termodynamisk virkningsgrad** for prosess der vi må tilføre “nyttig energi”:

$$\eta = \frac{\text{ideell (minimal) nyttig energi inn}}{\text{nyttig energi inn}} \quad (8.11)$$

For tilfellet der “nyttig energi inn” = “arbeid inn” (f.eks. en kompressor) har vi at $\eta = W_s^{\text{rev}}/W_s$ (merk at W_s er positiv i dette tilfellet). I Eksempel 8.18 (side 190) ser vi på et tilfelle (destillasjon) der “nyttig energi inn” = “varme inn”.

For å finne energien for den ideelle prosessen må vi også definere omgivelsene. Verdien av den termodynamiske virkningsgraden avhenger derfor av omgivelsene til prosessen. Ofte velges våre “naturlige” omgivelser ved konstant temperatur T_0 . Dette er diskutert under og gir blant annet opphav til begrepet eksnergivirkningsgrad.

Andre virkningsgrader

Som antydet over finnes det en mengde andre begreper som kalles “virkningsgrader”, men som ikke er termodynamiske virkningsgrader.

- **“Energivirkningsgrad”.** For en prosess der vi ønsker å ta ut nyttig energi, brukes ofte “energivirkningsgraden” η_{energi} for å angi fraksjonen av “(nyttig) energi inn” som omdannes til “(nyttig) energi ut”:

$$\eta_{\text{energi}} = \frac{\text{nyttig energi ut}}{\text{nyttig energi inn}} \quad (8.12)$$

Merk at vi deler på “energi inn” i stedet for “maksimal energi ut”, så dette er ikke en termodynamisk virkningsgrad ifølge definisjonene over, men snarere en “omsetningsgrad” mellom to energiformer.

Et eksempel er en **varmekraftmaskin** der “nyttig energi ut” er arbeid $|W|$ og “nyttig energi inn” er tilført varme Q_H , og vi kan definere energivirkningsgraden $\eta_{\text{energi}} = |W|/|Q_H|$. Denne kalles ofte **termisk virkningsgrad**. Den ideelle

(reversible) termiske virkningsgraden er lik Carnotvirkningsgraden ($= 1 - T_c/T_H$) og er altså alltid mindre enn 1.

Et annet eksempel er en **kjølemaskin** der “nyttig energi ut” er kjøling $|Q_C|$ og “nyttig energi inn” er arbeid $|W|$. Energivirkningsgraden er da lik kjølefaktoren, dvs. $\eta_{\text{energi}} = |Q_c|/|W|$. Merk at den ideelle (reversible) kjølefaktoren er større 1.

- **Sammenheng mellom termodynamisk virkningsgrad og “energivirkningsgrad”.** Den termodynamiske virkningsgraden η er lik forholdet mellom virkelig energivirkningsgrad og maksimal energivirkningsgrad for en reversibel prosess. For eksempel er for en varmekraftmaskin $\eta = \text{Termisk virkningsgrad} / \text{Carnotvirkningsgrad}$.
- **“Carnotvirkningsgrad”.** Det følger av ovenstående at Carnotvirkningsgraden, definert som

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\text{maksimalt arbeid ut}}{\text{varme inn}} = 1 - \frac{T_c}{T_H} \quad (8.13)$$

ikke bør kalles en “virkningsgrad”, men snarere en “maksimal omsetningsgrad” fra varme til arbeid. Merk at en ideell varmekraftmaskin med “Termisk energivirkningsgrad = Carnotvirkningsgraden”, har termodynamisk virkningsgrad $\eta = 1.0$.

Eksempel 8.6 (side 177) fortsettes. Virkningsgrad kjøleskap. For kjøleskapet vårt fant vi at kjølefaktoren er $Q_c/W = 3.23$. Den maksimale teoretiske (reversible) kjølefaktoren er til sammenligning $(Q_c/W)^{\text{rev}} = T_C/(T_H - T_C) = 278K/17K = 16.4$. Den termodynamiske virkningsgraden er da

$$\eta = \frac{(Q_c/W)}{(Q_c/W)^{\text{rev}}} = \frac{3.23}{16.4} = 0.197$$

Eksempel 8.7 Elektrisk varmeovn. La oss betrakte en elektrisk varmeovn som tilføres energimengden W , dvs. “nyttig energi inn” = W (vi bruker symbolen W for å vise klart at elektrisk energi potensielt kan omsettes 100% til arbeid). Poenget med varmeovnen er å tilføre varme Q til rommet, og siden all tilført elektrisk energi omsettes til varme, har vi at Q = “nyttig energi ut” = W . Vi har altså tilsvarende 100% virkningsgrad. Men dette er kun riktig dersom vi ser på energivirkningsgraden

$$\eta_{\text{energi}} = \frac{\text{nyttig energi ut}}{\text{energi inn}} = \frac{Q}{W} = \frac{W}{W} = 1$$

Den termodynamiske virkningsgraden (8.10) er mye lavere, fordi vi kunne utnytte elektrisiteten langt mer effektivt ved å bruke den til å drive en varmepumpe. Anta at romtemperaturen er $T_H = 293K$ (20°C) mens utetemperaturen er $T_C = 278K$ (5°C). “Maksimal nyttig energi ut”, som vi teoretisk kunne oppnå ved å “pumpe opp” varme fra T_C til T_H , er da fra (8.3) lik $Q_H = W/(1 - \frac{T_C}{T_H}) = W/(1 - \frac{278}{293}) = W/0.051$ og vi har at den termodynamiske virkningsgraden kun er 5.1%:

$$\eta = \frac{\text{nyttig energi ut}}{\text{ideell (maksimal) nyttig energi ut}} = \frac{W}{W/0.051} = 0.051$$

8.6 Ideelt arbeid og eksperi

Hva er det ideelle arbeidet (f.eks. i form av elektrisk kraft) vi teoretisk kan få ut av en prosess som opererer mellom to gitte tilstander? Svaret på dette får vi ved å foreta en

eksergianalyse eller ekvivalent en analyse av tapt arbeid. Dette brukes som et verktøy innen blant annet industriell økologi. For å beregne det ideelle arbeidet må vi definere omgivelsene, og vi betrakter her våre "naturlige" omgivelser med konstant temperatur T_0 .

8.6.1 Ideelt arbeid for kontinuerlig prosess

Vi betrakter et system der en kontinuerlig stasjonær prosess tar en gitt prosess-strøm fra tilstand 1 til tilstand 2. Entalpi- og entropiendringen ved prosessen er $\Delta H = H_2 - H_1$ og $\Delta S = S_2 - S_1$. Begge disse endringene er entydig gitt av start- og slutt-tilstanden og er dermed uavhengig av prosessen. Fra termodynamikkens 1. lov (energibalansen) har vi for en stasjonær kontinuerlig prosess:

$$\Delta H = W_s + Q$$

der W_s er arbeid og Q er varme tilført fra omgivelsene til systemet. Men arbeid og varme er ikke tilstandsfunksjoner, og vi ønsker å finne det "ideelle" arbeidet (dvs. det minimale arbeidet som vi må tilføre eller ekvivalent det maksimale arbeidet som systemet kan utføre) for en reversibel prosess. Fra termodynamikkens 2. lov har vi at den totale entropien alltid øker:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} \geq 0 \quad (8.14)$$

For en ideell (reversibel) prosess gjelder at $\Delta S_{\text{total}} = 0$ og dette kan sammen med 1. lov brukes til å bestemme det ideelle arbeidet. Det gjenstår imidlertid et uavklart punkt, og det er omgivelsene. Vi betrakter her våre "naturlige" ("døde") omgivelser. Temperaturen T_0 av disse varierer med hvor vi er i verden, men hvis ikke annet er sagt velges $T_0 = 298.15$ K (25 °C). Med antagelse om at omgivelsene har konstant temperatur T_0 er entropiendringen i omgivelsene gitt ved

$$\Delta S_{\text{sur}} = \Delta S_0 = \frac{-Q}{T_0} \quad (8.15)$$

der Q er tilført varme fra omgivelsene til prosessen. Innsatt i 2. lov (8.14) får vi

$$Q \leq T_0 \Delta S \quad (8.16)$$

som innsatt i 1. lov (energibalansen) gir

$$W_s \geq \Delta H - T_0 \Delta S \quad (8.17)$$

Vi har med andre ord at $W_s \geq W_s^{\text{id}}$ der det ideelle (reversible) arbeidet for omgivelser ved konstant temperatur T_0 er

$$W_s^{\text{id}} \triangleq \Delta H - T_0 \Delta S \quad (8.18)$$

- W_s^{id} er det "minimale arbeidet som må tilføres systemet", og ekvivalent at $-W_s^{\text{id}}$ er det "maksimale arbeidet som kan tas ut av systemet".
- Entalpi og entropi er tilstandsfunksjoner, så verdiene av ΔH og ΔS kan enkelt beregnes fra gitte strømdata for prosessen vi skal analysere.

8.6.2 Eksperi

For å utnytte det viktige resultatet (8.18) er det hensiktsmessig å innføre en ny tilstandsfunksjon kalt **eksergi**,

$$B \triangleq E + pV - T_0 S \quad (8.19)$$

der E er den totale energien til systemet. I dette kapitlet ser vi på tilfeller der kun indre energi bidrar til energien, dvs. vi neglisjerer bidrag fra kinetisk og potensiell energi (men disse

kan legges til om ønskelig). Da er $E = U$ og eksersien er

$$B = H - T_0 S \quad (8.20)$$

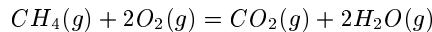
Dette ligner definisjonen på Gibbs energi, men omgivelsestemperaturen T_0 brukes i stedet for systemets temperatur T . For en **stasjonær kontinuerlig prosess** får vi da fra (8.18) at

$$W_s^{\text{id}} = \Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (8.21)$$

dvs. endringen i systemets eksersi er lik det maksimale arbeidet vi teoretisk kan ta ut ved denne tilstandsendringen i forhold til omgivelser med konstant temperatur T_0 .

Ved å bruke elementene som referanse tilstand kan man også beregne eksersiendringen for prosesser med kjemiske reaksjoner. For å kunne ta ut dette teoretiske arbeidet må man kunne operere prosessen reversibelt. Dette er ofte vanskelig å få til i praksis, men det er teoretisk mulig i en **brenselcelle** eller **batteri** der man bruker den elektriske spenningen til å “holde tilbake” reaksjonen.

Eksempel 8.8 Maksimalt (ideelt) arbeid fra forbrenning av metan. *Hvor mye (elektrisk) arbeid kan vi maksimalt ta ut av en totalprosess som baserer seg på forbrenning av metan (for eksempel i en tenkt brenselcelle)? Vi antar at vi har en blanding av metan og luft (det trenger ikke være ren oksygen) som forbrenner etter følgende reaksjon*



Det understrekkes at vi har antatt at H_2O -produktet er i gassform som er det vanlige når vi betrakter brensel. For omgivelser ved konstant temperatur T_0 er det ideelle arbeidet $W_s^{\text{id}} = \Delta H - T_0 \Delta S$, der ΔH og ΔS er endringene i entalpi og entropi ved reaksjonen. Hvis vi antar at både føde og produkt er ideell gass ved $T_0 = 298K$ så får vi at $\Delta H - T_0 \Delta S$ er lik standard Gibbs energi for reaksjonen ved 298 K, $\Delta_r G^\ominus(298)$. For reaksjonen med forbrenning av metan er endringen i Gibbs energi

$$\Delta_r G^\ominus = G_{CO_2(g)} + 2G_{H_2O(g)} - G_{CH_4(g)} - 2G_{O_2(g)}$$

og ved å bruke data for standard Gibbs dannelsesenergi gitt på side 372 får vi

$$W_s^{\text{id}} = \Delta_r G^\ominus(298) = -800.78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -49.92 \frac{\text{MJ}}{\text{kg metan}}$$

Konklusjon: Det maksimale arbeidet som kan ta ut ved forbrenning av metan er 49.92 MJ/kg metan.

Kommentar. For forbrenningsreaksjonen av metan er $\Delta_r S^\ominus(298) = -5.23 \text{ J/mol K}$, som er en ganske liten verdi. Dette betyr at $\Delta_r G^\ominus = -800.78 \text{ kJ/mol} = -49.92 \text{ MJ/kg}$ er omrent lik $\Delta_r H^\ominus = -802.34 \text{ kJ/mol} = -50.02 \text{ MJ/kg}$, dvs. det ideelle arbeidet er tilfeldigvis omrent lik entalpiendringen (forbrenningsvarmen) for dette tilfellet.

8.6.3 Tapt arbeid

Ved eksersianalyser sammenligner man prosessens endring i eksersi ΔB (som er en tilstandsfunksjon) med (netto) tilført arbeid W_s (som avhenger av den gitte prosessen), og vi har at det **tapte arbeidet** (=eksersgitapet) er

$$W_{\text{lost}} = W_s - W_s^{\text{id}} = W_s - \Delta B \quad (8.22)$$

Ved å innføre $W_s = \Delta H - Q$ (1. lov), $-Q = T_0 \Delta S_0$ (entropiendring for omgivelser) og $W_s^{\text{id}} = \Delta H - T_0 \Delta S$ kan det tapte arbeidet (som alltid er positivt) skrives

$$W_{\text{lost}} = W_s - W_s^{\text{id}} = T_0(\Delta S + \Delta S_0) = T_0 \Delta S_{\text{total}} \geq 0 \quad (8.23)$$

For en reversibel prosess er $\Delta S_{\text{total}} = 0$. Vi ser at det tapte arbeidet skyldes irreversibilitet i prosessen som gjør at $\Delta S_{\text{total}} > 0$.

Eksempel 8.9 *I en varmeveksler overføres varmemengden $Q = 500 \text{ kW}$ fra varm side (strøm 1 som er kondenserende damp ved konstant temperatur 140°C) til kald cold side (strøm 2 som er kokende vann ved konstant temperatur 110°C). Fra den stasjonære energibalansen er entalpiendringen for strømmene*

$$\Delta H_1 = -Q = -500 \text{ kW}; \quad \Delta H_2 = Q = 500 \text{ kW}$$

og siden $\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H/T_{\text{trs}}$ (7.6) for faseovergang ved konstant temperatur blir entropiendringen for strømmene

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H_1}{T_1} = \frac{-500}{273.15 + 140} = -1.210 \text{ kW/K}; \quad \Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_2} = \frac{500}{273.15 + 110} = 1.305 \text{ kW/K}$$

Eksbergiendringen for strømmene er da

$$\Delta B_1 = \Delta H_1 - T_0 \Delta S_1 = -500 - 298.15 \cdot (-1.210) = -139.2 \text{ kW}$$

$$\Delta B_2 = \Delta H_2 - T_0 \Delta S_2 = 500 - 298.15 \cdot 1.305 = 110.9 \text{ kW}$$

For varmeveksleren (totalprosessen) har vi da

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -1.210 + 1.305 = 0.095 \text{ kW/K}$$

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S = \Delta B_1 + \Delta B_2 = -139.2 + 110.9 = -28.3 \text{ kW}$$

og det tapte arbeidet er $W_{\text{lost}} = -\Delta B = 28.3 \text{ kW}$. Det tapte arbeidet (irreversibiliteten) skyldes temperaturforskjellen på 30°C mellom varm og kald side.

8.6.4 Prosesser med varmeoverføring ved andre temperaturer enn T_0

NB. Dette avsnittet er viktig for analyse av delprosesser!

Antagelsen om at omgivelsene har konstant temperatur T_0 gjør at analyser av tapt arbeid og eksbergi ikke uten videre kan anvendes på (del)prosesser som utveksler varme Q_i med en "ikke-standard omgivelse" (f.eks. den resterende prosessen) med en annen temperatur T_i . Dersom poenget er å analysere tapt arbeid og eksbergi for delprosessen alene, er det mest rimelig å anta at den resterende prosessen er ideell. Dette innebærer at vi antar at vår delprosess (systemet) er ideellt varmeintegrrert med den resterende prosessen. Mer konkret kan vi tenke oss at varmen Q_i , som tilføres vår delprosess (system) ved temperaturen T_i , genereres fra omgivelsene ved T_0 ved at vi i den resterende prosessen har en ideell varmemaskin (eller kuldemaskin) som opererer mellom temperaturene T_i og T_0 . Det ideelle ekvivalente arbeidet for å generere varmen Q_i er ifølge (8.3) og (8.7)

$$W'_{s,i} = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \quad (8.24)$$

Merk at det ekvivalente arbeidet for å generere en "kuldemengde" $(-Q_C) > 0$ ved temperaturen T_C fra (8.24) er $W'_C = Q_C \left(1 - \frac{T_0}{T_C} \right) = (-Q_C) \left(\frac{T_0}{T_C} - 1 \right)$. Dette er et positivt tall hvis vi har "virkelig" kulde med $T_C < T_0$ (fordi det krever arbeid å generere kulde), men det er et negativt tall hvis vi har kjøling med $T_C > T_0$ (fordi vi her kan generere arbeid i forhold til omgivelsene).

Når vi foretar en eksergianalyse må de ekvivalente arbeidene $W'_{s,i}$ (i den resterende prosessen) tas med i det totale tilførte arbeidet, dvs. vi må i ligningene (8.22)-(8.23) erstatte W_s med $W_{s,tot}$, der

$$W_{s,tot} = W_s + \sum_i W'_{s,i} \quad (8.25)$$

Uttrykket for tapt arbeid blir da

$$W_{lost} = W_s + \underbrace{\sum_i W'_{s,i} - W_s^{\text{id}}}_{W_{s,tot}} \quad (8.26)$$

der det ideelle arbeidet (=eksergiendringen) $W_s^{\text{id}} = \Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S$ bestemmes fra strømmene inn og ut av delprosessen (systemet).

Et eksempel på analyse av en delprosess der vi utveksler varme ved andre temperaturer enn T_0 er gitt i Eksempel 8.16 (destillasjon).

8.6.5 Eksergivirkningsgrad

For en prosess der vi må tilføre arbeid ($W_s^{\text{id}} > 0$) er eksergivirkningsgraden definert som

$$\eta_{\text{eksergi}} = W_s^{\text{id}} / W_s \quad (8.27)$$

og for en prosess der vi tar ut arbeid ($W_s^{\text{id}} < 0$) er

$$\eta_{\text{eksergi}} = W_s / W_s^{\text{id}} \quad (8.28)$$

I de aller fleste tilfeller er eksergivirkningsgraden lik de termodynamiske virkningsgradene (8.11) og (8.10) definert tidligere.

Eksempel 8.10 (a) Et system tilføres 500 kW ved varmeveksling med en varm strøm (ikke-standard omgivelse nr. 1), som i dette tilfellet er kondenserende lavtrykksdamp (3.8 bar) ved 140°C. Vi har da $T_1 = 140 + 273.15 = 413.15\text{K}$ and $Q_1 = 500\text{ kW}$, og vi ønsker å bestemme det tilhørende ekvivalente arbeidet som tilføres systemet.

Løsning. Carnot-faktoren er $\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) = \left(1 - \frac{298.15}{413.15}\right) = 0.278$ og det ekvivalente arbeidet er

$$W'_{s,1} = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) = 500 \cdot 0.278 = 139.2\text{kW}$$

(b) Anta nå at selve systemet (vår prosess) er en fordampende væske med konstant temperatur $T_2 = 383.15\text{K}$ (110°C). Bestem det tapte arbeidet.

Løsning. Fra eksempel 8.9 er eksergiendringen for systemet (strøm 2) lik $\Delta B_2 = \Delta H_2 - T_0 \Delta S_2 = 500 - 298.15 \cdot 1.305 = 110.9\text{ kW}$, og det tapte arbeidet er da $W_{lost} = W_{s,tot} - \Delta B = 139.2 - 110.9 = 28.3\text{ kW}$ som er det samme som det vi fant i eksempel 8.9.

(c) Til slutt ønsker vi å bestemme eksergi-virkningsgraden for varmeveksleren. Vi har $W_{s,tot} = W'_{s,1} = 139.2\text{ kW} > 0$ og (8.27) gir $\eta_{\text{exergy}} = 1 - W_{lost} / |W_{s,tot}| = 1 - \frac{28.3}{139.2} = 0.797$.

8.6.6 Oppsummering eksergianalyse

For å utføre en eksergianalyse trenger vi følgende informasjon:

1. Entalpi og entropi for alle strømmer slik at vi kan bestemme $W_s^{\text{id}} = \Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S$ (endring i eksergi fra inn- til utstrømmer).
2. Virkelig arbeid W_s for kompressorer, turbiner, pumper, osv.

3. Varmemengde Q_i overført til "ikke-standard" omgivelser (f.eks. andre prosesser) med temperatur $T_i \neq T_0$. Fra dette kan vi finne ekvivalent arbeid $W'_{s,i}$ fra (8.24).

Tapt arbeid for prosessen er fra (8.26)

$$W_{\text{lost}} = W_s + W'_s - \Delta B \quad (8.29)$$

Kommentarer eksergianalyse

1. Ved sammenligning av to alternative prosesser er ofte strømmene inn og ut av prosessene de samme slik at $\Delta B = W_s^{\text{id}}$ er gitt. Effektiviteten av prosessene sammenlignes da ved at man sammenligner verdiene av W_s for de alternative prosessene. Hvis strømmene ut og inn er ulike er det mer rimelig å sammenligne virkningsgraden.
2. Av (8.21) og (8.23) ser vi at ekseni, ideelt arbeid, tapt arbeid og entropiproduksjon er direkte relatert til hverandre. Vi bruker derfor her begrepet "eksergianalyse" som en fellesbetegnelse som også omfatter analyse av ideelt arbeid, tapt arbeid og entropitap (irreversibilitet). Eksergibegrepet har vært spesielt populært i Europa, mens man i Amerika har holdt seg mest til tapt arbeid - resultatet er naturligvis det samme.
3. En eksersianalyse er uavhengig av priser, og er derfor uavhengig av CO_2 antagelser om priser på energi. På en måte kan man si at ekseni sier noe om hva prisen "burde være". Ekseni B sier noe om kvaliteten av energien E , og i en "ideell" verden der vi søker å ta vare på ressursene burde prisen p på ulike former energi reflektere ekseni-innholdet, dvs. $p_E = kB/E$ der k [kr/J] er verdien av 1 J ekseni (elektrisitet).
4. Ved å se på eksergetapet får man innsikt i hvor man har de største irreversibilitetene, og hvor man derved har potensial for å øke effektiviteten av prosessen. Eksersianalyser kan gi interessant informasjon, men kan også være noe misvisende fordi det ikke sier noe om muligheten eller kostnaden for å redusere eksergetapet. Typisk finner man at eksergetapet er stort i reaktoren der det skjer en irreversibel kjemisk reaksjon (med en stor negativ verdi av $\Delta H - T_0\Delta S$), men dette tapet er vanligvis vanskelig å unngå.
5. Vanligvis beregnes endringen i ekseni, $\Delta B = \Delta H - T_0\Delta S$. Hva med absolutte verdier av ekseni? For å utføre arbeider trenger vi en "potensialforskjell", f.eks. en høydeforskjell, trykkforskjell, konsentrasjonsforskjell eller temperaturforskjell. For å beregne absoluttverdien av ekseni B er det derfor rimelig å bruke våre naturlige omgivelser som "referansepotensial" (eller referansestilstand). Vi velger derfor som referanse $T_0 = 298$ K og $p_0 = 1$ bar (slik vi alt har gjort), og for komponentene brukes deres "naturlige tilstand" som referanse, dvs. luft brukes som referanse for N_2 , O_2 og Ar, rent vann som ren væske brukes som referanse for vann, etc. Merk at dette ikke er det samme som den "vanlige" referansestilstanden for dannelsesenergi. Som oftest er det urealistisk å ta ut alt det "potensielle" (tilgjengelige) arbeidet som finnes i en prosess-strøm i forhold til omgivelsene, og den absolutte ekseni er derfor ofte av mindre interesse.
6. Ekseni representerer den del av energien som teoretisk kan omsettes til arbeid. Den resterende delen av energien kalles anergien, og vi har at

$$\text{Energi} = \text{Ekseni} + \text{Anergi}$$

Termodynamikkens 1. lov sier at energien i universet er konstant, mens 2. lov sier at i alle virkelige prosesser øker anergien på bekostning av ekseni. Økningen i anergien er lik det tapte arbeidet. Siden energien er konstant (1. lov) er det strengt tatt meningsløst å snakke om "energiproblemer" eller "energimangel". Derimot er det meningsfullt å snakke om at vi har mangel på ekseni, dvs. mangel på "høyverdi" energi (2. lov) med potensiale for å utføre arbeid, som for eksempel elektrisk kraft eller naturgass.

8.6.7 Eksempler på bruk av eksergianalyse

Eksempel 8.11 Minimum arbeid for LNG-kjøleprosess. Vi skal beregne minimum arbeid for å lage 1 kg LNG (liquefied natural gas) når det antas at omgivelsene er ved (a) $T_0 = 273\text{ K}$ (arktisk) og (b) $T_0 = 298\text{ K}$ (Afrika). Føden er metan-gass ved $10^\circ\text{C} / 1\text{ bar}$ og at produktet er væske ved $-164^\circ\text{C}/1\text{ bar}$.

Vi skal også bestemme andelen av metanet som tapes når vi fremstiller LNG. Gitt: Arbeidet (elektrisiteten) til kjøleanlegget lages i et gasskraftverk med virkningsgrad 60%. LNG-kjøleanlegget har selv en virkningsgrad på 50%. Tilgjengelig (teoretisk) arbeid for metan er 50 MJ/kg .

Løsning. Det ideelle arbeidet er lik endringen i eksergi

$$W_s^{\text{id}} = \Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S$$

Fra pH -diagrammet for metan avleser vi:

$$\Delta H = -280\text{ kJ/kg} - 570\text{ kJ/kg} = -850\text{ kJ/kg}$$

$$\Delta S = 5.2\text{ kJ/kgK} - 11.4\text{ kJ/kgK} = -6.2\text{ kJ/kgK}$$

Ideelt (minimum) arbeid for å lage LNG:

$$(a) T_0 = 273\text{ K}: W_s^{\text{id}} = \Delta H - T_0 \Delta S = -850 + 273 \cdot 6.2 = 843\text{ kJ/kg}$$

$$(b) T_0 = 298\text{ K}: W_s^{\text{id}} = \Delta H - T_0 \Delta S = -850 + 298 \cdot 6.2 = 998\text{ kJ/kg}$$

(dette er et positivt tall som betyr at vi må tilføre arbeid). Tilgjengelig arbeid i naturgass er 50 MJ/kg . Andelen som tapes når vi lager LNG er da:

$$(a) T_0 = 273\text{ K}: \frac{843}{50000 \cdot 0.60 \cdot 0.50} = 0.056 \quad (5.6\%)$$

$$(b) T_0 = 298\text{ K}: \frac{998}{50000 \cdot 0.60 \cdot 0.50} = 0.067 \quad (6.7\%)$$

Blanding er en irreversibel og hvis vi har omgivelser ved temperaturen T_0 taper vi fra (8.23) et potensielt arbeid

$$W_{\text{lost}} = W_s - W_s^{\text{id}} = T_0 \Delta S - Q = T_0 \Delta S_{\text{total}} \geq 0$$

Energibalansen for en stasjonær blandeprosess er

$$\Delta H = Q + W_s$$

der ΔH er entalpiendringen for strømmene inn og ut av prosessen. I en *konvensjonell* rreversibel adiabatisk blandeprosess har vi $W_s = 0$ og $Q = 0$, og det følger at $\Delta H = 0$.

Vi betrakter nå en tenkt reversibel blandeprosess som opererer mellom de samme tilstander, dvs. vi har $\Delta H = 0$ og $\Delta S > 0$ som gitt i den konvensjonelle blandeprosessen. Det ideelle arbeidet som teoretisk kan tas ut er

$$W_s^{\text{id}} = \Delta H - T_0 \Delta S = -T_0 \Delta S$$

Vi merker oss fra dette at enhver irreversibel blanding medfører et tapt arbeid $W_{\text{lost}} = W_s - W_s^{\text{id}} = 0 + T_0 \Delta S$.

Eksempel 8.12 Teoretisk blandearbeid i gasskraftverk. I et gasskraftverk skjer det to blandeprosesser, og rent teoretisk er det mulig å utnytte disse til å ta ut arbeid. Dette er en fortsettelse av Eksempel 8.8 der vi fant at det maksimale arbeidet vi kan ta ut ved forbrenning av metan er -800.78 kJ/mol metan. Vi betrakter følgende to blandeprosesser

1. Blanding av metan og luft (for å lage føden) ($\Delta S_1 > 0$)
2. Blanding av forbrenningsprodukt med luft (ved utløpet av skorsteinen) ($\Delta S_2 > 0$)

For den første blandeprosessen er fra Eksempel 7.5 (side 158) entropiendringen $\Delta S_1 = 27.44 \text{ J/K mol metan}$, og det tilsvarende ideelle arbeidet er $W_{s1}^{\text{id}} = -T_0 \Delta S_1 = -298 \cdot 27.44 = -8.18 \text{ kJ/mol metan}$. Tilsvarende er for den andre blandeprosessen fra Eksempel 7.6 (side 158) det ideelle arbeidet $W_{s2}^{\text{id}} = -T_0 \Delta S_2 = -298 \cdot 89.0 = -26.51 \text{ kJ/mol metan}$. Summen av de tapte arbeidene ved blanding er 34.7 kJ/mol . Dette utgjør 4.3% av det totalt tilgjengelige arbeidet på 800.78 kJ/mol . Dessverre er det vanskelig å ta ut disse potensielle blandearbeidene i praksis, så de må regnes som tapte. I neste eksempel skal vi se på en blandeprosess der det kan være mulig å ta ut arbeidet.

Eksempel 8.13 Saltkraftverk. Det er teoretisk mulig å ta ut arbeid ved blanding, og dette kan utnyttes i et saltkraftverk det vi blander vann (fra en elv) og sjøvann. Som et eksempel la oss beregne det teoretiske arbeidet som kan tas ut ved å blande 1 kg vann (55.5 mol) med 1 kg sjøvann (teoretisk fås maksimalt arbeid ved å bruke uendelig mengde sjøvann, men bruk av omtrent like mengder er mer realistisk i praksis). Omgivelsene antas å ha konstant temperatur T_0 . Molfraksjonen av salt (NaCl) i sjøvannet antas lik 0.01, dvs. vi antar mer eksakt at sjøvannet består av 0.55 mol salt pluss 55.5 mol vann. Etter blandingen er saltfraksjonen i produktet ("brakkvannet") 0.005 og vannfraksjonen 0.995 (Ooops! Litt feil her... jeg glemte at NaCl splitter seg i Na^+ og Cl^- ... kanskje du kan fikse opp!... det virkelige arbeidet vi kan få ut blir da omtrents dobbelt så stort). Entropiendringen for prosessen, se f.eks. (7.12), blir

$$\begin{aligned}\Delta S &= R [55.5 \ln(1.0/0.995) + 55.5 \ln(0.99/0.995) + 0.55 \ln(0.01/0.005)] \\ &= R [0.2782 - 0.2796 + 0.3812] = 0.3798[\text{mol}]R = 3.18 \text{ J/K}\end{aligned}$$

som er for 1 kg vann, dvs. entropiendringen er 3.18 J/K kg vann . De to første leddene er omtrent like store, så vi merker oss at det i praksis kun er entropiendringen til saltet (NaCl) som betyr noe. Det teoretiske arbeidet pr. kg vann blir

$$W_s^{\text{id}} = -T_0 \Delta S = -298 \cdot 3.18 \text{ J/kg vann} = -948 \text{ J/kg vann}$$

(som er negativt siden vi teoretisk kan utføre arbeid). Med en vannstrøm på 1000 kg/s ($1 \text{ m}^3/\text{s}$) kan vi da teoretisk ta ut et arbeid på 0.95 MW . For eksempel har Mississippi-elven en gjennomsnittsstrøm på $20\,000 \text{ m}^3/\text{s}$ og det er da teoretisk mulig å produsere ca. 20 GW arbeid (elektrisk kraft) ved å blande med tilsvarende mengde sjøvann. Dette er omtrent 5% av dagens elektrisitetsproduksjon i USA.

Merk at energien på 948 J/kg tilsvarer en høydeforskjell på ca. 100 m ($W = mgh$, der $W \approx 1000 \text{ J}$, $m = 1 \text{ kg}$, $g = 10 \text{ m/s}^2$, $h = 10 \text{ m}$), eller en trykkforskjell på ca. 10 bar ($W = V\Delta p = (m/\rho)\Delta p$, dvs. $\Delta p = W\rho/m = 1000 \text{ J} \cdot 1000 \text{ kg/m}^3 / 1 \text{ kg} = 10^6 \text{ N/m}^2 = 10 \text{ bar}$). I praksis kan et saltkraftverk realiseres ved at man utnytter det osmotiske trykket på ca. 10 bar (se også side 335) som vil settes opp over en membran der man har rent vann på den ene siden og brakkvann (produkt) på den andre siden. På grunn av konsentrasjonsforskjellen vil det rene vannet naturlig bevege seg igjennom membranen fra lavt trykk (1 bar) og over til brakkvannet ved ca. 11 bar . Denne "trykkenergien" kan så tas ut som arbeid i en vannturbin. Sjøvannet må naturligvis pumpes opp til 11 bar, men energien til dette kan fås ved å "veksle" trykk med tilsvarende mengde brakkvann. Man kan oppnå virkningsgrader opp mot 50% i et slikt saltkraftverk, men det krever store membranarealer - anslagsvis $160\,000 \text{ m}^2/\text{MW}$. Statkraft satte i 2001 i gang doktorgradsarbeider ved Institutt for kjemisk prosessteknologi (NTNU) for å studere dette nærmere.

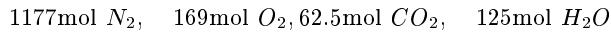
Separasjon er det motsatte av blanding, og dersom vi har omgivelser ved konstant temperatur T_0 må tilføre et minimum arbeid $W_s^{\text{id}} = \Delta H - T_0 \Delta S$ for å få til separasjonen. Vi antar i eksemplene under at prosessen er slik at $\Delta H = H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0$, dvs. vi konsentrerer oss om bidraget fra entropiendringen.

Eksempel 8.14 Minimum arbeid for separasjon av ideell blanding i rene komponenter. Entropiendringen for en ideell blanding er gitt av (7.10), bortsatt fra at vi må snu fortegnet siden separasjon er det motsatte av blanding slik at entropiendringen er negativ. Fra (8.18) er da minimum arbeid ved separasjon av en ideell blanding i rene komponenter (pr. mol blanding)

$$W_s^{\text{id}} = -T_0 \Delta S; \quad \Delta S = R \sum n_i \ln x_i \quad (8.30)$$

der x_i molfraksjonen av komponent i i fødeblandingen. Merk at ΔS for å separere i rene komponenter er lik blandingsentropien med motsatt fortegn. For eksempel er minimum arbeid for å separere 1 mol ideell blanding av 40 mol-% A og 60 mol-% B i rene komponenter $W_s^{\text{id}} = -T_0 \Delta S = -RT_0 \sum x_i \ln x_i = -8.31 \cdot 298 \cdot (0.4 \ln 0.4 + 0.6 \ln 0.6) \text{ J/mol} = 2.476 \text{ kJ/mol} \cdot 0.67 = 1.67 \text{ kJ/mol}$, som er et positivt tall siden arbeid må tilføres for å få til separasjonen.

Eksempel 8.15 Minimum arbeid for CO₂-fri gasskraft. Vi skal beregne minimum arbeid for å rense eksosgassen fra et gasskraftverk. Fra Eksempel 8.19 (side 195) fås følgende eksogass ved forbrenning av 1 kg (62.5 mol) metan:



Totalt: 1533.5 mol. Fra (8.30) er minimum arbeid for å ta ut ren CO₂ fra denne strømmen ved $T_0 = 298 \text{ K}$:

$$W_s^{\text{id}} = -T_0 R \left(62.5 \ln \frac{62.5}{1533.5} + 1471 \ln \frac{1471}{1533.5} \right) = 0.64 \text{ MJ/kgmetan}$$

Dette separasjonsarbeidet utgjør 1.2% av det ideelle arbeidet på 50 MJ/kg for forbrenning av metan (se Eksempel 8.8 side 183). I tillegg kommer arbeidet for å komprimere CO₂-en slik at den kan lagres eller injiseres i bakken. Hvis vi antar at CO₂-en må komprimeres fra 1 bar til 300 bar er det tilhørende minimum arbeidet (reversibel isoterm kompresjon av ideell gass ved $T_0 = 298 \text{ K}$) $W_s^{\text{id}} = nRT_0 \ln(p_2/p_1) = RT_0 62.5 \ln(300/1) = 0.88 \text{ MJ/kg}$ som er ytterligere 1.8% av det ideelle forbrenningsarbeidet på 50 MJ/kg. Totalt er minimum arbeid for separasjon og lagring 1.52 MJ/kg (minimum 3% tap) – i virkeligheten er det nok betydelig større.

Øving 8.4 Merk at at eksosgassen i oppgaven over ble separert i to gassfraksjoner.

(a) Beregn ideelt arbeid for å separere eksosen i fire rene gasskomponenter (det er nesten fem ganger større enn for to gassfraksjoner).

(b) Beregn ideelt arbeid for å separere eksosen i to gassfraksjoner (CO₂ og N₂/O₂-blanding) og rent vann (Merk. Det har ikke noe å si om vannproduktet er væske eller gass fordi $W_s^{\text{id}} = \Delta H - T_0 \Delta S = 0$ for kondensering ved T_0 – siden $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H/T_{\text{vap}}$; se (B.9) side 332).

Øving 8.5 Minimum arbeid for separasjon av luft (for CO₂-fri gasskraft). En alternativ metode for CO₂-fri gasskraft er å bruke ren oksygen istedet for luft (forbrenningsgassen består da kun av H₂O og CO₂ som er lett å separere). Beregn minimum separasjonsarbeid for å fremstille ren O₂ fra luft til forbrenning av 1 kg metan (Svar. 0.77 MJ/kg som er noe høyere enn 0.66 MW/kg for å separere forbrenningsgassen).

Eksempel 8.16 Minimum varme for termisk separasjon (destillasjon). Vi ser her på analyse av et system (delprosess) der vi ikke utveksler varme direkte med omgivelsene ved T_0 og derfor som vist i (8.25) må ta de ekvivalente arbeidene $W'_{s,i}$ for varmeoverføring ved temperaturen T_i .

Vi betrakter en separasjonsprosess uten mekanisk arbeid ($W_s = 0$), der "separasjonsarbeidet" i stedet tilføres i form av varme. Et eksempel på en slik prosess er destillasjon. Vi antar konkret at vi tilfører varmemengden $Q_H > 0$ ved høy temperatur T_H (kokepunktet til den tunge komponenten) og tilfører kjølemengden $Q_C < 0$ ved lav temperatur T_C (kokepunktet til den lette komponenten). Vi antar videre at temperaturen til føde (blanding) og produkter er slik at $\Delta H = 0$. Energibalansen (1. lov) gir da at $Q_C = -Q_H$.

Det ekvivalente arbeidet som (indirekte) tilføres prosessen med Q_H og Q_C er ifølge (8.25) og (8.24)

$$W_{s,\text{tot}} = W'_H + W'_C = Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) + Q_C \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) = Q_H T_0 \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H}\right) \quad (8.31)$$

Det tapte arbeidet for prosessen er $W_{\text{lost}} = W_{s,\text{tot}} - W_s^{\text{id}}$ der $W_s^{\text{id}} = -T_0 \Delta S$. Vi kan finne minimum varmemengde Q_H^{min} for en tenkt ideell separasjonsprosess ved å sette $W_{\text{lost}} = 0$. Dette gir $Q_H^{\text{min}} T_0 \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H}\right) + T_0 \Delta S = 0$, og vi har at minimum varmemengde som må tilføres for å få til separasjonen er

$$Q_H^{\text{min}} = \frac{-T_C \Delta S}{1 - \frac{T_C}{T_H}} \quad (8.32)$$

Merk at T_0 faller ut så omgivelsenes temperatur har ikke noe å si for denne verdien. Vi merker oss (som forventet) at med $T_C = T_0$ er Q_H^{min} lik minimum separasjonsarbeid $W_s^{\text{id}} = -T_0 \Delta S$ delt på Carnot-faktoren $1 - T_C/T_H$.

Eksempel 8.17 Minimum arbeid ved destillasjon. Beregn minimum varme som trenges for å separere 1 mol ideell blanding av 40 mol-% metanol og 60 mol-% vann i rene komponenter ved destillasjon. Til separasjonen har tilgjengelig varme ved $T_H = 373\text{K}$ og kjøling ved $T_C = 338\text{ K}$ (dette er kokepunktene for de rene komponentene ved 1 bar).

Løsning. Vi har fra (8.30) at $\Delta S = R \sum x_i \ln x_i = R(0.4 \ln 0.4 + 0.6 \ln 0.6) = -0.67R$, dvs. minimum separasjonsarbeid for tilfellet med $T_0 = T_C$ er $W_s^{\text{id}} = -T_0 \Delta S = 1.88\text{ kJ/mol}$. Carnot-faktoren er $1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{338}{373} = 0.094$ og vi får $Q_H^{\text{min}} = 1.88\text{ kJ/mol} / 0.094 = 20.0\text{ kJ/mol}$ (alternativt kan vi direkte bruke (8.32)).

Eksempel 8.18 Virkningsgrader destillasjon. La oss til slutt bruke tallene funnet i eksemplene til å noen ulike virkningsgrader for destillasjon. Vi fant over at minimum varmemengde for enhver separasjonsprosess som er basert varme ved $T_H = 373\text{ K}$ og kjøling ved $T_C = 338\text{ K}$ som "separasjonsmiddel" er $Q_H^{\text{min}} = 20.0\text{ kJ/mol}$. Minimum varmemengde for separasjon av 1 mol væskeføde i to rene produkter ved destillasjon (som er en konkret separasjonsprosess som er basert på varme og kjøling) er til sammenligning³

$$Q_H^{\text{min, dist}} = \Delta_{\text{vap}} H \left(x_L + \frac{1}{\alpha - 1}\right)$$

der $\Delta_{\text{vap}} H = 40\text{ kJ/mol}$ er fordampningsvarmen, $\alpha = 3.8$ er relativ flyktighet estimert fra (B.60) og $x_L = 0.4$ er molfraksjonen av lett komponent. Dette gir $Q_H^{\text{min, dist}} = 30.3\text{ kJ/mol}$ (dette krever uendelig mange separasjonstrinn, og i en virkelig kolonne må man regne med ca. 5-10% høyere energiforbruk).

³ For mer om destillasjon se for eksempel I.J. Halvorsen, S. Skogestad: "Distillation Theory", *Encyclopedia of Separation Science*, D. Wilson (Editor-in-chief), Academic Press, 2000 (tilgjengelig på hjemmesiden til S. Skogestad).

Fra Eksempel 8.17 er minimum energitilførsel 20 kJ/mol . Fra Ved å definere "nyttig energi inn" som "varmetilførsel" er Den termodynamiske virkningsgraden (8.11) for destillasjon av denne blandingen er derfor

$$\eta = \frac{\text{ideell (minimum) varmetilførsel}}{\text{varmetilførsel destillasjon}} = \frac{Q_H^{\min}}{Q_H^{\min, \text{dist}}} = \frac{20}{30.3} = 0.66$$

Avviket mellom $Q_H^{\min, \text{dist}} = 30.3 \text{ kJ/mol}$ og $Q_H^{\text{rev}} = 20 \text{ kJ/mol}$ skyldes irreversibiliteter inni destillasjonskolonnen pga. blanding av strømmer med ulik sammensetning og temperatur.

La oss til sammenligne beregne ekservirkningsgraden. Fra (8.27) og (8.31) er

$$\eta_{\text{ekservi}} = \frac{W_s^{\text{id}}}{W_{s, \text{tot}}} = \frac{-T_0 \Delta S}{Q_H^{\min, \text{dist}} T_0 \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H} \right)}$$

og (8.32) gir at $\eta_{\text{ekservi}} = Q_H^{\min} / Q_H^{\min, \text{dist}} = 0.66$ og vi har som forventet (siden T_0 faller ut i beregningen av virkningsgraden) at ekservirkningsgraden er lik den termodynamiske virkningsgraden.

La oss til slutt beregne energivirkningsgraden. Fra Eksempel 8.17 minimum separasjonsarbeid $W_s^{\text{id}} = 1.88 \text{ kJ/mol}$. Ved å definere "nyttig energi ut" som "separasjonsarbeid" er "energivirkningsgraden" (8.12) for destillasjonsprosessen

$$\eta_{\text{energi}} = \frac{\text{separasjonsarbeid}}{\text{varmetilførsel destillasjon}} = \frac{1.88}{30.3} = 0.062$$

Energivirkningsgraden på 6.2% kan tyde på at destillasjon er en dårlig separasjonsprosess, men det er den jo ikke dersom utgangspunktet er å bruke varme ved T_H og kjøling ved T_C som "separasjonsmiddel" (for hvilken den termodynamiske virkningsgraden er 66% i dette tilfellet). Brukes imidlertid elektrisitet (som er rent arbeid) som varmekilde ved destillasjon er den termodynamiske virkningsgraden kun 6.2% (i dette tilfellet er $\eta_{\text{ekservi}} = W_s^{\text{id}} / W_s = -T_0 \Delta S / Q_H^{\min, \text{dist}} = 0.062$).

Oppsummert så er destillasjon i seg selv en effektiv separasjonsprosess (66% virkningsgrad i eksemplet over), men det forutsetter at vi har tilgjengelig billig varme i kokeren (for eksempel overskuddsvarme) og billig kjøling (for eksempel rikelig med kaldt kjølevann). På den annen side hvis vi må bruke arbeid (elektrisitet) til enten oppvarming eller kjøling så er det en dårlig separasjonsprosess (6% virkningsgrad i eksemplet over).

8.7 Gasskraftverk

Her vil du lære å "håndregne" et gasskraftverk, og dette gir også en meget god repetisjon av emner fra dette og tidligere kapitler.

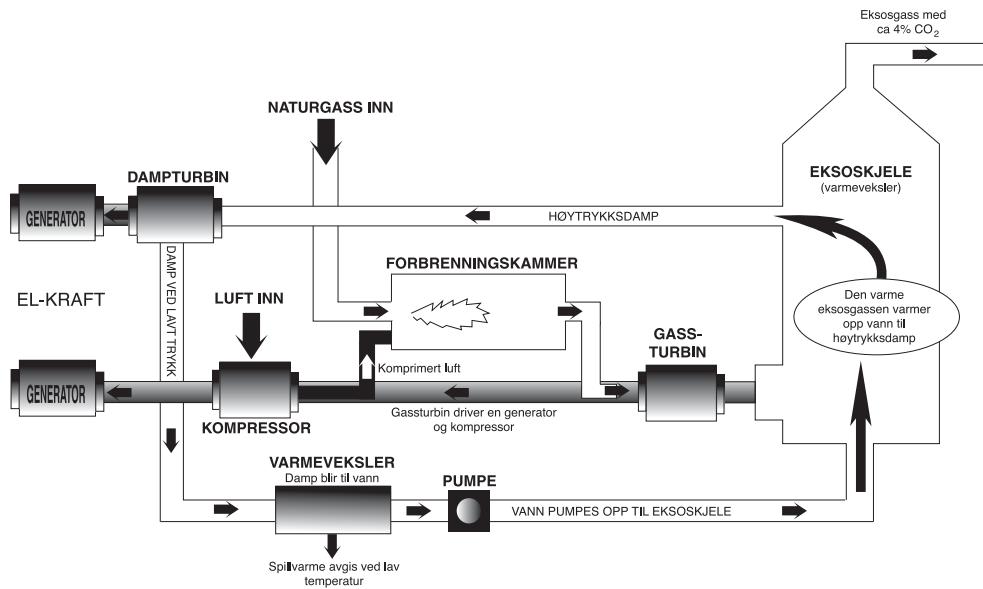
Hensikten med et kraftverk er å ta ut arbeid (produsere elektrisitet), dvs. "nyttig energi ut" = "(netto) arbeid ut", og den termodynamiske virkningsgraden (8.10) er

$$\eta = \frac{\text{arbeid ut}}{\text{ideelt (maksimalt) arbeid ut}} = \frac{|W_s|}{|W_s^{\text{id}}|}$$

Vi har her brukt tallverdi for å vise klart at netto arbeid som tas ut er positivt. Vi fant i Eksempel 8.8 (side 183) at med omgivelser ved $T_0 = 298\text{K}$ er det maksimale arbeidet som kan ta ut ved forbrenning av metan er $|W_s^{\text{id}}| = |\Delta_r G^\ominus(298)| = 49.92 \text{ MJ/kg metan}$.⁴ I teorien

⁴ I praksis baseres virkningsgraden av et varmekraftverk på $\Delta_r H^\ominus(298)$ (nedre brennverdi) i stedet for $\Delta_r G^\ominus(298)$, men dette har lite å si fordi $\Delta_r G^\ominus(298) \approx \Delta_r H^\ominus(298)$ for forbrenningsreaksjoner; se kommentar side 183. For forbrenning av metan vil vi bruke $\Delta_r G^\ominus(298) \approx \Delta_r H^\ominus(298) \approx -50 \text{ kJ/kg}$.

kan dette arbeidet tas ut i en reversibel brenselcelle som forbrenner metan, men foreløpig er dette langt fra praktisk mulig.



Figur 8.8: Prinsippskisse av gasskraftverk

I praksis bygges *varmekraftverk* der den kjemiske varmeenergien ($\Delta_r H$) først "frigjøres" slik at man får en forbrenningsgass ved høy temperatur og trykk, og deretter tar man ut arbeid. En prinsippskisse av et slikt gasskraftverk er vist i Figur 8.8⁵.

- **Gassturbindelen.** Mesteparten av arbeidet (elektrisiteten) fås ved at forbrenningsgassen ved høy temperatur og høyt trykk ekspanderes i en gassturbin.
- **Dampturbindelen.** Figur 8.8 viser et såkalt kombinert kraftverk hvor det for å få bedre energiutnyttelsen også tas ut arbeid ved at den varme forbrenningsgassen brukes til å generere høytrykks vanndamp som ekspanderes i en dampturbin. I denne delen av kraftverket er "omsetningsgraden" fra varme til arbeid begrenset av Carnot-virkningsgraden.

I et moderne gasskraftverk er det mulig å oppnå en total termodynamisk virkningsgrad η på over 60%. Dette er meget bra og gjør det vanskelig å få gjennombrudd for teknologi med et gasskraftverk basert på brenselcelle der man teoretisk kan oppnå en termodynamisk virkningsgrad på 100%.

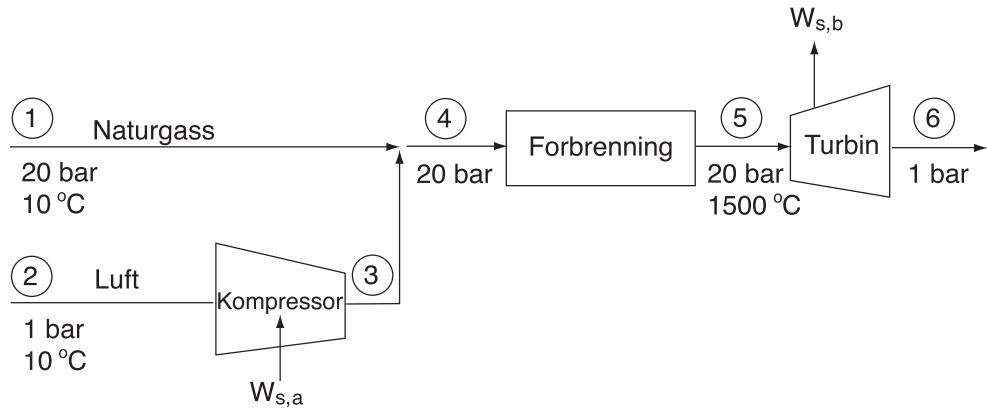
8.7.1 Gassturbinprosessen

En *gassturbin* består av (se også Figur 8.9)

- En kompressor der luften komprimeres
- Et brennkammer der luften og brenselet blandes og forbrennes,
- En turbin der forbrenningsgassen ekspanderes og arbeid tas ut

Dette er meget likt en moderne flymotor, men i stedet for å drive flyet fremover lages elektrisitet. Her er noen typiske tall for et moderne gasskraftverk:

⁵ For mer informasjon om gasskraft vises det f.eks. til hjemmesiden til professor Olav Bolland, NTNU.



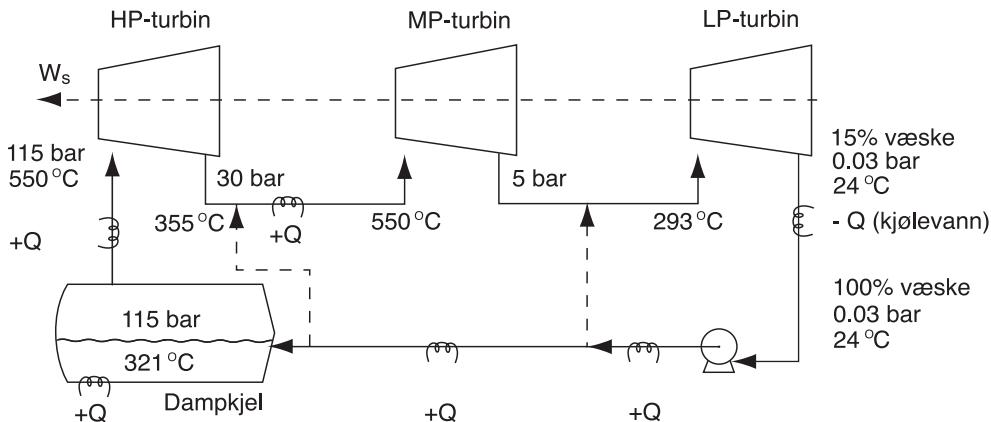
Figur 8.9: Flytskjema for gassturbinen i Eksempel 8.19.

- Brensel (f.eks. metan) og luft komprimeres til 10-30 bar og forbrennes i et brennkammer opp til ca. 1500 °C. Denne temperaturen ønskes så høy som mulig for å ta ut maksimalt arbeid i turbinen, men den er begrenset av materialproblemer. For å begrense temperaturstigningen brukes derfor en luftmengde som er 2.5 til 3 ganger støkiometrisk mengde.
- Arbeid tas ut fra forbrenningsgassen ved å ekspandere den til atmosfæretrykk i en *turbin*. Omtrent halvparten av arbeidet i turbinen går med til å drive kompressoren, mens det resterende brukes til å drive en generator som lager elektrisitet.
- Eksosen fra turbinen er typisk i området 450-650 °C, og arbeidet som tas ut i en enkelt turbin i et vanlig kraftverk er typisk i området fra 10 MW opp til 330 MW.
- Virkningsgraden $|W|/|W_s^{id}|$ for gassturbinprosessen er ca. 35-42%.
- Det største forurensningsproblemet, når vi ser bort fra CO_2 , er utslipps av NO_x som kan ligge i området 15-25 ppm i moderne brennkammer. Sovel, dvs. utslipps av SO_2 , er et problem ved forbrenning av kull, men ikke ved forbrenning av naturgass fordi den normalt ikke inneholder sovel.

8.7.2 Dampturbinprosessen

I dampturbinprosessen utnyttes varmen fra forbrenningsgassen (røkgassen) til å produsere arbeid. Dette gjøres ved å installere varmevekslere i eksoskanalen som genererer høytrykks vanndamp som ekspanderes i en eller flere dampturbiner. Her er noen typiske tall for et moderne anlegg (se også Figur 8.10):

- Eksosgassen fra gassturbinen ved ca. 645 °C kjøles ned til ca. 90-95 °C i skorsteinen. Lavere temperatur på eksosgassen kan gi utkondensering av vann med tilhørende materialproblemer. Videre kan det være vanskelig å få nyttig arbeid fra denne lavtemperaturvarmen.
- Varmen i eksosgassen brukes til å produsere damp fra vann. Oppvarmingen skjer ved at vann og vanndamp (kald side) varmeveksles i motstrøm med eksosgassen (varm side) som strømmer i eksoskanalen. Den største varmemengden overføres i fordamperen ved ca. 321 °C. Her fordamper vann og danner mettet vanndamp ved ca. 321 °C og 115 bar.
- I store moderne anlegg lages det høytrykksdamp ved 110-115 bar, mellomtrykksdamp ved 25-30 bar og lavtrykksdamp ved 4-5 bar. Høytrykksdampen og mellomtrykksdampen overheates til ca. 550 °C (mer overheting er gunstig for å ta ut arbeid) før turbinene.



Figur 8.10: Flytskjema for dampturbinprosess i et stort kraftverk. Varmen $+Q$ tilføres ved avkjøling av forbrenningsgassen, dvs. fra strøm 6 i Figur 8.9. Tallene er typiske verdier for en moderne prosess og vil variere.

Lavtrykksdampen tas direkte fra utløpet fra mellomtrykksturbinen (dvs. overhettes ikke) og er ved ca. 293 °C.

- Fra et termodynamisk synspunkt er det ønskelig å tilpasse trykknivåene og mengdene av damp slik at temperatordifferansen mellom varm og kald side er liten gjennom hele røykgasskanalen, men dette er noe vanskelig å få til siden det maksimale trykket er ca. 115 bar, og fordampningen må da skje ved 321 °C eller lavere.
- Arbeidet tas ut fra dampen i dampturbiner. For store anlegg ($> 100 \text{ MW}$) er virkningsgraden ca. 88.5% for høy- og mellomtrykksturbinene, og ca. 91% for lavtrykkssturbinen. For mindre anlegg (ca. 10 MW) er virkningsgradene ca. 5%-enheter lavere.
- Trykket ut av lavtrykkssturbinen er typisk 0.03 - 0.07 bar. Det ønskes lavest mulig trykk for å få ut maksimalt arbeid i turbinen, men det er begrenset av temperaturen på kjølevannet. Man har nemlig en kondensator etter turbinen der dampen kondenserer, og trykket vil være lik damptrykket av vann ved den aktuelle temperatur. For eksempel er damptrykket av vann ved 24 °C ca. 0.03 bar. Dampen som forlater lavtrykkssturbinen vil også inneholde noe vann (dråper), og en annen begrensning er vanninnholdet ikke må overstige 13-16% – ellers vil erosjon etc. ødelegge turbinen. Merk at kondensasjonsvarmen er “tapt” siden den foreligger ved lav temperatur, og derved ikke kan gi noe arbeid og også vanskelig kan utnyttes som varme til f.eks. boligoppvarming.
- Kjølevannet som brukes i den kondenserende lavtrykkssturbinen øker typisk sin temperatur fra 8 °C (inntak) til 17 °C (utslip) (norsk kjølevann).

Et moderne gasskraftverk er et komplisert anlegg, men det er likevel relativt “enkelt” i forhold til store kjemiske prosessanlegg. En ammoniakkfabrikk eller en metanolfabrikk har for eksempel – i tillegg til selve den kjemiske prosessen – også innebygget en dampturbinprosess som utnytter varmen i røykgassen fra fyringen av den såkalte dampreformeren.

I eksemplene under brukes enkle håndberegringer basert på antagelsen om ideell gass og konstant varmekapasitet til å foreta masse- og energibalanser for et gasskraftverk. Disse beregningene gir rimelig nøyaktighet og ikke minst meget god innsikt. For mer nøyaktige beregninger bør man bruke termodynamiske diagrammer eller datamaskinprogrammer – spesielt gjelder dette for dampturbinprosessen.

Eksempel 8.19 Gasskraftverk: Gassturbinprosess (se Figur 8.9). Anta at naturgass (strøm 1) er tilgjengelig som metan ved 20 bar og $10^\circ C$ og at luft (strøm 2) er tilgjengelig ved 1 bar og $10^\circ C$. Luften komprimeres til 20 bar (strøm 3) i en kompressor med (isentropisk) virkningsgrad 80%. Luft og naturgass blandes (strøm 4) og forbrennes. Forbrenningsgassen ved $1500^\circ C$ (strøm 5) ekspanderes ned til 1 bar (strøm 6) i en turbin med (isentropisk) virkningsgrad 85%.

- Anta at standard lavere forbrenningsvarme ($298 K$, 1 bar, $H_2O(g)$ produkt) for metan er -802 kJ/mol , se (4.34).
- For forbrenning av metan kan du kan anta at det maksimale teoretiske arbeidet som kan ut er $W_s^{\text{id}} = 50 \text{ MJ/kg}$; se Eksempel 8.8, side 183)
- Anta ideell gass og konstante varmekapasiteter C_p : 30 J/mol K (N_2 , O_2), 36 J/mol K (H_2O), 36 J/mol K (CH_4), 37 J/mol K (CO_2).
- Anta at luften er 21% O_2 og 79% N_2 .

Oppgave: (a) Hvilket blandingsforhold av luft og naturgass gir en forbrenningstemperatur for luft på $1500^\circ C$? Beregn sammensetningen av forbrenningsgassen.

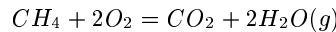
(b) Hva er temperaturen etter ekspansjonen i turbinen (strøm 6)?

(c) Hvor mye netto arbeid produseres (turbin minus kompressor) [J/kg metan] og hva er virkningsgraden W/W_s^{id} ?

Løsning. Basis: 1 mol luft og x mol naturgass (CH_4).

(a) **Komprimering av luft fra 1 til 20 bar.** Ideelt: $T'_3/T_2 = (20/1)^{8.31/30} = 2.29$, dvs. $T'_3 = 2.29 \cdot 283 \text{ K} = 649 \text{ K}$, og $W'_a = C_p(T'_3 - T_2) = 30 \cdot (649 - 283) = 10980 \text{ J}$. Virkelig: $W_a = W'_a/0.8 = 13725 \text{ J}$, dvs. $T_3 = T_2 + W_a/C_p = 283 + 13725/30 = 740.5 \text{ K}$.

Forbrenning skjer etter reaksjonen



og omsetningen antas fullstendig med hensyn til metan, dvs. reaksjonsomfanget er lik x [mol]. Fra energibalansen er $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = 0$ der $H_{\text{inn}} = H_1 + H_3$ og $H_{\text{ut}} = H_5$ der $T_5 = 1773 \text{ K}$ ($1500^\circ C$). Vi evaluerer $H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$ ved å betrakte følgende delprosesser:

1. Oppvarming av metan fra $T_1 = 283 \text{ K}$ til $T_5 = 1773 \text{ K}$: $\Delta_1 H = x \cdot 36(1773 - 283) = 53640 \text{ J}$.
2. Oppvarming av luft fra $T_2 = 740.5 \text{ K}$ til $T_5 = 1773 \text{ K}$: $\Delta_2 H = 30(1773 - 740.5) = 30975 \text{ J}$.
3. Reaksjon ved $T_4 = 1773 \text{ K}$. Siden C_p antas konstant er $\Delta_r C_p^\ominus = 37 + 2 \cdot 36 - 36 - 2 \cdot 30 = 13 \text{ J/mol K}$ og fra (B.48) blir reaksjonsvarmen $\Delta_r H^\ominus(T_5) = \Delta_r H^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T_5 - 298) = -802000 + 13 \cdot (1773 - 298) = -783000 \text{ J/mol}$. Vi får da: $\Delta_3 H = -783000x \text{ J}$.

Vi setter summen lik 0 og får $53640x + 30975 - 783000x = 0$ som gir $x = 30975/729360 = 0.0425 \text{ mol metan}$. Til å forbrenne dette forbrukes $2 \cdot 0.0425 = 0.0849 \text{ mol } O_2$, mens det i luften (1 mol) er 0.21 mol O_2 , dvs. forholdet mellom virkelig og støkometrisk mengde luft er $0.21/0.0849 = 2.47$. Den totale mengden i strøm 5 er da 1.0425 mol, og fraksjonen nitrogen er $0.79 \cdot 1 \text{ mol}/1.0425 \text{ mol} = 0.7578$ og tilsvarende for de andre komponentene. Sammensetningen av forbrenningsgassen (strøm 5) blir:

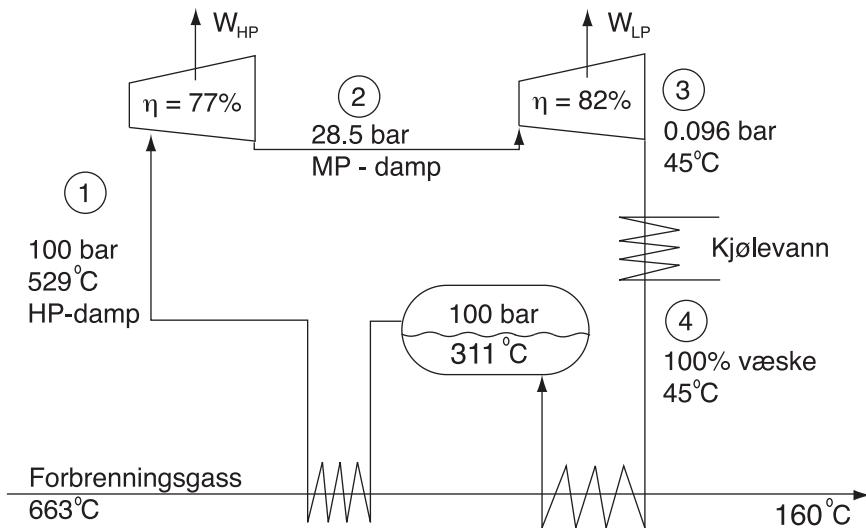
$$75.78\% N_2, \quad 12.00\% O_2, \quad 4.07\% CO_2, \quad 8.15\% H_2O$$

(b) **Ekspansjon i turbinen fra 20 bar til 1 bar.** Midlere varmekapasitet i strøm 5 er $C_p = \sum_i x_i C_{pi} = 30.7 \text{ J/mol K}$. Ideelt fås da: $T'_6/T_5 = (1/20)^{8.31/30} = 0.444$, dvs. $T'_6 = 0.444 \cdot 1773 = 788 \text{ K}$. Ideelt arbeid som tas ut: $W'_b = |1.0425 \cdot 30.7(788 - 1773)| = 31525 \text{ J/mol luft}$. Virkelig arbeid som tas ut: $W_b = 0.85 W'_b = 26796 \text{ J/mol luft}$, dvs. temperaturen ut av turbinen er $T_6 = 1773 - 26796/(1.0425 \cdot 30.7) = 936 \text{ K}$ ($663^\circ C$).

(c) **Netto arbeid.** Vi ser at arbeidet som tas ut i turbinen (26796 J/mol luft) er omtrent det dobbelte av arbeidet som må tilføres for å komprimere luften (13725 J/mol luft), og vi finner at netto utført arbeid er: $W_{\text{gassturbin}} = W_b - W_a = 26796 - 13735 = 13061 \text{ J/mol luft}$. På metanbasis blir dette $W_{\text{gassturbin}} = 13061/0.0425 = 307500 \text{ J/mol metan}$, dvs. med metanmolvekt 16 g/mol er netto utført akselarbeid lik

$$W_{\text{gassturbin}} = 19200 \text{ kJ/kg metan}$$

og vi finner at den termodynamiske virkningsgraden i gassturbinprosessen alene er $W_{\text{gassturbin}}/W_s^{\text{id}} = 19200/50000 = 0.384$ (38.4%).



Figur 8.11: Flytskjema for dampturbinprosessen i Eksempel 8.20.

Eksempel 8.20 Dampturbinprosess. Betrakt en relativt enkel (eldre) dampturbinprosess som vist i Figur 8.11 der det lages overhetet høytrykksdamp ved 100 bar og 529°C ved å varmeveksle med forbrenningsgass. Denne høytrykksdampen (strøm 1) ekspanderes adiabatisk til 28.5 bar mellomtrykksdamp (strøm 2) i en høytrykksturbin med 77% (isentropisk) virkningsgrad, og ekspanderes videre (uten mellomoverhetning) til 0.096 bar damp (strøm 3) i en lavtrykksturbin med 82% (isentropisk) virkningsgrad. (Dvs. det er ikke noe lavtrykksdamp i denne prosessen). I begge turbinene tas det ut arbeid som f.eks. kan brukes til å generere elektrisk kraft.

Data: Ved 45°C er metningstrykket (damptrykket) av vann lik 0.096 bar. Anta at fordampningsvarmen for vann er 2400 kJ/kg ved 45°C . For å forenkle beregningene antas det vanndampen er ideell gass med konstant varmekapasitet $2 \text{ kJ/kg} = 36 \text{ J/mol}$.

(a) Anta at den varme forbrenningsgassen, som kommer fra forbrenningen av metan i gassturbinen i Eksempel 8.19, avkjøles fra 663°C til 160°C . Hvor mye høytrykksdamp produseres [kg/kg metan]?

Velg 1 kg damp som basis i de videre beregningene.

(b) Hvor mye arbeid tas ut i høytrykksturbinen?

(c) Hvilken temperatur har mellomtrykksdampen?

(d) Hvor mye arbeid tas ut i lavtrykksturbinen?

(e) Hvis du har regnet riktig vil du nå finne ut at dampen ut av LP-turbinen (strøm 3) har en temperatur som ligger under metningstemperaturen på 45°C ved 0.096 bar. I praksis vil væske (vann) utkondenseres. Hvor mye vann vil dannes (fuktighetsinnholdet bør ikke overstige 10% fordi lavtrykksturbinen ellers kan bli ødelagt)?

(f) Hvor mye arbeid tas det ut i de to dampturbinene [J/kg damp]? Beregn også pumpearbeidet for å pumpe væsken ved 0.096 bar til 100 bar (pumpen er ikke innegnet på figuren).

(g) Beregn energivirkningsgraden (8.12) for dampturbinprosessen alene og sammenlign med den teoretiske energivirkningsgraden (Carnotvirkningsgraden) når som nevnt "varmerveservoaret" er forbrenningsgass i temperaturområdet 663°C til 160°C og det antas at kjøling er tilgjengelig ved 10°C .

(h) Beregn også det totale arbeidet [J/kg metan] inkludert det som ble tatt ut i gassturbinen i Eksempel 8.19. Hva er den totale termodynamiske virkningsgraden?

(i) Plott til slutt avkjølingskurven for forbrenningsgassen og oppvarmingskurven for dampen i en figur med entalpi på x-aksen og temperatur på y-aksen. Dette viser temperaturforløpet hvis vi bygde én stor varmeverksler. Finn fra plottet den minste temperaturforskjellen ("pinch-punktet") internt i varmeverksleren. (Hvis kurvene krysser hverandre (crossover) har vi negativ temperaturforskjell og prosessen er umulig.)

Løsning. (a) **Mengde damp.** Vi velger her 1 kg ($= 1/(16 \cdot 10^{-3}) = 62.5 \text{ mol}$) metanføde som basis. Vi fant i Eksempel 8.19 at 0.0425 mol metan og 1 mol luft ga 1.0425 mol forbrenningsgass, dvs. 1 kg metan gir $\frac{62.5}{0.0425} \cdot 1.0425 \text{ mol} = 1533 \text{ mol forbrenningsgass}$. Varmekapasiteten av forbrenningsgassen er $C_p = 30.7 \text{ J/mol K}$. Varmemengde avgitt når 1533 mol forbrenningsgass avkjøles fra 663°C til 160°C er

$$Q_{\text{dampturbin}} = nC_p(T_{H1} - T_{H2}) = 1533 \text{ mol} \cdot 30.7 \text{ J/mol K} \cdot (663 - 160) \text{ K} = 23672 \text{ kJ}$$

Denne varmemengde skal brukes til å ta vann (væske) ved 45°C (strøm 4) til overhetet vanndamp ved 529°C (strøm 1). Dette kan deles i 2 delprosesser:

1. Fordampe vann ved 45°C : $\Delta_{\text{vap}}H = 2400 \text{ kJ/kg}$.
2. Varme vanndamp fra 45°C til 529°C : $C_p(T_1 - T_4) = 2 \text{ kJ/kg K} \cdot (529 - 45) \text{ K} = 968 \text{ kJ/kg}$.

Total varmemengde for å lage damp for dampturbinene er da

$$Q_{\text{dampturbin}} = m \text{ [kg damp]} \cdot \underbrace{(2400 + 968)}_{3368} \text{ kJ/kg damp}$$

der m er dampmengden som blir

$$m = \frac{Q_{\text{dampturbin}}}{3368} = \frac{23672 \text{ kJ/kg metan}}{3368 \text{ kJ/kg damp}} = 7.03 \frac{\text{kg damp}}{\text{kg metan}}$$

(b) **HP-turbin.** Vi velger 1 kg damp som basis i det følgende. Ideell (reversibel) adiabatisk ekspansjon i høytrykksturbinen:

$$\frac{T'_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_p} = \left(\frac{28.5}{100} \right)^{8.31/36} = 0.748$$

dvs. $T'_2 = 802 \cdot 0.748 = 600 \text{ K}$. Ideelt arbeid: $W'_{HP} = |C_p(T'_2 - T_1)| = |2 \cdot (600 - 802)| = 404 \text{ kJ/kg}$. Virkelig arbeid: $W_{HP} = W'_{HP} \cdot 0.77 = 311.1 \text{ kJ/kg}$.

(c) **MP-damp.** Virkelig temperatur mellomtrykksdamp: $W_{HP} = |C_p(T_2 - T_1)|$ gir $T_2 = 646.5 \text{ K}$ (373°C)

(d) **LP-turbin.** Ideell (reversibel) adiabatisk ekspansjon i lavtrykksturbinen:

$$\frac{T'_3}{T_2} = \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{R/C_p} = \left(\frac{0.096}{28.5} \right)^{8.31/36} = 0.268$$

dvs. $T'_3 = 646.5 - 0.268 = 173.2$ K. Ideelt arbeid: $W'_{LP} = C_p(T_2 - T'_3) = 2 \cdot (646.5 - 173.2) = 946.6$ kJ/kg. Virkelig arbeid: $W_{LP} = W'_{LP} \cdot 0.82 = 776.2$ kJ/kg.

(e) **Damp ut av LP-turbin.** "Virkelig" temperatur lavtrykksdamp (strøm 3): $T_3 = T_2 - W_{LP}/C_p = 646.5 - 776.2/2 = 258.4$ K (-15 °C). Men ved 0.0996 bar vil det ved 45 °C utkondenserer væske så i praksis vil strøm 3 være en blanding av mettet damp og væske ved 45 °C.

Fra en energibalanse fås væskefraksjonen (gassens underkjøling ved -15 °C i forhold til 45 °C tilsvarer følgende mengde kondensert):

$$\frac{2 \cdot 60 \text{ kJ/kg damp}}{2400 \text{ kJ/kg utkondensert}} = 0.050 \text{ kg kondensert/kg damp}$$

dvs. det er ca. 5% vann (l) (mer nøyaktige beregninger med damptabeller eller entalpidiagram (se side 376) gir noe svar, og et vanninnhold på ca. 10%).

(f) **Arbeid i dampturbinene.** Arbeidet som tas ut i de to dampturbinene er

$$W_{\text{dampturbin}} = W_{HP} + W_{LP} = (311.1 + 776.2) \text{ kJ/kg damp} = 1087 \frac{\text{kJ}}{\text{kg damp}}$$

Pumparbeidet er fra (6.14) for 1 kg gitt ved

$$W_{\text{pumpe}}^{\text{rev}} = \frac{p_2 - p_1}{\rho} = \frac{(100 - 0.096) \cdot 10^5 \text{ N/m}^2}{1000 \text{ kg/m}^3} \approx 10 \text{ kJ/kg damp}$$

Dette er mindre enn 1% av arbeidet fra dampturbinene og kan derfor neglisjeres.

(g) **Energivirkningsgrad for dampturbinprosessen alene.** Varmen som tilføres er som funnet i delspørsmål (a) lik $Q_H = Q_{\text{dampturbin}} = 3368$ kJ/kg damp. Energivirkningsgraden (8.12) i dampturbinprosessen alene er da

$$\frac{W_{\text{dampturbin}}}{Q_{\text{dampturbin}}} = \frac{1087}{3368} = 0.323 \quad (32.3\%)$$

Selv med 100% virkningsgrad i dampturbinene ville "energvirkningsgraden" kun bli $(404 + 877.6)/3368 = 0.38$. Dette skyldes hovedsaklig at det meste av kondensasjonsvarmen ikke kan tas ut som arbeid.

La oss sammenligne energivirkningsgraden på 32.3% med den teoretiske (maksimale) verdien som er gitt ved Carnotvirkningsgraden. Vi antar at varmekapasiteten på forbrenningsgassen antas konstant og vi får da fra (8.6) i Eksempel 8.2 at vi skal bruke den logaritmisk midlere verdien for T_H ved beregning av Carnotvirkningsgraden. Vi har $T_{H1} = 936$ K (663 °C), $T_{H2} = 433$ K (160 °C) og $T_C = 283$ K (10 °C). Vi får $T_H = (936 - 433)/\ln(936/433) = 652.5$ K og Carnotvirkningsgraden er $1 - T_C/T_H = 1 - 283/652.5 = 0.566$ (56.6%). I forhold til denne maksimale verdien er da den termodynamiske virkningsgraden i dampturbinprosessen $0.323/0.566 = 0.57$ (57%). Dette viser at det er potensielle forbedringer i dampturbinprosessen.

(h) **Totalt arbeid og termodynamisk virkningsgrad i hele prosessen (gassturbin og dampturbiner).** Vi velger her igjen 1 kg metanføde som basis. Fra delspørsmål (a) er dampmengden 7.03 kg damp/kg metan, så dette tilsvarer

$$W_{\text{dampturbin}} = 1087 \frac{\text{kJ}}{\text{kg damp}} \cdot 7.03 \frac{\text{kg damp}}{\text{kg metan}} = 7640 \frac{\text{kJ}}{\text{kg metan}}$$

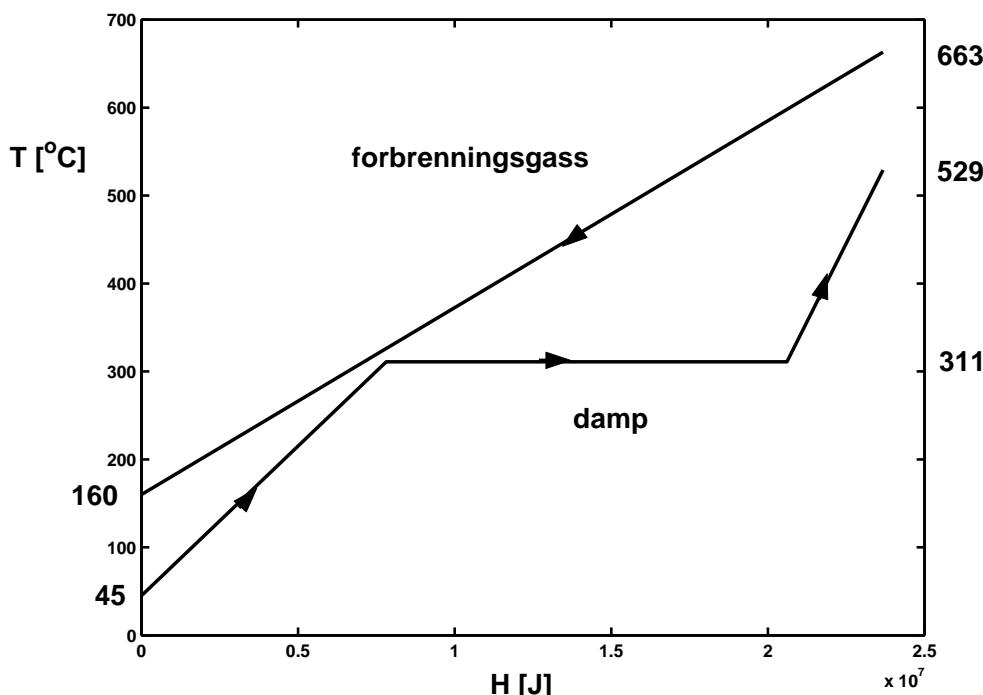
Til sammenligning fant vi i Eksempel 8.19 at netto arbeid i gassturbinen er $W_{\text{gassturbin}} = 19200$ kJ/kg metan. Totalt arbeid fra gassturbinen og dampturbinene er da for dette konkrete eksemplet

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{gassturbin}} + W_{\text{dampturbin}} = 26840 \frac{\text{kJ}}{\text{kg metan}}$$

dvs. total virkningsgrad for prosessen er

$$\frac{W_{\text{tot}}}{W_s^{\text{id}}} = \frac{26840}{50000} = 0.537 \quad (53.7\%)$$

Med en forbedret dampeturbinprosess, der vi tar ut mer energi ved å kjøle forbrenningsgassen lenger ned (vi får den ikke så mye lenger ned i vår prosess pga. "temperaturcrossover"), og utnytter energien bedre ved å ha varmere HP-damp, overhete MP-dampen og kondensere ved lavere temperatur (se Figur 8.10), kan den totale virkningsgraden økes en del (prøv selv!).



Figur 8.12: Oppvarmings- og avkjølingskurver for dampeturbinprosessen i Eksempel 8.20.

(i) **Sjekk av temperaturcrossover.** Vi velger også her 1 kg metanføde som basis. Som vist i Figur 8.12 er avkjølingskurven for forbrenningsgassen en rett fallende linje med stigning lik det inverse av varmekapasiteten, som er

$$C_{p,h} = m_h c_{p,h} = 1533 \text{ mol} \cdot 30.7 \frac{J}{mol \cdot K} = 47063 \text{ J/K}$$

Oppvarmingskurven består av tre deler:

1. Stigende rett linje for oppvarming av væsken ($C_{p,c}(l) = m_c c_p(l) = 7.03 \text{ kg} \cdot 4180 \text{ J/kg K} = 29385 \text{ J/K}$).
2. Rett flat linje: Fordampning ved 100 bar og 311°C .
3. Stigende rett linje for overoppheting av dampen ($C_{p,c}(g) = m_c c_p(g) = 7.03 \cdot 2000 = 14060 \text{ J/K}$).

Temperaturforskjellen mellom varm og kald side er minst ("pinch") der den "kalde" væsken når opp til 311°C . Gasstemperaturen her er $160 + 29385 \cdot (311 - 45) / 47063 = 326.1^\circ\text{C}$, dvs. temperaturforskjellen er 15.1°C . Dette er ganske lite men likevel akseptabelt.

Matlab-program for å generere Figur 8.12 er gitt her:

```

% Vi beregner her avkjølings- og oppvarmingskurver.
% Vi ønsker å sjekke at vi ikke har temperatur-crossover.
% Basis 1 kg metan, dvs. 1533 mol forbrenningsgass (hot)
% Antar konstante varmekapasiteter:
Cph = 1533*30.7; cpcl = 4180; cpcg = 2000;
% Temperaturer:
thinn=663; thut = 160; tcinn=45; tdamp=311; tcut=529;
% Fordampningsvarme hvap ved tdamp:
href = 2400e3; tref=45; hvap = href - (cpcl-cpcg)*(tdamp-tref);
% Total varme pr. kg kald side = varme vann til tdamp
% + fordampe + varme damp til tcut:
hc= cpcl*(tdamp-tcinn) + hvap + cpcg*(tcut-tdamp);
% Total varme overført varme side:
Htot = Cph*(thinn-thut);
% Massestrøm kald side fra energibalanse:
mc = Htot/hc;
% Oppvarmings og avkjølingskurver:
H(1) = 0; Tc(1) = tcinn; Th(1) = thut;
H(2) = mc*cpcl*(tdamp-tcinn); Tc(2) = tdamp; Th(2) = thut + H(2)/Cph;
H(3) = H(2) + mc*hvap; Tc(3) = tdamp; Th(3) = thut + H(3)/Cph;
H(4) = Htot; Tc(4) = tcut; Th(4) = thut + H(4)/Cph;
plot(H,Tc,H,Th)

```

Oppsummering. Tallene over er litt vanskelig å sammenligne fordi vi har brukt ulik basis i deloppgavene, så vi har oppsummert alt for en basisføde på **1 kg metan** i Tabell 8.20.

Naturgassføde (metan)	1.00	kg	=	62.5	mol
Luftføde	41.68	kg	=	1471.7	mol
Trykk gassturbin	20	bar			
Temp. inn gassturbin	1500	°C			
Temp. ut gassturbin	663	°C			
Temp. ut forbrenningsgass	160	°C			
Temp. ut LP dampturbin	45	°C			
Kompresjon luft ($\eta = 80\%$)	-20.20	MJ			
Gassturbin ($\eta = 85\%$)	39.40	MJ			
Netto gassturbin	19.20	MJ			
Dampturbin HP ($\eta = 77\%$)	2.19	MJ			
Dampturbin LP ($\eta = 82\%$)	5.53	MJ			
Sum dampturbiner	7.64	MJ			
Netto arbeid ut	26.84	MJ			
Virkningsgrad: 26.84/50.00 =	0.537				

Tabell 8.1: Oppsummering av gasskraftverket vårt (Eksempel 8.19 og Eksempel 8.20)

Kommentar. Vi har over antatt at metan foreligger ved 20 bar, men for en termodynamisk analyse er det mer riktig å anta 1 bar. Det reversible arbeidet for isoterm kompresjon av 1 kg metan fra 1 bar til 20 bar ved 10 °C er $W_s' = nRT_0 \ln(p_2/p_1) = 62.5 \cdot 8.31 \cdot 283 \cdot \ln 20 = 0.44$ MJ. Den korrigerte termodynamiske virkningsgraden når dette arbeidet trekkes fra blir ca. 53%:

$$\eta = \frac{26.84 - 0.44}{50.00} = 0.528$$

Øving 8.6 Et tilsvarende eksempel basert på ideell gass, men med en del bedre virkningsgrader for turbinene (90%) og en mer komplisert dampeturbinprosess med 3 trykknivåer og kjøling ned til 24 °C er gitt som øvingsoppgave i faget Prosessteknikk ved NTNU (se bokas hjemmeside). Her oppnås en termodynamisk virkningsgrad for prosessen på ca. 62%. Denne kan økes ytterligere ved å øke trykket inn på gassturbinen. For eksempel gir beregninger med programsystemet Hysys (der det ikke antas ideell gass) og trykk 30 bar en termodynamisk virkningsgrad på over 64%.

I oppgaven over brukte vi naturgassen til å lage kraft, og for å ta ut maksimalt arbeid i gassturbinen ønsker vi da høyest mulig temperatur (1500 °C i eksemplet over) og et høyt trykk (20 bar i eksemplet over). Dersom gassen kun skal brukes til å ta ut varme, f.eks. ved boligoppvarming med gassbrenner, er det ikke nødvendig med høy temperatur og trykket er vanligvis 1 bar. Ved forbrenning av naturgass i en varmeovn vil man kunne oppnå en energivirkningsgrad til boligoppvarming opp mot 100%, men den termodynamiske virkningsgraden for en slik direkte forbrenning er langt lavere – typisk ned mot 10% (se Eksempel 8.7 side 181). Dette skyldes at man teoretisk kunne (i) omdanne den kjemiske energien til elektrisk energi (f.eks. i en forbrenningsmotor, et gasskraftverk eller i en brenselcelle), og så (ii) bruke elektrisiteten til å drive en varmepumpe som “pumpet” varme fra uteduft og inn i huset. Med dette vil man kunne oppnå en energivirkningsgrad på langt over 100%.

8.8 Oppsummering

Varmekraftmaskin. Det er mulig å ta ut arbeid fra varme, men termodynamikkens 2. hovedats sier at dette ikke kan skje uten at noe av varmen tas ut som kjøling. For en varmekraftmaskin som tar varmemengden Q_H ved temperaturen T_H og har kjøling ved temperatur T_C er den maksimale fraksjonen vi kan ta ut i arbeid gitt ved Carnotvirkningsgraden

$$\left(\frac{|W|}{|Q_H|} \right)^{\text{rev}} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

For en varmekraftmaskin er det derved best at temperaturdifferansen $T_H - T_C$ er så stor som mulig. Den termodynamiske virkningsgraden η er for en varmekraftmaskin lik forholdet mellom den virkelige verdien av W/Q_H og Carnotvirkningsgraden.

Varmepumpe/kjølemaskin. Det er mulig å overføre varme fra lav til høy temperatur, men termodynamikkens 2. lov sier at dette ikke kan skje uten at vi tilfører arbeid. For en varmepumpe som tar varme ved temperaturen T_C og avgir varmemengden Q_H ved temperaturen T_H , er den maksimale varmefaktoren lik

$$\left(\frac{|Q_H|}{|W|} \right)^{\text{rev}} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

Dette er det inverse av $|W|/|Q_H|$ for en varmekraftmaskin, dvs. den maksimale kjølefaktoren er det inverse av Carnotvirkningsgraden. For en kjølemaskin er fokuset på kjølingen og det er mer interessant å se på den maksimale kjølefaktoren som er lik

$$\left(\frac{|Q_C|}{|W|} \right)^{\text{rev}} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

For en varmepumpe eller kjølemaskin er det derved gunstig at temperaturdifferansen $T_H - T_C$ er så liten som mulig.

Mer generelt er det ideelle arbeidet for en kontinuerlig prosess som opererer med omgivelser med konstant temperatur T_0 lik

$$W_s^{\text{id}} = \Delta H - T_0 \Delta S$$

Vi kan innføre tilstandsfunksjonen eksergi definert ved

$$B = H - T_0 S$$

og vi har da for en prosess som opererer mellom to tilstander (inn og ut) at $W_s^{\text{id}} = \Delta B$. Det tapte arbeidet kan finnes ved å sammenligne W_s^{id} med det virkelige arbeidet, og vi har

$$W_{\text{lost}} = W_s - W_s^{\text{id}} = T_0 \Delta S_{\text{total}}$$

Kapittel 9

Mekanisk energibalanse

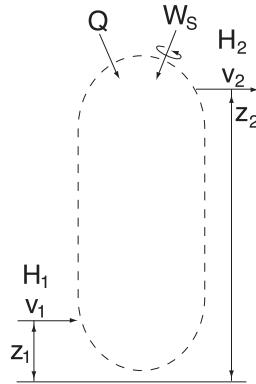
Den mekaniske energibalansen (Bernoullis ligning) brukes når vi skal beregne trykkendringer for strømmende systemer¹. Vi utleder her Bernoullis ligning fra makroskopiske energibetraktninger, men den kan alternativt som vist i fluidmekanikken utledes fra Newtons 2. lov.

9.1 Den “vanlige” energibalansen

Vi betrakter en prosess med én innstrøm og én utstrøm, se Figur 9.1. Energibalansen for en stasjonær kontinuerlig prosess mellom tilstandene 1 (innstrøm) og 2 (utstrøm) kan som vist i (4.39) skrives

$$H_2 + m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 = H_1 + m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + Q + W_s \quad [J; J/s] \quad (9.1)$$

der vi har inkludert kinetisk og potensiell energi.



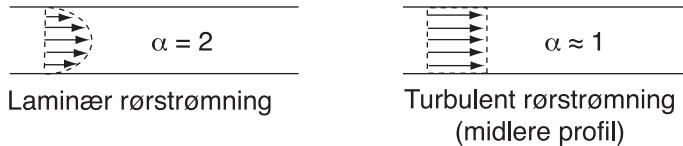
Figur 9.1: Stasjonær energibalanse for strømning fra punkt 1 til punkt 2

Hastighetene v_1 og v_2 er middelhastigheter definert ved

$$v_i \text{ [m/s]} = \frac{\dot{V}_i}{A_i} = \frac{\dot{m}_i}{\rho_i A_i} \quad (9.2)$$

¹ De fleste empiriske figurer og data i dette kapitlet er hentet fra A. Lydersen, *Kjemiteknikk*, Tapir, 1972.

der \dot{V}_i [m^3/s] er volumstrømmen og A_i [m^2] er tverrsnittet (f.eks. tverrsnittet av et rør). Faktoren α i (9.1) korrigerer for at hastigheten ikke er lik over hele tverrsnittet, dvs. den korrigerer for at middelet av kinetisk energi ikke nødvendigvis er lik $m\frac{v^2}{2}$ der v er middelhastigheten definert i (9.2). For turbulent strømning (det mest vanlige) er hastighetsprofilen flatt og $\alpha \approx 1$, mens for laminær strømning i rør er $\alpha = 2$, se Figur 9.2 (dette behandles i mer detalj i fluidmekanikken).



Figur 9.2: Hastighetsprofiler for rørstrømning

9.2 Mekanisk energi

Med "mekanisk energi" tenker vi på de energiformene som har å gjøre med bevegelse, og som vi kjenner blant annet fra Newtons lover i fysikken. Det som er spesielt med de mekaniske energiformene er at de direkte kan omsettes til arbeid, og at man kan gå imellom de ulike mekaniske energiformene ved reversible prosesser. Men vi har tidligere funnet at endringer i mekanisk energiformer som kinetisk energi og potensiell energi vanligvis drukner i forhold til endringer i indre (termisk) energi. I den mekaniske energibalansen holder vi derfor indre energi utenfor og fokuserer på de mekaniske energiformene og omvandlingen mellom disse. Kort versjonen av det vi skal se på i dette kapitlet er: Summen av de mekaniske energiformer bevares dersom vi har en reversibel prosess uten friksjon.

Kommentar: Man kan kanskje lure på når man skal bruke den "vanlige" energibalansen (9.1) med kinetisk og potensiell energi inkludert, og når man skal bruke den mekaniske energibalansen (9.5) (som vi skal utlede). Svaret er som oftest:

- Den "vanlige" energibalansen brukes når man er interessert i temperaturendringer.
- Den mekaniske energibalansen brukes når man er interessert i trykk- og/eller hastighetsendringer.

9.3 Reversibelt akselarbeid og friksjon

Den mekaniske energibalansen kan utledes ved å starte fra Newtons 2. lov. Vi velger imidlertid en annen måte: Vi utleder først et uttrykk for det reversibele akselarbeidet, innfører så begrepet friksjon, kombinerer alt dette med den "vanlige" energibalansen og ender opp med den mekaniske energibalansen. La oss først utlede uttrykket for det reversibele akselarbeidet og friksjonen.

La oss betrakte en stasjonær kontinuerlig prosess der innstrømmen har entalpi H_1 , temperatur T_1 , trykk p_1 , hastighet v_1 og høyde z_1 , mens utstrømmen har entalpi H_2 , temperatur T_2 , trykk p_2 , hastighet v_2 , høyde z_2 . Hva er det maksimale akselarbeidet W_s som kan tas ut? Eller ekvivalent: Hva er det minimale akselarbeidet W_s som må tilføres? For å finne dette må vi se på en reversibel prosess (uten friksjonstap).

Vi har allerede i (6.4) utledet at dersom vi neglisjerer kinetisk og potensiell energi så er

det maksimale utnyttbare akselarbeidet gitt som

$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp = m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} \quad [J]$$

hvor vi har innført tettheten $\rho = m/V$ [kg/m³]. Men i tillegg lar også kinetisk energi og potensiell energi seg overføre til akselarbeid (og omvendt), dvs. vi har følgende generalisering

$$W_s^{\text{rev}} = m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + m \left(\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} - \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} \right) + mg(z_2 - z_1) \quad [J] \quad (9.3)$$

der v er middelhastigheten definert i (9.2).

Det virkelige tilførte arbeidet er større enn det som er gitt i (9.3). Vi skriver

$$W_s = W_s^{\text{rev}} + \Phi \quad [J] \quad (9.4)$$

der $\Phi > 0$ er friksjonstapet eller det tapte arbeidet. *Friksjonstapet Φ uttrykker hvor mye mekanisk energi som er omdannet til (unyttig) termisk energi (friksjonsvarme).* Φ er positiv ($\Phi > 0$) for alle virkelige prosesser. På tross av iherdige forsøk er det ingen som har greid å lage en evighetsmaskin (*perpetuum mobile*) med $\Phi \leq 0$ og det er da også umulig ifølge termodynamikkens 2. lov. For en (tenkt) reversibel prosess er $\Phi = 0$.

9.4 Den mekaniske energibalansen

Innføring av (9.3) i (9.4) gir den “mekaniske energibalansen” for en stasjonær kontinuerlig prosess

$$m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 + m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \Phi = m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + W_s \quad [J; J/s] \quad (9.5)$$

I den “mekaniske energien” inngår kinetisk energi ($m\frac{v^2}{2}$), potensiell energi (mgz) og den “potensielle trykkenergien” ($m \int \frac{dp}{\rho}$) som strømmen har til å utføre arbeid ved ekspansjon. Merk at mekanisk energi *ikke* er en konservert størrelse og friksjonsleddet Φ uttrykker nettopp det uunngåelige tapet av mekanisk energi som vi har i enhver virkelig prosess.

På massebasis kan den mekaniske energibalansen skrives

$$\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + gz_2 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \frac{\Delta p_f}{\rho} = \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + gz_1 + \frac{W_s}{m} \quad [J/kg] \quad (9.6)$$

der vi har brukt den vanlige konvensjonen med å skrive Φ/m som

$$\frac{\Phi}{m} = \frac{\Delta p_f}{\rho}$$

der Δp_f har enheten [N/m²] og kalles friksjonstrykkfallet. Arbeidet W_s er vanligvis gitt i [J/s] og m er da i [kg/s].

Merk at hastighetene v_1 og v_2 i tillegg må tilfredsstille massebalansen $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$ (se også (4.40)), dvs.

$$\dot{m}_1 = \rho_1 v_1 A_1 = \rho_2 v_2 A_2 = \dot{m}_2 \quad [kg/s] \quad (9.7)$$

der A_i [m²] er tverrsnittsarealet, f.eks. av røret. Denne spesielle formen av massebalansen kalles **kontinuitetsligningen**. For et inkompressibelt fluid (de fleste væsker) er ρ konstant og kontinuitetsligningen blir

$$v_1 A_1 = v_2 A_2 \quad [m^3/s] \quad (9.8)$$

og vi ser at hastigheten er entydig bestemt av tverrsnittet.

9.4.1 Bernoulli-ligningen for inkompresibbel strømning

For et **inkompresibelt fluid** (de fleste væsker) er ρ konstant (og for gasser med lite trykkfall kan ρ antas tilnærmet konstant) og vi kan skrive

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} = \frac{p_1 - p_2}{\rho}$$

Den mekaniske energibalansen (9.6) kan da skrives på følgende form som kalles den **generaliserte Bernoulli-ligningen**:

$$\frac{p_2}{\rho} + gz_2 + \alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + \frac{\Delta p_f}{\rho} = \frac{p_1}{\rho} + gz_1 + \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + \frac{W_s}{m} \quad [J/kg] \quad (9.9)$$

eller ekvivalent på trykkform

$$\underbrace{p_2 + \rho g z_2 + \rho \alpha_2 \frac{v_2^2}{2}}_{\text{ut}} + \underbrace{\Delta p_f}_{\text{friksjonstap}} = \underbrace{p_1 + \rho g z_1 + \rho \alpha_1 \frac{v_1^2}{2}}_{\text{inn}} + \underbrace{\Delta p_{\text{loft}}}_{\text{tilført}} \quad \left[\frac{J}{m^3} = \frac{N}{m^2} \right] \quad (9.10)$$

der $\Delta p_{\text{loft}} = W_s \rho / m$ er eventuell trykkøkning fra mekanisk arbeid med pumpe, vifte eller kompressor. Her kalles $(p + \rho g z)$ ofte det "statiske trykket" (uten strømning) og $\rho a v^2 / 2$ det "dynamisk trykket" (pga. strømningen). Ifølge Bernoullis ligning er da endringen i det "totale trykket" (statisk pluss dynamisk) lik løftetrykket minus friksjonstrykkfallet.

Hvis man videre: (1) neglisjerer friksjon ($\Delta p_f = 0$), (2) antar at $\alpha = 1$ (dvs. midling av hastigheten er unødvendig), og (3) antar intet mekanisk arbeid ($W_s = 0$), utledes fra (9.10) den "oppriinnelige" **Bernoulli-ligningen**:

$$p + \rho g z + \rho \frac{v^2}{2} = \text{konstant} \quad [N/m^2] \quad (9.11)$$

som sier at det "totale trykket" (statisk pluss dynamisk) er konstant for friksjonsfri strømning uten mekanisk arbeid. Denne ligningen kan alternativt utledes fra Newtons 2. lov (se fluidmekanikken) og ble presentert av Daniel Bernoulli i 1738 mer enn hundre år før termodynamikkens 1. lov (energibalansen).

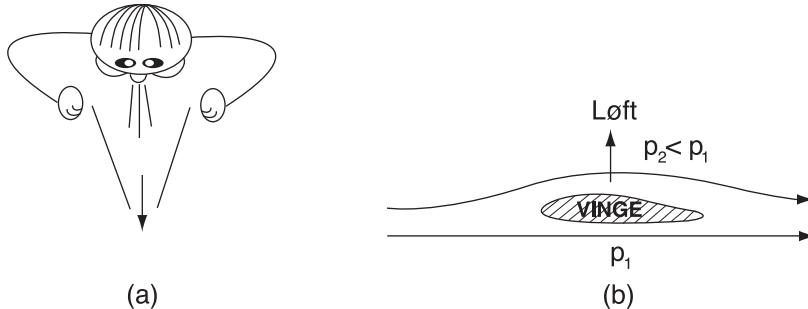
En viktig implikasjon av (9.10) og (9.11) er at trykket synker når hastigheten øker, f.eks. i en innsnevring. Et enkelt eksperiment for å illustrere denne effekten er å holde to papirark slik at de henger ned ved siden av hverandre. Når vi blåser luft mellom dem fra oversiden, vil arkene dras mot hverandre pga. det lavere trykket som dannes av strømningen, se Figur 9.3(a).

Et annet praktisk eksempel er "løftet" som genereres av vingene til et fly. Her er vingene utformet slik at luften må gå lenger vei for å passere over vingen enn under vingen. Derved blir hastigheten over vingen større, og ifølge Bernoullis ligning (9.11) blir trykket her lavere, dvs. det dannes et undertrykk som løfter flyet (se Figur 9.3(b)).

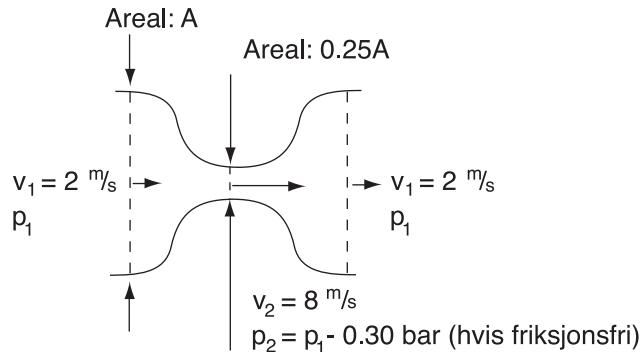
Eksempel 9.1 Trykk i innsnevring. Vann strømmer i et rør med hastighet 2 m/s. Røret innsnevres (midlertidig) i en dyse der tverrsnittet er 25%. Beregn hvor mye lavere trykket er i innsnevringen når friksjonstap neglisjeres.

Vi antar turbulent strømning slik at $\alpha = 1$. Videre kan endringer i potensiell energi neglisjeres og Bernoulli-ligningen (9.11) gir for friksjonsfri strømning

$$p_1 + \rho \frac{v_1^2}{2} = p_2 + \rho \frac{v_2^2}{2} \quad (9.12)$$



Figur 9.3: Praktiske konsekvenser av at trykket synker når hastigheten øker: (a) To ark trekkes mot hverandre når man blåser imellom dem. (b) Et fly kan fly.



Figur 9.4: Trykkfall i innsnevring

Fra massebalansen (9.8) er

$$v_2 = v_1 \frac{A_1}{A_2} = 2 \text{ m/s} \frac{1}{0.25} = 8 \text{ m/s}$$

og vi får fra (9.12)

$$p_2 - p_1 = \rho \left(\frac{v_1^2}{2} - \frac{v_2^2}{2} \right) = 1000 \left(\frac{2^2}{2} - \frac{8^2}{2} \right) = -30000 \text{ N/m}^2 = -0.30 \text{ bar}$$

Merk: I måledyser og måleblender utnyttes denne effekten ved at man måler trykkfallet i innsnevringen og bruker dette som en indirekte måling av strømningshastighet.

Kommentarer Bernoulli.

1. Antagelsen $\alpha = 1$ som ble benyttet for å utlede (9.11) gjelder for turbulent rørstrømning. Men antagelsen $\alpha = 1$ gjelder også for andre strømningsregimer hvis man tenker seg å følge en "strømlinje" (slipp en mikroskopisk partikkel og følg dennes bevegelse), siden hastigheten langs en strømlinje er en "punktvariabel" og midling er da en unødvendig. Dette var Bernoullis opprinnelige betraktningssmåte.

2. Bernoulli-ligningen kan skrives på "høydeform" ved å innføre "trykkhøyden" $p/(\rho g)$, "hastighetshøyden" $v^2/2g$, "løftekøyden" W_s/mg og friksjonshøyden $\Delta p_f/(\rho g)$. Den "totale høyden" er summen av høyden z , "hastighetshøyden" og "trykkhøyden", og ifølge Bernoullis ligning er da endringen i den "totale høyden" lik "løftekøyden" minus "friksjonshøyden".

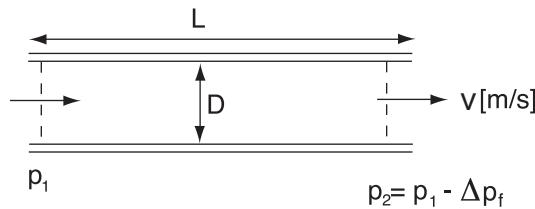
3. Bernoullis ligning, (9.10) og (9.11), er utledet for inkompresibel strømning (konstant tetthet). For små tetthetsendringer (inklusive for gasser) brukes ofte følgende tilnærmede form av Bernoulli-ligningen

$$\underbrace{p_2 + \rho_2 g z_2 + \rho_2 \alpha_2 \frac{v_2^2}{2}}_{\text{ut}} + \underbrace{\Delta p_f}_{\text{friksjonstap}} = \underbrace{p_1 + \rho_1 g z_1 + \rho_1 \alpha_1 \frac{v_1^2}{2}}_{\text{inn}} + \underbrace{\Delta p_{\text{loft}}}_{\text{tilført}} \quad [\frac{\text{N}}{\text{m}^2}] \quad (9.13)$$

Forskjellen fra (9.10) er at vi bruker ρ_1 og ρ_2 .

9.4.2 Friksjonsleddet for rørstrømning

For å ha nytte av den mekaniske energibalansen (9.5) må vi kunne beregne friksjonsleddet $\Phi = m\Delta p_f/\rho$ [J; J/s]. For en kompressor eller pumpe er det ganske enkelt; her kan $\Phi = W_s - W_s^{\text{rev}}$ beregnes fra virkningsgraden for utstyret.



Figur 9.5: Friksjonstrykkfallet ved rørstrømning er $\Delta p_f = 4f \frac{L}{D} \rho \frac{v^2}{2}$ [N/m²]

For andre utstyrsheter finnes friksjonsleddet oftest ved å bruke (mer eller mindre) empiriske uttrykk for friksjonstrykkfallet Δp_f . For eksempel for strømning i rette rør med diameter D [m] er friksjonstrykkfallet over rørlengden L [m] gitt som (se Figur 9.5):

$$\Delta p_f = 4f \frac{L}{D} \rho \frac{v^2}{2} \quad [\text{N/m}^2] \quad (9.14)$$

der friksjonsfaktoren f er gitt i figur 9.6 som funksjon av det dimensjonsløse Reynoldstallet

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (9.15)$$

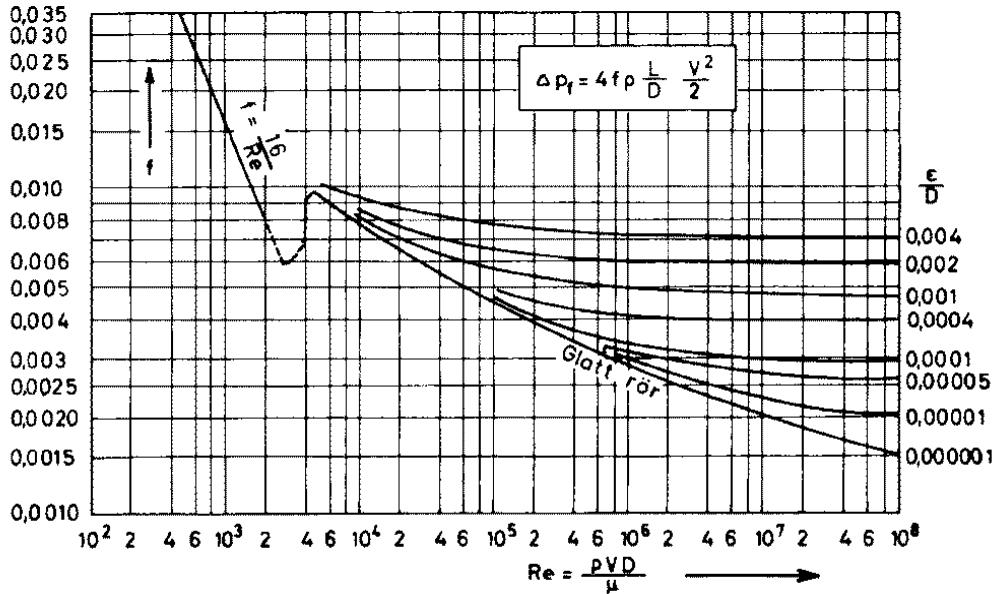
der μ [kg/m s] er viskositeten av fluidet. Viskositeten for vann er ca. 10^{-3} kg/m s (1 cP) og for gasser ved 1 bar ca. 10^{-5} kg/m s (0.01 cP). En typisk verdi av friksjonsfaktoren ved turbulent strømning er $f = 0.005$.

Merk at det er ulike kurver i figuren avhengig av om vi har laminær ("rett linjet") eller turbulent ("kaotisk") strømning. Strømningsbildet skifter fra laminær strømning til turbulent når Re-tallet overstiger ca. 2300 (det kan være mulig å ha laminær strømning ved høyere Re-tall, men hvis vi slår på røret f.eks. med en hammer vil det skifte over til turbulent, og trykkfallet vil stige). For laminær rørstrømning er $f = 16/Re$ (dette kan vises teoretisk) og trykkfallet er proporsjonalt med hastigheten,

$$\text{Laminær rørstrømning: } \Delta p_f \sim v$$

For turbulent strømning er ved høye Re-tall friksjonsfaktoren f uavhengig av Re-tallet (se figuren), og friksjonstrykkfallet er proporsjonalt med kvadratet av hastigheten,

$$\text{Turbulent rørstrømning (høyt Re - tall): } \Delta p_f \sim v^2$$



Figur 9.6: Friksjonsfaktoren f for rørstrømning som funksjon av Reynolds' tall i det laminære og turbulente området.

I det turbulente området ($Re >$ ca. 2300) er feilgrensen ca. $\pm 10\%$. Ruheten ϵ varierer typisk fra 1 mm for sementrør til 0.045 mm for vanlige stålrør og til 0.0015 mm for rør som har vært overflatebehandlet.

I "våre" rør er det vanligvis høye Reynolds-tall og turbulent strømning. For turbulent strømning er friksjonsfaktoren f også en funksjon av røroverflatens ruhet ϵ , og som forventet øker friksjonen når overflatene er mer ru.

Ligning (9.14) gjelder friksjonstrykkfall i rette rør. I tillegg har vi friksjonstrykkfall i rørdeler ("fittings"; f.eks. bønd og innsnevninger) og armatur (f.eks. ventiler). Disse trykkfallene oppgis ofte som ekvivalent rørlengde i (9.14), eller alternativt som "antall tapte hastighetshøyder" n , dvs. som faktor n i ligningen

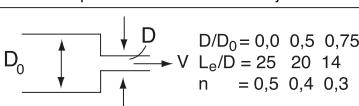
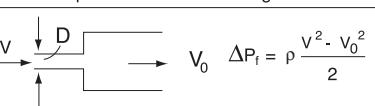
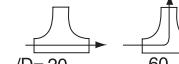
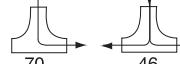
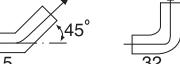
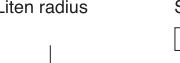
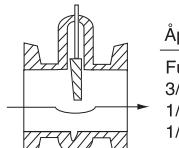
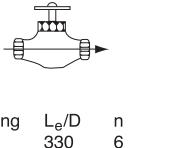
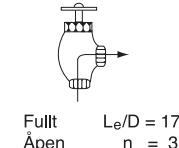
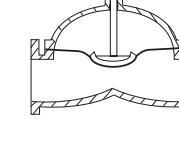
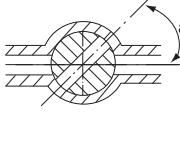
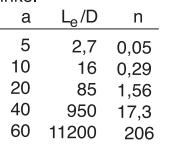
$$\Delta p_f = n \rho \frac{v^2}{2} \quad [N/m^2] \quad (9.16)$$

Noen verdier er gitt i Tabell 9.1. Vi ser at n typisk er i området 0.5 til 1.5 pr. rørbend eller pr. store tverrsnittendring. For ventiler er naturligvis n avhengig av åpningen, og kan typisk ligge i området 2 til 20 (fra fullt åpen til 1/4 åpen ventil).

En tommelfingerregel er at friksjonstrykkfallet er i størrelsesorden 0.1 bar for hver "viktige apparaturenhet", men vi kan alltid redusere friksjonstrykkfallet ved å øke dimensjonen (diameteren) slik at hastigheten blir mindre. Spesielt er dette viktig ved lave trykk, dvs. ved 1 bar eller lavere.

Eksempel 9.2 Trykkfall i varmeveksler. 120 m^3/h sjøvann skal brukes som kjølemedium i en varmeveksler (se Figur 5.2 side 122). Sjøvannet går på rørsiden gjennom 62 stk. 6m lange parallele stålrør, hver med innvendig diameter 18 mm. Tettheten av sjøvannet er 1030 kg/m^3 og viskositeten kan settes til 1.13 cP = 0.00113 $kg/m \cdot s$. Ved innløpet til rørene (inni varmeveksleren) er det et trykkfall tilsvarende 0.5 hastighetshøyder ($n = 0.5$) og ved utløpet et trykkfall tilsvarende $n = 1$. For stålrør kan man regne at overflateruheten er $\epsilon = 0.045$ mm. Beregn trykkfallet gjennom varmeveksleren på rørsiden.

Tabell 9.1: Friksjonstrykkfall i armatur og rørdeler angitt både som ekvivalent rørlengde dividert med rørdiameteren, L_e/D , og som faktoren n i ligningen $\Delta p_f = n \rho v^2/2$

Skarpkantet tværssnittsreduksjon			Skarpkantet tværssnittsøkning		
					
Standard T		Standard albu		Skarp albu	
	$L_e/D = 20$ $n = 0,4$		$L_e/D = 60$ $n = 1,3$		$L_e/D = 70$ $n = 1,5$
	$L_e/D = 46$ $n = 1,0$				$L_e/D = 15$ $n = 0,3$
90° bend			180° bend		
	$R/D = 0,5 \quad 1,0 \quad 2,0 \quad 4,0 \quad 8,0$ $L_e/D = 36 \quad 16,5 \quad 10 \quad 10 \quad 14,5$				
	$R/D = 0,5 \quad 1,0 \quad 2,0 \quad 4,0 \quad 8,0$ $L_e/D = 50 \quad 23 \quad 20 \quad 26 \quad 35$			$L_e/D = 75$ $n = 1,7$	$L_e/D = 50$ $n = 1,2$
Sluseventil			Tallerkenventil		
	$\begin{array}{lll} \text{Åpning} & L_e/D & n \\ \text{Full} & 7 & 0,13 \\ 3/4 & 40 & 0,8 \\ 1/2 & 200 & 3,8 \\ 1/4 & 800 & 15 \end{array}$				$\begin{array}{lll} \text{Åpning} & L_e/D & n \\ \text{Full} & 330 & 6 \\ \text{Halv} & 470 & 8,5 \end{array}$
Diafragmaventil			Kikkran		
	$\begin{array}{lll} \text{Åpning} & L_e/D & n \\ \text{Full} & 125 & 2,3 \\ 3/4 & 140 & 2,6 \\ 1/2 & 235 & 4,3 \\ 1/4 & 1140 & 21 \end{array}$				$\begin{array}{lll} \text{Vinkel} & a & L_e/D \quad n \\ 5 & 2,7 & 0,05 \\ 10 & 16 & 0,29 \\ 20 & 85 & 1,56 \\ 40 & 950 & 17,3 \\ 60 & 11200 & 206 \end{array}$
$\left. \begin{array}{l} \text{Tilbake-} \\ \text{slags-} \\ \text{ventil 2} \end{array} \right\}$ Hengslet	$L_e/D = 110$ $n = 2,3$	$\left. \begin{array}{l} \text{Vann-} \\ \text{måler} \end{array} \right\}$ Impulshjul		$L_e/D = 300$ $n = 6$	
$\left. \begin{array}{l} \text{Løs skive} \\ \text{Løs kule} \end{array} \right\}$	$L_e/D = 500$ $n = 10$	$\left. \begin{array}{l} \text{Skive} \\ \text{Stempel} \end{array} \right\}$		$L_e/D = 400$ $n = 8$	
	$L_e/D = 3500$ $n = 65$			$L_e/D = 600$ $n = 12$	

(Merk at vi ikke har tatt med trykkfallet ved innløpet og utløpet til selve varmeveksleren. Det skyldes at trykkfallene her er en funksjon av hastigheten i rørene til og fra varmeveksleren, og vi kjenner ikke dimensjonen på disse rørene.)

Løsning. Midlere hastighet i varmevekslerens rør er

$$v = \frac{120}{3600 \cdot 62 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 0.018^2} = 2.11 \text{ m/s}$$

Summen av trykktapet ved innløpet og utløpet er

$$\Delta p_f = (0.5 + 1)\rho \frac{v^2}{2} = 1.5 \cdot 1030 \cdot \frac{2.11^2}{2} = 3439 \text{ N/m}^2 = 0.034 \text{ bar}$$

Reynoldstallet i rørene er

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} = \frac{1030 \cdot 2.11 \cdot 0.018}{0.00113} = 34600$$

Relativ ruhet er $\epsilon/D = 0.045/18 = 0.0025$ og fra figuren for friksjonsfaktoren avleses $f = 0.0075$. Trykkfallet i rørene er derved

$$\Delta p_f = 4f \frac{L}{D} \rho \frac{v^2}{2} = 4 \cdot 0.0075 \cdot \frac{6}{0.018} \cdot 1030 \cdot \frac{2.11^2}{2} = 22928 \text{ N/m}^2 = 0.229 \text{ bar}$$

Det totale (friksjons)trykkfallet gjennom varmeveksleren er da $0.034 + 0.229 = 0.263 \text{ bar}$.

9.5 Kompressibel rørstrømning (gasser)

For tilfellet med $W_s = 0$ er den mekaniske energibalansen (9.6) fra et punkt 1 til 2 i en kontinuerlig prosess

$$\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + gz_2 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \frac{\Delta p_f}{\rho} = \alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + gz_1 \quad [J/kg] \quad (9.17)$$

For strømning av gass må vi ta hensyn til at tettheten ρ varierer, og det er enklest å differensiere (9.17) og skrive den på formen

$$vdv + gdz + \frac{dp}{\rho} + \frac{dp_f}{\rho} = 0 \quad (9.18)$$

(her har vi *antatt* turbulent strømning ($\alpha = 1$) og brukt $d(v^2)/2 = vdv$). For rørstrømning er fra (9.14) friksjonstrykkfallet over en liten rørlengde dL

$$dp_f = 4f \frac{dL}{D} \rho \frac{v^2}{2} \quad [\text{N/m}^2] \quad (9.19)$$

Pga. lav tetthet kan for gasser vanligvis bidragene for potensiell og kinetisk energi neglisjeres i forhold til trykkforandringer² i den mekaniske energibalansen. Den mekaniske energibalansen (9.18) blir da for tilfellet med *neglisjert kinetisk og potensiell energi*

$$dp = -dp_f = -4f \frac{dL}{D} \rho \frac{v^2}{2} \quad [\text{N/m}^2] \quad (9.20)$$

² Materialbalansen (kontinuitetsligningen) på differensiell form er

$$d(\rho v A) = 0$$

dvs. alt trykkfall skyldes friksjon. Fra kontinuitetsligningen (massebalansen) (9.7) kan ledet ρv^2 skrives

$$\rho v^2 = \frac{1}{\rho} \frac{\dot{m}^2}{A^2}$$

og videre er for **ideell gass**

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

der M [kg/mol] er molvekten. Vi får da

$$dp = -2f \frac{1}{D} \frac{RT}{pM} \frac{\dot{m}^2}{A^2} dL \quad [N/m^2] \quad (9.21)$$

som gjelder generelt for turbulent rørstrømning av ideell gass når vi *neglisjerer kinetisk og potensiell energi*. Vi kan gange over med p slik at venstre side blir pdp , og antas isotermt strømning (T konstant) og A konstant kan den resulterende ligningen enkelt integreres fra 1 (ingang av røret) til 2 (utgang). Vi får

$$p_1^2 - p_2^2 = 4f \frac{L}{D} \frac{RT}{M} \frac{\dot{m}^2}{A^2} \quad (9.22)$$

som altså gjelder for isotermt strømning av ideell gass i rør med konstant tverrsnitt med neglisjert kinetisk og potensiell energi (selv vi har innført mange forenklinger er dette faktisk en nyttig formel).

Merk at uttrykket over gjelder for rørstrømning det er rimelig å neglisjere endringer i kinetisk energi. Uttrykkene gjelder ikke for strømning ved store hastigheter over ca. 50 m/s.

Eksempel 9.3 Gassrørledning. *Det skal legges en 1150 km lang rørledning langs havbunnen for å føre en gass-strøm³ på 2500 millioner Nm³/år. Ledningen har 500 mm innvendig diameter og ruhet $\epsilon = 0.045$ mm. Trykket ved innløpet til rørledningen er 180 bar, og det tillates å falle ned til 100 bar før trykket "boostes" opp igjen til 180 bar i en kompressorstasjon.*

(a) Vis at bidrag fra kinetisk energi og potensiell energi kan neglisjeres (høydevariasjonene er maksimalt 100 m) i den mekaniske energibalansen.

(b) Hvor mange kompressorstasjoner vil det trengs når leveringstrykket skal være minst 100 bar.

Data: Molvekt er 20 g/mol og viskositet 10^{-5} kg/m s. Det kan antas ideell gass og konstant temperatur 280 K i rørledningen. Du kan regne en driftstid på 8500 timer pr. år.

Løsning. Arealet av røret er $A = (\pi/4)D^2 = (\pi/4)0.5^2 = 0.1963$ m². Molstrømmen er (vi kutter ut prikkene)

$$n = \frac{2500 \cdot 10^6 \text{ Nm}^3/\text{y}}{8500 \text{ h/y} \cdot 3600 \text{ s/h}} \cdot \frac{1}{22.414 \text{ kmol/Nm}^3} = 3.645 \text{ kmol/s}$$

og for konstant tverrsnitt A fås $vdp + \rho dv = 0$, dvs. $dv = -v^2 d\rho / \rho$. Fra ideell gasslov fås da for tilfellet med konstant temperatur at det kinetiske bidraget er

$$vdv = -v^2 \frac{d\rho}{\rho} = -v^2 \frac{M}{RT} \frac{dp}{\rho}$$

La oss sammenligne det "kinetiske bidraget" vdv med "trykksbidraget" dp/ρ for en gass med molvekt 20 g/mol og temperatur 280 K. Vi får at bidraget fra kinetisk energi utgjør mindre enn 1% av trykksbidraget når $v < 0.1 \sqrt{\frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{8.31 \cdot 280}{20 \cdot 10^{-3}}} = 0.1 \cdot 341 = 34$ m/s (vanligvis er hastigheten mye lavere enn dette). Mer generelt trenger vi kun ta med kinetisk energi for gasser når vi nærmer oss lydhastigheten $c_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$, der $\gamma = C_p/C_V$.

³ Normalkubikkmeter regnes ved 1 atm og 0 °C og 1 kmol tilsvarer 22.414 Nm³, se side 11.

dvs. massestrømmen er

$$m = nM = 3.645 \cdot 10^3 \text{ mol/s} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 72.9 \text{ kg/s}$$

Ved innløpet (1) har vi

$$p_1 = 180 \text{ bar} \Rightarrow \rho_1 = \frac{p_1 M}{RT} = \frac{180 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{8.31 \text{ J/mol K} \cdot 280 \text{ K}} = 154.7 \text{ kg/m}^3$$

$$v_1 = \frac{m}{\rho_1 A} = \frac{72.9 \text{ kg/s}}{154.7 \text{ kg/m}^3 \cdot 0.1963 \text{ m}^2} = 2.40 \text{ m/s}$$

Ved "utløpet" (2) til neste boosterstasjon fås tilsvarende

$$p_2 = 100 \text{ bar} \Rightarrow \rho_2 = 86.0 \text{ kg/m}^3; \quad v_2 = 4.32 \text{ m/s}$$

(a) Endringen i kinetisk energi er da

$$\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} = \frac{4.32^2}{2} - \frac{2.40^2}{2} = 9.0 - 2.9 = 6.1 \text{ J/kg}$$

Endringen i potensiell energi er maksimalt

$$gz_{max} = 10 \cdot 100 = 1000 \text{ J/kg}$$

På den annen side er endringen i "trykkenergi" gitt ved $\int dp/\rho$ som for tilfellet ned konstant temperatur er

$$\int_1^2 \frac{dp}{\rho} = \frac{1}{M} \int_1^2 V dp = \frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{8.31 \cdot 280}{20 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{100}{180} = -68383 \text{ J/kg}$$

og vi ser at vi trygt kan neglisjere kinetisk energi (bidrag mindre enn 0.01%) og potensiell energi (bidrag maksimalt 1.5%).

(b) Vi skal beregne rørlengden L der trykkfallet faller fra 180 til 100 bar. Siden temperaturen er konstant har vi fra (9.22)

$$L = \frac{p_1^2 - p_2^2}{4f \frac{RT}{M} \frac{m^2}{A^2}} D \quad (9.23)$$

Re-tallet er gitt ved

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} = \frac{m D}{A \mu}$$

(vi har her brukt massebalansen $m = \rho v A$) dvs. vi har samme Re-tall gjennom hele røret

$$Re = \frac{72.9 \text{ kg/s} \cdot 0.5 \text{ m}}{0.1963 \text{ m}^2 \cdot 10^{-5}} \text{ kg/(m s)} = 1.86 \cdot 10^7$$

og vi har turbulent strømnning. Videre er $\epsilon/D = 0.0001$ og fra diagrammet for friksjonsfaktoren på side 209 avleses

$$f = 0.003$$

og vi får

$$L = \frac{(180^2 - 100^2) 10^{10} \cdot 0.5}{4 \cdot 0.003 \cdot \frac{8.31 \cdot 280}{20 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{72.9}{0.1963} \right)^2} = 582 \cdot 10^3 \text{ m}$$

dvs. 582 km. Med 1 stk. boosterstasjon vil vi nå $582 \cdot 2 = 1164$ km (mens rørlengden er 1150 km) så 1 stasjon burde være nok.

Kommentar: Den største feilkilden i beregningene ovenfor er sannsynligvis antagelsen om ideell gass. Siden trykket er høyt og temperaturen er lav forventes ikke-idealitet.

9.6 En kommentar om friksjon

Friksjonen Φ uttrykker tapet i mekanisk energi. Men hva skjer med friksjonen Φ , dvs. hvor blir det av energien?

Betrakt en stasjonær prosess med en innstrøm (1) og en utstrøm (2). Ved å sammenligne den mekaniske energibalansen i (9.5) med energibalansen i (9.1) og bruke (6.5) sammen med definisjonen av entalpi, ser vi at friksjonstapet kan uttrykkes

$$\Phi = U_2 - U_1 - Q + \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (9.24)$$

der $V = m/\rho$ [m^3] er volumet av fluidet. For et inkompressibelt fluid (de fleste væsker) er V konstant gjennom prosessen, dvs. $dV = 0$ og det siste ledet er lik 0, og i dette tilfellet får vi den viktige konklusjonen at friksjonen Φ enten vil omdannes til indre energi ($U_2 - U_1$) eller overføres til omgivelsene som varme ($-Q$). Dette stemmer med vår intuisjon om at friksjon er omdannelse av mekanisk energi til termisk energi, og bekrefter at begrepet "friksjonsvarme" er rimelig (hvis du forresten har lyst til å se et bilde av forfatteren i friksjonsfri supermannskrakt så klikk på bildet på hjemmesiden min). For et kompressibelt fluid (gasser) kan friksjonen også bidra til å øke volumet (ekspandere gassen), som er en form for "unyttig" mekanisk arbeid.

9.7 Oppsummering

Energibalansen for en stasjonær kontinuerlig prosess mellom tilstandene 1 (innstrøm) og 2 (utstrøm) er

$$H_2 + m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 = H_1 + m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + Q + W_s \quad [\text{J}; \text{J/s}]$$

I energibalansen dominerer vanligvis entalpileddet $H = U + pV$ som primært er en funksjon av temperaturen, og den "vanlige" energibalansen brukes når man er interessert i temperaturendringer. Hvis man er interessert i å beregne trykkendringer brukes i stedet den mekaniske energibalansen:

$$m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 + m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \Phi = m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + W_s \quad [\text{J}; \text{J/s}]$$

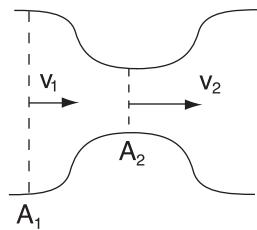
Mekanisk energi er ikke en konservert størrelse og friksjonsleddet Φ [$\text{J}; \text{J/s}$] uttrykker hvor mye mekanisk energi som er omdannet til termisk energi (indre energi U og varme Q). For et inkompressibelt fluid (de fleste væsker) er ρ konstant og den mekaniske energibalansen kan skrives på følgende form som kalles den generaliserte Bernoulli-ligningen:

$$\underbrace{p_2 + \rho g z_2 + \rho \alpha_2 \frac{v_2^2}{2}}_{\text{ut}} + \underbrace{\Delta p_f}_{\text{friksjonstap}} = \underbrace{p_1 + \rho g z_1 + \rho \alpha_1 \frac{v_1^2}{2}}_{\text{inn}} + \underbrace{\Delta p_{\text{tilført}}}_{\text{tilført}} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

Her kan friksjonstrykkfallet Δp_f bestemmes fra empiriske korrelasjoner. Hvis man videre: (1) negligerer friksjon ($\Delta p_f = 0$), (2) antar at $\alpha = 1$ (dvs. midling av hastigheten er unødvendig), og (3) antar intet mekaniske arbeid ($\Delta p_{\text{tilført}} = 0$) fås den "oppinnelige" Bernoulli-ligningen:

$$p + \rho g z + \rho \frac{v^2}{2} = \text{konstant} \quad [\text{N}/\text{m}^2]$$

En viktig implikasjon av denne ligningen er at trykket synker når hastigheten øker, f.eks. i en innsnevring.



Figur 9.7: Innsnevring i rør

Øving 9.1 En gass med temperatur $T_1 = 400\text{ K}$ og trykk $p_1 = 2\text{ bar}$ strømmer i et rør med hastighet $v_1 = 10\text{ m/s}$. Røret har en innsnevring (2) som vist i figur 9.7. Anta at strømnningen er tapsfri og adiabatisk og at vi har ideell gass med molvekt 35 g/mol og konstant varmekapasitet $c_p = 35\text{ J/K mol}$. Anta stasjonære forhold.

- (a) Forklar hvorfor entropien til gassen er konstant.
- (b) Formuler energibalansen fra 1 til 2 med kinetisk energi inkludert.
- (c) Gasshastigheten i innsnevringen er $v_2 = 50\text{ m/s}$. Bestem temperaturen T_2 . (398.8K)
- (d) Hva er trykket p_2 i innsnevringen (husk at entropien er konstant)? (1.975 bar)
- (e) Formuler massebalansen fra 1 til 2 uttrykt i tetthet og hastighet. Bestem arealforholdet A_2/A_1 . (0.202)

216

PROSESSTEKNIKK

MASSE- OG ENERGIBALANSER

3. UTGAVE

Kapittel 10

Kjemisk reaksjonsteknikk

I Kapittel 3 antok vi at reaksjonsomfanget eller omsetningsgraden var gitt, men med unntak av tilfellene der vi antok kjemisk likevekt, så vi ikke noe om hvordan den gitte verdien kan bestemmes. For å kunne si noe om dette må vi kjenne uttrykket for hastigheten av reaksjonen og se mer detaljert på hva som skjer i reaktoren. Kjemisk reaksjonsteknikk omfatter studiet av reaksjonskinetikk og anvendelse av dette på beregning av kjemiske reaktorer.

10.1 Reaksjonskinetikk

I noen tilfeller er reaksjonene meget raske og det er rimelig å anta at vi oppnår likevekt ved utløpet av reaktoren. I de fleste tilfeller oppnår vi imidlertid ikke likevekt, og reaksjonskinetikken omfatter studiet av hastigheten av kjemiske reaksjoner. For å øke reaksjonshastigheten r kan man øke temperaturen eller bruke en katalysator. I industrielle reaktorer kan oppholdstiden variere fra millisekunder og opp til timer. I dette kapitlet skal vi bruke reaksjonskinetikken på to problemstillinger:

1. *Design:* Beregne hvor stor reaktoren må være (nødvendig oppholdstid) for å få ønsket omsetningsgrad.
2. *Simulering:* Beregne omsetningsgrad for en gitt reaktor (med gitt oppholdstid).

10.1.1 Reaksjonshastigheten

Reaksjonshastigheten r_j [mol/m³ s] for en *reaksjon j* er definert som den lokale verdien for hvor raskt reaksjonen går:

$$r_j = \frac{\text{mol komponent dannet ved reaksjon } j \text{ pr. tidsenhet og pr. volumenhet}}{\text{støkiometrisk koeffisient for komponenten ved reaksjon } j} \quad (10.1)$$

Kommentarer til denne definisjonen:

- Andre enheter for r kan benyttes, f.eks. pr. mol i reaktoren [mol(reagert) / mol(reaktor) s], men vi vil ikke bruke dette her. For heterogent katalyserte reaksjoner oppgis ofte r pr. masse- eller arealenhet katalysator.
- Siden vi deler på støkiometrisk koeffisient, får samme verdi på reaksjonshastigheten r_j uavhengig av hvilken av komponentene i reaksjonen man betrakter.
- Vi kan også betrakte reaksjonshastigheten for de enkelte komponenter. Reaksjonshastigheten for en vilkårlig komponent A i reaksjon j er

$$r_{A,j} = \nu_{A,j} r_j \quad (10.2)$$

der $\nu_{A,j}$ er støkiometrisk koeffisient for komponent A i reaksjon j . For eksempel for reaksjonen $A \rightarrow B$ har vi at (vi kutter her subskriptet j siden det kun er 1 reaksjon)

$$r = -r_A = r_B$$

For eksempel, for reaksjonen $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ har vi at $r = -r_{N_2} = \frac{-r_{H_2}}{3} = \frac{r_{NH_3}}{2}$.

- Mengde av komponent A som dannes ved kjemiske reaksjoner kan som vist i Kapittel 3 skrives

$$G_A = \sum_j \nu_{A,j} \xi_j = -n_{A,0} X_A$$

der ξ_j er reaksjonsumfanget for reaksjon j og X_A er total omsetningsgrad. Dette er en "overordnet" beskrivelse som er egnet ved formulering av massebalanser, men for å beregne G_A i praksis må vi enten anta likevekt eller (som her) betrakte reaksjonshastigheter. Hva er sammenhengen?

Verdien av reaksjonsumfanget ξ_j er direkte gitt av reaksjonshastigheten r_j . Hvis vi betrakter en reaktor med volum V og antar lik sammensetning i hele volumet har vi

$$\xi_j = r_j V \quad (10.3)$$

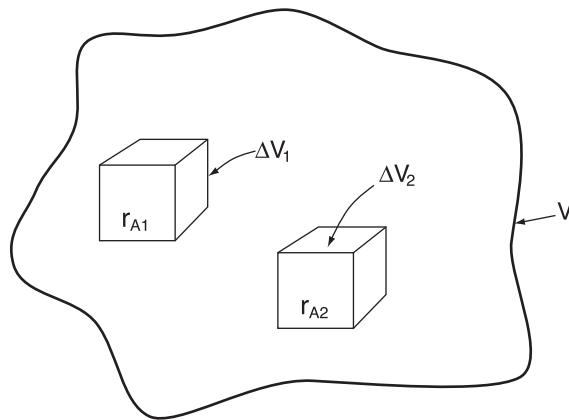
Mengde av komponent A som dannes ved reaksjoner er da

$$G_A = \sum_j \nu_{A,j} \xi_j = \sum_j \nu_{A,j} r_j V = r_A V \quad (10.4)$$

der

$$r_A = \sum_j \nu_{A,j} r_j \quad [\text{mol A/m}^3 \text{ s}] \quad (10.5)$$

er den totale reaksjonshastigheten for dannelse av komponent A. Merk at når vi ser på reaksjonshastigheter så må vi ikke begrense oss til uavhengige reaksjoner slik det ble anbefalt i Kapittel 3. For eksempel kan komponent A tenkes å dannes ved flere alternative reaksjonsmekanismer.



Figur 10.1: Stort volum bestående av mange små volumelementer

- Ved utledningen av (10.4) antok vi at sammensetningen er lik i hele reaktoren. Mer generelt kan reaktoren som vist i Figur 10.1 tenkes å bestå av mange små volumelementer med volum ΔV [m^3]. I et slikt lite volumelement er mengden av komponent A som dannes ved kjemiske reaksjoner lik

$$\Delta G_A = r_A \Delta V \quad [\text{mol A/s}]$$

der r_A er den "lokale" reaksjonshastigheten for komponent A. Hvis hele reaktoren består av mange små volumelementer ΔV_i blir den totale mengden av komponent A som dannes lik $G_A = \sum_i \Delta G_{Ai} = \sum_i r_{Ai} \Delta V_i$. For differensielt små volumelementer dV_i kan vi erstatte summasjonen med integrasjon og får for en vilkårlig komponent A at mengden som dannes ved kjemiske reaksjoner er

$$G_A = \int_0^V r_A dV \quad [\text{mol A/s}] \quad (10.6)$$

Her er r_A en funksjon av konsentrasjon og temperatur og verdien vil variere med posisjonen i reaktoren. For det spesielle tilfellet med perfekt blanding i hele reaktoren (blandetanksreaktor, CSTR) er sammensetning og temperatur uniform slik at r_A er lik i hele reaktoren og $G_A = r_A V$. Vi kommer tilbake til dette under.

- I dette kapitlet vil vi begrense oss til tilfeller med én reaksjon.

10.1.2 Hastighetsligningen

Hastighetsligningen er uttrykket for reaksjonshastigheten r sin avhengighet av temperatur og konsentrasjon (eller mer korrekt: aktivitet). Vi antar vanligvis at denne avhengigheten kan separeres slik at hastighetsligningen kan skrives

$$r = k(T) \cdot f(\text{konsentrasjon}) \quad (10.7)$$

- k er *hastighetskonstanten*. Merk at vi for å forenkle ofte uteholder avhengigheten av temperatur og skriver k i betydningen $k(T)$.
- Den spesifikke formen på funksjonen f (konsentrasjon) avhenger av reaksjonsmekanismen.

10.1.3 Hastighetskonstanten

Hastighetskonstanten k antas kun å avhenge av temperaturen, og vi bruker ofte den semi-empiriske Arrheniusligningen

$$k(T) = A \cdot e^{-E/RT} \quad (10.8)$$

hvor A er frekvensfaktoren og E [J/mol] er aktiveringsenergien for reaksjonen. Ofte blir A meget stor i tallverdi og det kan være hensiktsmessig å skrive (10.8) med utgangspunktet i hastighetskonstanten $k(T_0)$ ved en gitt temperatur T_0 :

$$k(T) = k(T_0) e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (10.9)$$

der $k(T_0) = A \cdot e^{-E/RT_0}$. Hvis vi tar logaritmen av (10.8) får vi

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

For Arrhenius temperaturavhengighet er da $\ln k$ som funksjon av $1/T$ en rett linje med stigningstall $-E/R$. Dette kan brukes til å bestemme aktiveringsenergien E fra eksperimentelle data. Aktiveringsenergien er et mål for reaksjonenes temperaturfølsomhet – jo høyere verdi på E jo mer endrer k seg med temperaturen.

Øving 10.1 En velkjent (men heller tvilsom) "tommelfingerregel" sier at reaksjonshastigheten (og dermed verdien av k) fordobles når temperaturen øker med 10K. Hva forutsetter dette at E må være når vi ser på temperaturområdet mellom 300K og 310K? (Svar. $E = 53600 \text{ J/K mol.}$)

10.1.4 Reaksjonsorden og reaksjonsmekanisme

Formen på uttrykket for hastighetens konsentrasjonsavhengighet f i (10.7) er gitt av reaksjonsmekanismen. For eksempel for en *1.ordens irreversibel reaksjon*



kan reaksjonshastigheten skrives

$$r = kc_A \quad [\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}]$$

dvs. $f = c_A$ der c_A [mol/m^3] er konsentrasjonen av A. Hastighetskonstanten k har i dette tilfellet enhet [1/s]. For en *2.ordens irreversibel reaksjon*



har vi at

$$r = kc_A^2 \quad [\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}]$$

der hastighetskonstanten k har enhet [$\text{m}^3/\text{mol A s}$].

Med **reaksjonsorden** menes mer presist den potens som konsentrasjonen opphøyes i. Betrakt for eksempel reaksjonen



med reaksjonshastighet

$$r = kc_A^\alpha$$

Her er α reaksjonens orden. Med $\alpha = 0$ har vi en 0.ordens reaksjon og reaksjonshastigheten er uavhengig av c_A . $\alpha = 1$ gir en 1.ordens reaksjon og $\alpha = 2$ en 2.ordens reaksjon. Hvis vi har en reaksjon $A + 2B \rightarrow C$ med

$$r = kc_A c_B^2$$

så sies denne å være 1.ordens med hensyn på A og 2.ordens med hensyn på B, mens den totale reaksjonsordenen er $1 + 2 = 3$. Reaksjonsordenen trenger ikke være heltallig.

For **reversible reaksjoner** må vi også ta hensyn til tilbakreaksjonen, f.eks. for reaksjonen



kan reaksjonshastigheten være gitt ved

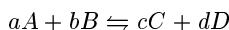
$$r = k_1 c_A^2 - k_2 c_B$$

For **gassfasreaksjoner** brukes vanligvis partialtrykksbasis. F.eks. for gassfasreaksjonen $A + B \rightarrow C$ kan vi ha

$$r = kp_A p_B$$

der p_i [bar] er partialtrykket av komponent i og k her har enhet [$\text{mol A}/\text{m}^3 \text{ s bar}^2$].

For tilfellet med **elementær-reaksjoner**, slik som antydet i mange av eksemplene over, er kinetikken direkte gitt av støkiometriken, dvs. de støkiometriske koeffisienter dukker opp som eksponenter i hastighetsuttrykkene, f.eks. for gassfasreaksjonen



fås hvis vi antar elementærreaksjoner at

$$r = k_1 p_A^a p_B^b - k_2 p_C^c p_D^d$$

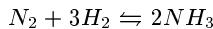
Men generelt er ikke reaksjonsmekanismene så enkle. For eksempel, for heterogent katalyserte reaksjoner er ofte hastigheten proporsjonal med fraksjonen θ av de aktive punkter på

overflaten som er besatt (Langmuir). Her kan ikke θ overstige 1 og det gir opphav til hastighetsligninger på formen (f.eks. for reaksjonen $A + B \rightarrow P$)

$$r = k\theta_A\theta_B = k \frac{b_A p_A \cdot b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_C p_C)^2}$$

I tillegg kan mange andre momenter komme inn og påvirke den tilsynelatende hastighetsligningen, som for eksempel "motstand" relatert til diffusjon av komponentene i katalysatorporene.

Eksempel 10.1 Kinetikk for ammoniakksyntese. *Betrakt gassfasreaksjonen for dannelse av ammoniakk over jernkatalysator,*



Hvis vi antok elementær kinetikk ville vi få $r = k_1 p_{N_2} p_{H_2}^3 - k_2 p_{NH_3}^2$, men i praksis viser det seg at kinetikken kan beskrives godt ved Temkin-Pyzhev-ligningen,

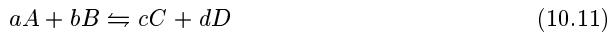
$$r = k_1 \frac{p_{N_2} p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} - k_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}} \quad (10.10)$$

Normalt bestemmes hastighetsuttrykkene og reaksjonsorden empirisk basert på eksperimentelle data (se også side 229).

Kommentar. Mer generelt brukes, i stedet for konsentrasjon eller partialtrykk, aktiviteten a til komponentene i hastighetsuttrykket, dvs. vi skriver $r = k(T) \cdot f(a_i)$.

10.1.5 Konsistens mellom kinetikk og termodynamikk

Hvis en reaksjon får gå lenge nok (f.eks. hvis vi overlater en satsvis (lukket) reaktor til seg selv eller bygger en tilstrekkelig stor reaktor for en kontinuerlig prosess) så vil vi til slutt komme til en tilstand med kjemisk likevekt (der $r = 0$). For eksempel betrakt reaksjonen



der vi antar¹ at hastighetsuttrykket kun avhenger av komponentene som inngår i reaksjonen,

$$r = k_1 f_1(a_A, a_B, a_C, a_D) - k_2 f_2(a_A, a_B, a_C, a_D) \quad (10.12)$$

(der a er aktiviteten, og k_1 og k_2 er hastighetskonstanter). Ved likevekt er $r = 0$ og vi får at

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{f_2(a_A, a_B, a_C, a_D)}{f_1(a_A, a_B, a_C, a_D)} \quad (10.13)$$

Men likevektstilstanden er også bestemt av termodynamikken, og fra (B.39) (side 339) har vi ved likevekt at

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (10.14)$$

¹ Det understreses at de utledede relasjonene (10.15)-(10.17) mellom termodynamikken og kinetikken, kun gjelder dersom kinetikken kan uttrykkes ved hjelp av de komponentene som inngår i reaksjonen. Det gjelder for eksempel for elementærreaksjoner. For mer kompliserte reaksjoner, f.eks. for en likevektsreaksjon $A \rightleftharpoons B$ som går over flere trinn, $A \rightleftharpoons Q \rightleftharpoons B$, vil mellomkomponenten Q inngå i kinetikken, men ikke i termodynamikken for totalreaksjonen $A \rightleftharpoons B$. De utledede relasjonene (10.15)-(10.17) gjelder da for delreaksjonene, men ikke for totalreaksjonen (med mindre man greier å eliminere av Q fra kinetikken – noe som normalt ikke er mulig).

der K er den termodynamiske likevektskonstanten som kun avhenger av temperaturen. For å få konsistens mellom (10.13) og (10.14) må vi da ha at

$$\frac{k_1}{k_2} = K \quad (10.15)$$

og at

$$\frac{f_2(a_A, a_B, a_C, a_D)}{f_1(a_A, a_B, a_C, a_D)} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (10.16)$$

Eksempel 10.1 fortsettes. For reaksjonen for dannelse av ammoniakk har vi fra termodynamikken (10.10) at ved likevekt er

$$r = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{f_2}{f_1} = \frac{p_{NH_3}/p_{H_2}^{1.5}}{p_{N_2}p_{H_2}^{1.5}/p_{NH_3}} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}p_{H_2}^3}$$

For ideell gass er $a_i = p_i/p^\ominus$ (der $p^\ominus = 1$ bar) og vi ser at hastighetsligningen (10.10) for ammoniakk oppfyller (10.16).

Det må også være konsistens mellom aktiveringsenergiene og reaksjonsvarmen $\Delta_r H^\ominus(T)$. Hvis vi antar Arrhenius temperaturavhengighet

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}; \quad k_2 = A_2 e^{-E_2/RT}$$

så gir $k_1/k_2 = K$ at aktiveringsenergiene ved temperaturen T må tilfredsstille

$$E_1 - E_2 = \Delta_r H^\ominus(T) \quad (10.17)$$

Bevis: $k_1/k_2 = K$ gir $\ln k_1 - \ln k_2 = \ln K$ som når vi differensierer med hensyn på temperaturen gir $d\ln k_1/dT - d\ln k_2/dT = d\ln K/dT$. Her er $d\ln k_1/dT = E_1/RT^2$, $d\ln k_2/dT = E_2/RT^2$ (Arrhenius) og fra termodynamikken, se (B.45), gjelder eksakt at $d\ln K/dT = \Delta_r H^\ominus/RT^2$, og vi får at $E_1 - E_2 = \Delta_r H^\ominus$.

Eksempel 10.2 For en eksoterm reaksjon med $\Delta_r H^\ominus = -80$ kJ/mol og $E_1 = 40$ kJ/mol må vi for tilbakreaksjonen ha at $E_2 = 40$ kJ/mol $-(-80)$ kJ/mol = 120 kJ/mol.

Siden likevektskonstanten K alltid er endelig finnes det strengt tatt ingen "irreversible" reaksjoner (uten tilbakreaksjon, dvs. med $k_2 = 0$), men i praksis er mange reaksjoner forskjøvet mot venstre eller de er langsomme slik at vi aldri oppnår likevekt og det har da liten hensikt å ta med tilbakreaksjonen.

10.1.6 Katalyse

En katalysator er en komponent som ikke inngår i totalreaksjonens støkiometri (og som derved ikke forbrukes i prosessen), men som likevel øker hastigheten r for reaksjonen. Vanligvis skjer dette ved at katalysatoren senker aktiveringsenergien E for reaksjonen.

Det mest kjente eksemplet fra dagliglivet er katalysatoren som brukes på eksosen fra en bil. Katalysatoren inneholder både platina og rhodium. Platina er aktiv komponent for oksydasjonsreaksjonen $CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$, mens rhodium er aktiv komponent for reduksjonsreaksjonen $2NO \rightarrow N_2 + O_2$.

De fleste industrielt viktige prosesser skjer ved bruk av katalysatorer:

- Ammoniakk: Syntesetrinnet der ammoniakk dannes fra nitrogen og hydrogen skjer over en jernkatalysator.

- Metanol: Syntesetrinnet der metanol dannes fra CO og hydrogen skjer over en katalysator hvor den viktigste aktive komponenten er kopper.
- Formaldehyd: Reaksjonen der formaldehyd dannes fra metanol og oksygen kan skje med en sølvkatalysator (sølvnett).
- Salpetersyre: Reaksjonen der ammoniakk reagerer med oksygen og danner NO skjer med en platinakatalysator (platinanett).

I alle reaksjonene over, inkludert bilkatalysatoren, foreligger katalysatoren i fast fase, og reaksjonen foregår på de "aktive" punktene på katalysatorens overflate. Dette kalles *heterogen katalyse* fordi katalysator og reaktant/produkt foreligger i ulike faser. Dette er ofte hensiktsmessig fordi man da ikke har noe problem etterpå med å separere katalysatoren fra produktet, og er derfor det mest vanlige i prosessindustrien. Men det finnes også mange industrielle eksempler på *homogen katalyse* der katalysatoren foreligger i samme fase (gass- eller væske) som reaktanten. Eksempler er syrer eller baser som katalyserer mange væskefasereaksjoner. Ved mange biologiske reaksjoner inngår *enzymer* som katalysatorer. Disse er store molekyler med molvekter over 6000 g/mol som ofte har en spesiell tredimensjonal struktur som brukes til å fange eller hindre ulike molekyler.

Noen reaksjoner er *autokatalysert*. Dette skjer når et av produktene inngår i det kinetiske uttrykket for foroverreaksjonen. Eksempelvis kan vi for totalreaksjonen $A \rightarrow B$ ha reaksjonshastigheten $r = kc_{ACB}$. Her er reaksjonen autokatalysert av produktet B. Dette kan skyldes at den "virkelige" reaksjonen foregår etter reaksjonsligningen $A + B \rightarrow 2B$. Et viktig praktisk eksempel på autokatalyse er biokjemiske reaksjoner for vekst av celler, der B er cellemasse. For en autokatalysert reaksjon trenger man noe produkt som "katalysator" for å starte opp reaksjonen. Autokatalyserte reaksjoner utmerker seg med en del "merkelig" oppførsel fordi reaksjonen ved lave omsetningsgrader går raskere jo mer som reagerer, mens det motsatte er tilfellet for vanlige reaksjoner.

10.2 Reaktorberegninger

Vi setter her opp komponentmassebalansen for en del ulike reaktortyper: (1) satsreaktor, (2) kontinuerlig blandetanksreaktor (CSTR) og (3) kontinuerlig stempelstrømreaktor. Disse ligningene kan brukes til å analysere hva som skjer i en gitt reaktor (simulering), eller til å beregne nødvendig reaktorvolum (design). Vi *antar isoterm forhold* i dette kapitlet, noe som medfører at vi ikke trenger å bruke energibalansen.

Det er viktig å understreke at det egentlig ikke er noe nytt her – det eneste vi gjør er å sette opp massebalansen og innføre reaksjonshastigheten r for å beregne det som dannes ved kjemisk reaksjon. La oss først se på et enkelt eksempel som generaliserer reaktortypene (1) og (2) nevnt over.

Eksempel 10.3 Vi betrakter reaksjonen $A \rightarrow 2B$ med reaksjonshastighet r [mol/m³ s] (f.eks. kan vi ha $r = kc_A$). Komponentmassebalansen i en reaktor med perfekt blanding og volum V blir da

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= \dot{n}_{A,inn} - \dot{n}_{A,ut} + (-1)rV \quad [\text{molA/s}] \\ \frac{dn_B}{dt} &= \dot{n}_{B,inn} - \dot{n}_{B,ut} + 2rV \quad [\text{molB/s}]\end{aligned}$$

La oss nå fokusere på komponent A der fra støkometriken $r_A = -r$. Vi ser på to spesialtilfeller:

1. Lukket reaktor (satsreaktor; "begerglass"). Her er

$$\dot{n}_{A,inn} = 0; \dot{n}_{A,out} = 0$$

og massebalansen blir

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V \quad (10.18)$$

2. Stasjonær blandetanksreaktor (CSTR). Her er

$$\frac{dn_A}{dt} = 0$$

og innføres $\dot{n}_A = \dot{n}_{A,out}$ og $\dot{n}_{A,0} = \dot{n}_{A,inn}$ blir massebalansen

$$\dot{n}_A = \dot{n}_{A,0} + r_A V \quad (10.19)$$

Under vil vi betrakte det forenkede tilfellet der det kun skjer én reaksjon, og det er da tilstrekkelig å sette opp molbalansen for reaktanten A. Det er videre vanlig (og ofte hensiktsmessig) å innføre omsetningsgraden X_A og uttrykke r_A som funksjon av X_A . Merk her fra (3.9) at dersom vi kutter ut prikkene for n_A så har vi for både en satsvis og kontinuerlig stasjonær reaktor sammenhengen

$$n_A = n_{A,0}(1 - X_A) \quad (10.20)$$

der $n_{A,0}$ og n_A [mol A eller mol A/s] er føde- og produktmengden fra reaktoren, og X_A er omsetningsgraden for komponent A. Det vil i den sammenheng være nyttig å uttrykke r_A som en funksjon av X_A og her kommer et par oppgaver som viser hvordan denne kan finnes.

Eksempel 10.4 Anta at reaksjonen $A \rightarrow P$ med reaksjonshastighet $r = -r_A = kc_A$ skjer i en reaktor med konstant volum V . **Oppgave:** Bestem funksjonen $r_A(X_A)$.

Løsning. Vi har $c_A = n_A/V$ og fra (10.20) får vi at $c_A = c_{A,0}(1 - X_A)$, dvs. vi finner at

$$-r_A = kc_{A,0}(1 - X_A) \quad (10.21)$$

Vi har her antatt at volumet V er konstant, men mer generelt kunne vi ha satt inn uttrykket for $V(X_A)$.

Eksempel 10.5 Anta at reaksjonen $A + B \rightarrow P$ har reaksjonshastighet $r = -r_A = kc_A c_B$.

Oppgave: Bestem funksjonen $r_A(X_A)$.

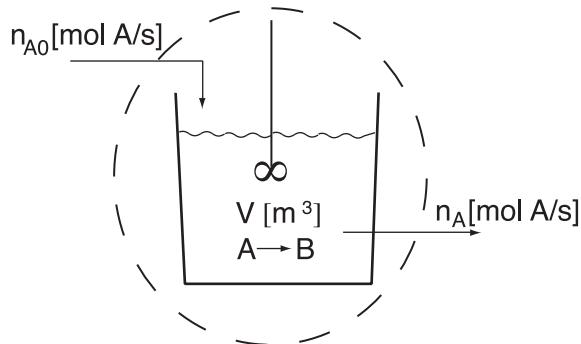
Løsning. Med antagelse om konstant volum har vi fra (10.20) at $c_A = c_{A,0}(1 - X_A)$ og tilsvarende er fra støkiometriene $c_B = c_{B,0} - c_{A,0}X_A$, dvs. vi finner at

$$-r_A = kc_{A,0}c_{B,0} \left(1 - \left(1 + \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} \right) X_A + \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} X_A^2 \right)$$

10.2.1 Ideell blandetanksreaktor (CSTR).

La oss betrakte en kontinuerlig blandetanksreaktor med perfekt blanding (omrøring) (CSTR = *continuously stirred tank reactor*) (se Figur 10.2). Merk at begrepet "ideell blandetank" her betyr at omrøringen er perfekt (*ideal mixing*), og ikke har noe med den termodynamiske antagelsen om en "ideell blanding" (*ideal mixture*). CSTR-reaktoren er velkjent i industrien og er uansett en viktig idealisert reaktortype. Vi antar stasjonære forhold, dvs. det er ingen akkumulering i systemet. Massebalansen "Ut = Inn + Dannet" for komponent A blir da

$$\boxed{\dot{n}_A = \dot{n}_{A,0} + r_A V} \quad [\text{mol A/s}] \quad (10.22)$$



Figur 10.2: Blandetanksreaktor (CSTR)

Denne enkle massebalansen kalles "designligningen" for en CSTR. Ligningen kan løses med hensyn på volumet,

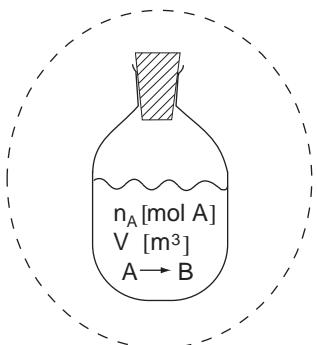
$$V = \frac{\dot{n}_{A0} - \dot{n}_A}{-r_A} \quad (10.23)$$

Vi kan alternativt innføre omsetningsgraden fra (10.20) og får

$$V = \dot{n}_{A0} \frac{X_A}{(-r_A)} \quad [\text{m}^3] \quad (10.24)$$

Merk at vi har antatt perfekt omrøring. Dette betyr at konsentrasjonen er den samme overalt i volumet og at konsentrasjonen i utstrømmen, c_A , er lik den vi har i reaktoren.

10.2.2 Satsreaktor



Figur 10.3: Satsreaktor (reaksjon i begerglass)

La oss nå betrakte en satsvis reaktor (batchreaktor) uten masseutveksling (lukket system) (se Figur 10.3). Et velkjent eksempel er reaksjon i et begerglass. Massebalansen for molmengden av en komponent i et lukket system kan generelt skrives

$$\frac{d}{dt} \text{Beholdning} = \underbrace{(\text{Netto}) \text{dannet ved reaksjon}}_{\text{Pr. tidsenhet}} \quad [\text{mol A/s}] \quad (10.25)$$

For komponent A er beholdningen n_A [mol A], og hvis antar perfekt blanding er mengde dannet (generert) ved reaksjon lik $G_A = r_A V$ [mol A /s]. Vi får

$$\boxed{\frac{dn_A}{dt} = r_A V} \quad [\text{mol A/s}] \quad (10.26)$$

Denne enkle massebalansen kalles designligningen for en satsvis reaktor på differensiell form, og det er ikke gjort noen antagelse om konstant volum. Vi kan innføre omsetningsgraden X_A , ved $n_A = n_{A0}(1 - X_A)$, og siden n_{A0} er konstant gir da massebalansen (10.26) at $n_{A0}d(X_A)/dt = -r_A V$. Separasjon av variable gir da

$$dt = n_{A0} \cdot \frac{dX_A}{-r_A \cdot V}$$

som integrert fra tiden $t = 0$ der $X_A = 0$ til tiden t gir

$$t = n_{A0} \int_0^{X_A(t)} \frac{dX_A}{-r_A \cdot V} \quad [\text{s}] \quad (10.27)$$

Dette er design-ligningen for en satsvis reaktor på integralform.

Advarsel (og et lite spark til de som underviser i kjemi). Ved å innføre konsentrasjonen $c_A = n_A/V$ [mol A/m³] kan vi skrive komponentbalansen (10.26) på formen $d(c_A V)/dt = r_A V$. Antas **konstant volum** fås da

$$\boxed{\frac{dc_A}{dt} = r_A} \quad [\text{mol A/s m}^3] \quad (10.28)$$

I de fleste lærebøker i kjemi og fysikalsk kjemi brukes (10.28) som definisjonen på reaksjonshastigheten r_A , men dette er **helt feil** – se (10.1) for den korrekte definisjonen. Som utledet over er (10.28) komponentbalansen for en satsvis reaktor med konstant volum (som riktig nok er den type reaktorer kjemikere arbeider mest med), og det er kun i dette tilfellet at $r_A = dc_A/dt$. For andre reaktortyper gjelder helt andre uttrykk; for eksempel, for en stasjonær blandetanksreaktor har vi $dc_A/dt = 0$ og hvis vi brukte (10.28) som definisjon på reaksjonshastigheten ville dette vi $r_A = 0$, mens det korrekte fra (10.22) er at $r_A = (n_A - n_{A0})/V \neq 0$.

Bruk av (10.28) til å beregne konsentrasjonen c_A som funksjon av tiden er gitt for ulike reaksjonsordnere i Kapittel 10.2.5 (side 229).

10.2.3 Stempelstrømreaktor (PFR)

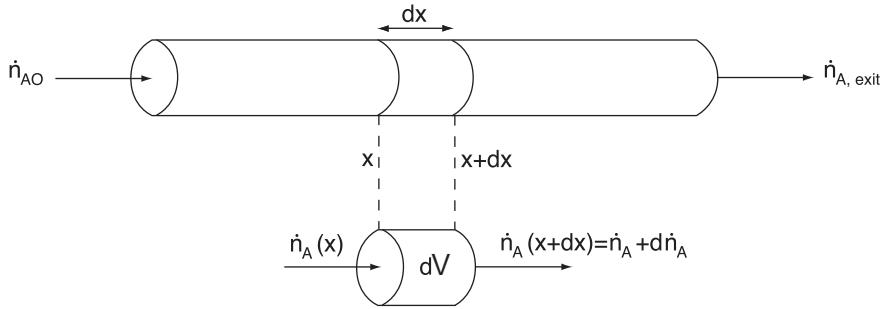
La oss betrakte en reaktor utformet som et langt rør og la oss anta at massen beveger seg i *stempelstrøm* bortover reaktoren (se Figur 10.4). Dette kalles en rørreaktor og det idealiserte tilfellet uten tilbakeblanding kalles en stempelstrømreaktor (*plug flow reactor; PFR*).

Vi tenker oss at reaktoren deles opp i et stort (uendelig) antall små volumer dV . Innenfor hvert av disse små volumene kan vi da anta perfekt blanding (som for en CSTR), og komponentmassebalansen over et lite volum blir (se figuren)

$$\begin{aligned} \text{Mol A inn :} & \quad \dot{n}_A \\ \text{Mol A ut :} & \quad \dot{n}_A + d\dot{n}_A \\ \text{Mol A dannet :} & \quad r_A \cdot dV \end{aligned}$$

Massebalansen “Ut = Inn + Dannet” gir da

$$\boxed{d\dot{n}_A = r_A dV} \quad [\text{mol A/s}] \quad (10.29)$$



Figur 10.4: Stempelstrømreaktor bestående av mange små volumelementer

som kalles designligningen på differensiell form for en PFR. Her er omsetningsgraden gitt ved uttrykket $\dot{n}_A = \dot{n}_{A0}(1 - X_A)$ som differensiert gir $d\dot{n}_A = -\dot{n}_{A0}dX_A$ og (10.29) kan skrives $-\dot{n}_{A0}dX_A = r_A dV$. Vi separerer variablene og får $dV = \dot{n}_{A0}dX_A/(-r_A)$. Integrasjon fra innløpet der $V = 0$ og $X_A = 0$ til volumet V gir da (merk at $V = \int_0^V dV$):

$$V = \dot{n}_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (10.30)$$

som kalles designligningen for en PFR på integralform. Merk fra denne utledningen at n identiske blandetanksreaktorer (CSTR) i serie hver med volum V/n vil oppføre seg som en PFR-reaktor med volum V dersom $n \rightarrow \infty$.

10.2.4 Sammenligning av reaktortyper

Vi skal nå se på et eksempel der vi bruker massebalanseligningene utledet over til å bestemme nødvendig reaktorvolum for å oppnå en gitt omsetningsgrad i en PFR og i en CSTR.

Eksempel 10.6 Beregning av reaktorvolum. Vi betrakter en 1. ordens reaksjon $A \rightarrow B$ med reaksjonshastighet

$$-r_A = kc_A$$

Reaksjonen antas å skje isotermt og ved denne temperaturen er hastighetskonstanten $k = 0.036 s^{-1}$. Føden er på $\dot{n}_0 = 200 \text{ mol/s}$ og har konsentrasjon $c_{A0} = 5.5 \text{ mol/l}$. Det kan antas at molar tettet er konstant lik $c_0 = 50 \text{ mol/l}$. Ønsket omsetningsgrad i reaktoren er $X_A = 0.8$. Beregn nødvendig volum for (a) en CSTR og (b) en stempelstrømreaktor (PFR).

Løsning. For denne 1. ordens reaksjonen har vi fra (10.21) at $-r_A = kc_A = kc_{A0}(1 - X_A)$. Videre er

$$\dot{n}_{A0} = x_{A0} \dot{n}_0 = \frac{c_{A0}}{c_0} \dot{n}_0$$

der \dot{n}_0 [mol/s] er fødemengden.

(a) **Blandetanksreaktor.** Fra "designligningen" (10.24) (dvs. komponentbalansen) for en CSTR har vi at

$$V = \frac{\dot{n}_{A0} X_A}{-r_A} = \frac{\dot{n}_0 \cdot c_{A0} X_A}{c_0 \cdot k \cdot c_{A0}(1 - X_A)} = \frac{\dot{n}_0}{kc_0} \frac{X_A}{(1 - X_A)} \quad (10.31)$$

Vi merker oss at fødekoncentrasjonen faller ut for tilfellet med 1. ordens reaksjon i en CSTR. Innsatt tall får vi da

$$V = \frac{200 \text{ mol/s}}{0.036 \text{ s}^{-1} \cdot 50 \text{ mol/l}} \frac{0.8}{1 - 0.8} = 444 \text{ l}$$

(b) **Stempelstrømreaktor.** Fra integralformen (10.30) av "designligningen" (den integrerte massebalansen) for en PFR har vi

$$V = \dot{n}_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{\dot{n}_{A0}}{c_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k(1-X_A)} = \frac{\dot{n}_0}{c_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k(1-X_A)}$$

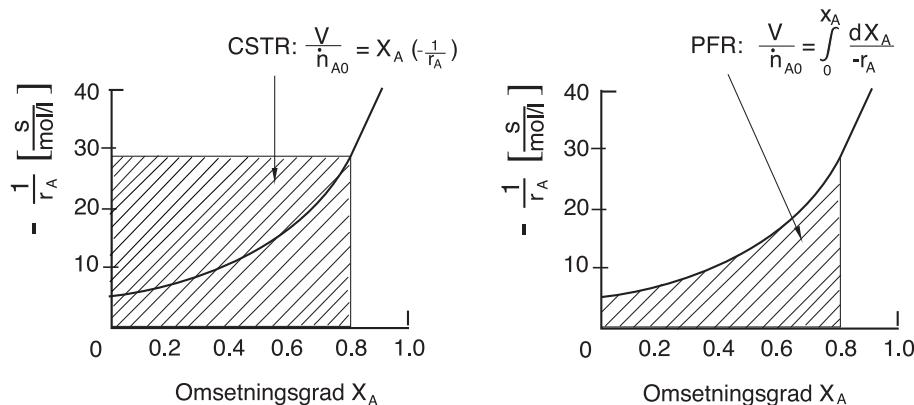
Her kan integralet integreres analytisk siden $\int dx/(1-x) = -\ln(1-x)$, og vi får

$$V = \frac{\dot{n}_0}{k c_0} \ln \frac{1}{1-X_A} \quad (10.32)$$

Vi ser igjen at fødekoncentrasjonen faller ut. Innsatt tall får vi da

$$V = \frac{200 \text{ mol/s}}{0.036 \text{ s}^{-1} \cdot 50 \text{ mol/l}} \cdot \ln 5 = 178 \text{ l}$$

som er vesentlig mindre enn for en CSTR.



Figur 10.5: Grafisk bestemmelse av reaktorvolum (Levenspiel-plott)

I dette enkle eksemplet kunne integralet for PFR løses analytisk, men for andre tilfeller er det ofte enklere med en grafisk løsning der vi plotter $\frac{1}{r_A}$ som funksjon av X_A (Levenspiel-plott). En grafisk løsning gir også innsikt, og fra Figur 10.5 ser vi at en PFR er bedre enn en CSTR så lenge $\frac{1}{r_A}$ øker når X_A øker, dvs. så lenge $-r_A$ avtar når X_A øker. Dette gir følgende regel:

For tilfellet med én reaksjon som skjer isotermt gir en stempelstrømreaktor (PFR) mindre reaktorvolum enn en blandetanksreaktor (CSTR) dersom reaksjonshastigheten avtar med økende omsetningsgrad, dvs. så lenge reaksjonsorden er positiv.

Dette er også ganske enkelt å forstå: For en reaksjon med positiv orden vil reaksjonen gå raskest når konsentrasjonen av reaktantene er høy. Det er da opplagt ugunstig med en blandetanksreaktor der føden blandes direkte inn i reaktoren slik at all reaksjonen foregår ved den "lave" utløpskonsentrasjonen for reaktantene.

For reaksjoner med negativ reaksjonsorden, f.eks. for autokatalytiske reaksjoner (slik vi f.eks. har for biologisk cellevekst) vil en CSTR-reaktor være best.

For tilfeller med flere reaksjoner kan en CSTR-reaktor være mer gunstig enn en PFR selv for "normale" reaksjoner med positiv reaksjonsorden. Dette kan for eksempel være tilfelle dersom hovedreaksjonen er 1.ordens ($r_1 = k_1 c_A$) og vi har en 2.ordens uønsket bireaksjon ($r_2 = k_2 c_A^2$), siden det da er gunstig for selektiviteten å holde c_A lav (siden $r_1/r_2 = k_1 k_2 c_A^{-1}$ har negativ "orden").

All diskusjonen i dette avsnittet gjelder isoterme reaksjoner. For en adiabatisk reaktor med eksoterm reaksjon og "kald" føde vil også en CSTR kunne være best. Dette skyldes at reaksjonen går raskere ved høyere temperatur, og reaksjonen vil ha vanskelig for å "komme i gang" i en stempelstrømreaktor siden føden er kald, mens derimot i en CSTR vil føden blandes direkte inn i den varme reaktoren. I praksis løses dette problemet for stempelstrømreaktoren ved at man bruker den varme produktstrømmen fra reaktoren til å forvarme føden (se f.eks. Figur 4.15, side 113).

Likhetsmålinger mellom satsreaktor og stempelstrømreaktor

Ved å innføre $\dot{n}_{A0} = \dot{V}_0 c_{A0}$, der \dot{V}_0 [m³/s] er fødestrømmen til reaktoren, i uttrykket (10.30) for volumet av en stempelstrømreaktor, får

$$\tau_0 = \frac{V}{\dot{V}_0} = c_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (10.33)$$

som er et uttrykk for oppholdstiden τ_0 i reaktoren basert på fødebetingelsene. Dette kan sammenlignes med uttrykket (10.27) for nødvendig reaksjonstid t i en satsvis reaktor. Hvis vi antar at volumet V i den satsvise reaktoren er konstant, kan vi trekke V utenfor integralet i (10.27) og skrive

$$t = c_{A0} \int_0^{X_A(t)} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (10.34)$$

der $c_{A0} = n_{A0}/V$ er konsentrasjonen når reaksjonen starter. Sammenligner vi (10.33) og (10.34) ser vi at uttrykket for oppholdstiden τ_0 i stempelstrømreaktoren er identisk med uttrykket for reaksjonstiden t i satsreaktoren. Intuitivt kan vi tenke oss at et lite volum som seiler gjennom en stempelstrømreaktor i løpet av tiden t vil komme til samme tilstand som et lite volum som oppholder seg tiden t i en satsreaktor.

En annen måte å se dette på er ved å sammenligne massebalanseligningene satsreaktoren i (10.26) og stempelstrømreaktoren i (10.29). Disse er identiske hvis vi i den siste innfører $dx = dV/V$ der x er den dimensjonsløse reaktorlengden fra 0 til 1:

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V \quad \text{og} \quad \frac{dn_A}{dx} = r_A V$$

10.2.5 Bestemmelse av reaksjonsorden og hastighetskonstant

Vi skal her se på hvordan vi kan bestemme reaksjonsorden α og hastighetskonstant k basert på eksperimentelle konsentrasjonsdata fra en *isoterm satsvis reaktor* ("reaksjon i begerglass").

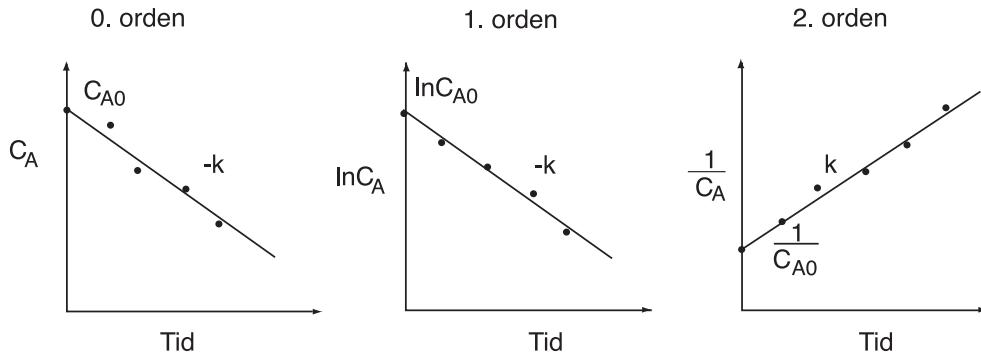
Hvis vi kun har én reaksjon (A → produkt) og antar konstant volum, gir massebalansen for komponent A i en satsreaktor at

$$\frac{dc_A}{dt} = r_A \quad [\text{mol A/s m}^3] \quad (10.35)$$

La oss anta at

$$-r_A = k c_A^\alpha \quad (10.36)$$

der vi antar k konstant siden reaksjonen skjer isotermt. Vi ser på ulike antagelser om reaksjonsorden α :



Figur 10.6: Eksperimentell bestemmelse av hastighetskonstanten k

1. $\alpha = 0$ (0.ordens reaksjon). Da er $dc_A/dt = -k$ som gir $dc_A = -kdt$ som integrert fra c_{A0} ved tiden 0 til c_A ved tiden t gir

$$c_A = c_{A0} - kt \quad (10.37)$$

dvs. for en 0.ordens reaksjon fås en rett linje med stigningstall $-k$ dersom vi plotter c_A mot tid (se Figur 10.6).

2. $\alpha = 1$ (1.ordens reaksjon). Da er $dc_A/dt = -kc_A$ som separert gir $\frac{dc_A}{c_A} = -kdt$ som integrert fra c_{A0} ved tiden 0 til c_A ved tiden t gir $\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -kt$ eller

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - kt \quad (10.38)$$

dvs. for en 1.ordens reaksjon fås en rett linje med stigningstall $-k$ dersom vi plotter $\ln c_A$ mot tid (se Figur 10.6).

3. $\alpha = 2$ (2.ordens reaksjon). Da er $dc_A/dt = -kc_A^2$ som separert gir $\frac{dc_A}{c_A^2} = -kdt$ som integrert fra c_{A0} ved tiden 0 til c_A ved tiden t gir

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + kt \quad (10.39)$$

dvs. for en 2.ordens reaksjon fås en rett linje med stigningstall k dersom vi plotter $1/c_A$ mot tid (se Figur 10.6).

4. Mer generelt har vi for $n \neq -1$ at $\int x^n dx = \frac{1}{n+1}x^{n+1}$ dvs. (sett $n = -\alpha$) at $\int \frac{1}{x^\alpha} dx = \frac{-1}{\alpha-1}x^{-\alpha+1}$. For en reaksjon av orden $\alpha \neq 1$ har vi da at $dc_A/dt = -kc_A^\alpha$ som gir $dc_A/c_A^\alpha = -kdt$ som integrert gir

$$c_A^{(1-\alpha)} = c_{A0}^{(1-\alpha)} + (\alpha-1)kt \quad (10.40)$$

dvs. for en reaksjon av orden $\alpha \neq 1$ fås en rett linje med stigningstall $(\alpha-1)k$ dersom vi plotter $c_A^{1-\alpha}$ mot tid. Ved å opphøye c_A i ulike potenser og sjekke om man får en rett linje som funksjon av t kan man bestemme orden α , selv for tilfeller der α ikke er heltallig.

Metoden beskrevet over for bestemmelse av reaksjonsorden kalles "integralmetoden". Den viktigste antagelsen er at reaksjonshastigheten kan skrives på formen (10.36), dvs. at enten (1) kun én reaktant (komponent A) inngår i kinetikken, eller (2) vi har $c_{A0} = c_{B0}$ for reaksjonen $A + B \rightarrow \cdot$, eller (3) de andre komponentene som inngår i kinetikken foreligger i så stort overskudd at deres konsentrasjon ikke varierer med tiden.

Dersom disse forutsetningene ikke er tilstede anbefales det at man formulerer en modell og tilpasser (estimerer) parameterene i hastighetsuttrykket numerisk (f.eks. ved hjelp av

Matlab). Anta for eksempel at vi betrakter reaksjonen $A + B \rightarrow P$ og vi har antatt at reaksjonshastigheten er på formen $r = kc_A^\alpha c_B^\beta$. Her er det ved en gitt temperatur tre ukjente parametere: k , α og β . Disse kan bestemmes numerisk ved at man søker de verdiene som gir minst avvik mellom målte og beregnede verdier for f.eks. $c_A(t)$ og $c_B(t)$.

Øving 10.2 Halveringstid. En metode for å bestemme reaksjonsorden, er å se på sammenhengen mellom halveringstiden for A og startkonsentrasjonen c_{A0} . Vis at halveringstiden for en 1.ordens reaksjon er $t_{1/2} = \ln 2/k$, dvs. uavhengig av c_{A0} . Utled for $\alpha \neq 1$ det generelle uttrykket for $t_{1/2}$, og vis at halveringstiden øker med c_{A0} for $\alpha < 1$, og avtar med c_{A0} for $\alpha > 1$.

10.2.6 Valg av reaksjonsbetingelser

Det optimale valg av reaksjonsbetingelser avhenger av kinetikken for reaksjonene som inngår, av likevekten, av reaktortypen, og av forhold utenom selve reaktoren slik som kostnader knyttet til separasjon og resirkulering. Vi går ikke inn på alt dette her (dette temaet hører til prosess-systemteknikken), men vil gi noen enkle retningslinjer angående valg av temperatur og trykk i reaktoren.

La oss først se på *trykket* i en gassfasereaktor (evt. konsentrasjon i en væskefasereaktor). For å øke reaksjonshastigheten (og minske reaktorvolumet) er det gunstig med høyt trykk. Ifølge Le Chateliers prinsipp er videre reversible reaksjoner med moltallsreduksjon (f.eks. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$) likevektsmessig favorisert av høyt trykk, mens reversible reaksjoner med moltallsøkning (f.eks. $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$) er favorisert av lavt trykk.

La oss se på *temperaturen*. For å øke reaksjonshastigheten (og minske reaktorvolumet) er det gunstig med høy temperatur. Ifølge Le Chateliers prinsipp er imidlertid reversible eksoterme reaksjoner (f.eks. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ med $\Delta_r H^\ominus(298) = -92$ kJ/mol) likevektsmessig favorisert av lav temperatur. Reversible endotermiske reaksjoner (f.eks. $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ med $\Delta_r H^\ominus(298) = +206$ kJ/mol) er også likevektsmessig favorisert av høy temperatur.

Men det er mange andre hensyn å ta. Det viktigste er ofte bireaksjoner, dvs. reaksjonsbetingelsene velges ofte for å undertrykke bireaksjoner, og dette kan endre konklusjonen drastisk.

Et annet hensyn er utnyttelse av reaksjonsvarmen (eksoterm reaksjon), evt. tilførsel av varme (endoterm reaksjon). Generelt er varme mer verdifull ved høy temperatur (fordi den da kan brukes til mer, se f.eks. Carnotvirkningsgraden). For å utnytte varmen fra en eksoterm reaksjon bør derfor reaksjonen skje ved høy temperatur (som er omvendt at det som er gunstig likevektsmessig). Tilsvarende, for å kunne benytte "lavverdig" varme til en endoterm reaksjon bør reaksjonen skje ved lav temperatur (som igjen er omvendt at det som er gunstig likevektsmessig). De optimale reaksjonsbetingelser for en gitt prosess finnes ved å veie de ulike faktorer opp mot hverandre. For kjemiske prosessanlegg gjøres dette ut fra økonomiske kriterier.

Oppgaver

Øving 10.3 Den irreversible væskefasereaksjonen $A \rightarrow P$ med hastighetsligningen $-r_A = kc_A$ skjer i en isoterm ideell blandetanksreaktor (CSTR). Væskens tetthet kan antas konstant. Volumetrisk fødehastighet er $0.1\text{ m}^3/\text{min}$, $c_{A0} = 10\text{ mol/m}^3$ og reaktorvolumet er 1 m^3 . Temperaturen er 50°C og hastighetskonstanten ved denne temperaturen er bestemt til å være 0.003 s^{-1} .

(a) Hva blir omsetningsgraden ut av reaktoren?

(b) Reaksjonen utføres i stedet i en isoterm stempelstrømreaktor (PFR) med volum 1 m³.

Hva blir omsetningsgraden nå?

Svar. (a) 0.643. (b) 0.835.

Øving 10.4 Den homogene væskefasreaksjonen $A \rightarrow P$ utføres i en isoterm ideell blandetanksreaktor (CSTR). Reaksjonshastigheten er gitt ved $(-r_A) = kc_A$. Hastighetskonstanten er bestemt ved to temperaturer: $k = 0.015 \text{ s}^{-1}$ (50°C) og $k = 0.024 \text{ s}^{-1}$ (60°C). Reaksjonen skjer i overskudd løsningsmiddel slik at tettheten er konstant. Volumetrisk fødehastighet er $72 \text{ m}^3/\text{h}$ og $c_{A0} = 10 \text{ mol/m}^3$.

(a) Formulér massebalansen for komponent A over systemet.

(b) Reaksjonen utføres ved 65°C . Hvilket reaktorvolum er nødvendig for å oppnå en omsetningsgrad på 94%?

(c) Ved en feil stenges varmetilførselen til systemet slik at temperaturen synker til 35°C .

Hva blir omsetningsgraden nå?

Svar. (a) $n_A = n_{A0} - kc_A V$. (b) 13.1 m^3 . (c) 85.4% ($E/R = 3420$).

Øving 10.5 Komponent A dimeriserer ved den irreversible væskefasreaksjonen $2B \rightarrow P$ med reaksjonshastighet $r_P = kc_A^2$. Reaksjonen skal gjennomføres i en kontinuerlig blandetanksreaktor (CSTR). Volumetrisk fødehastighet er $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$ og $c_{A0} = 2 \text{ mol/l}$. Hastighetskonstanten er ved 363 K bestemt til $k = 0.0003 \text{ l/mol s}$. Reaksjonens aktiveringsenergi er $E = 96 \text{ kJ/mol}$.

(a) Reaksjonen skal utføres ved 386 K . Bestem hastighetskonstanten ved denne temperaturen.

(b) Formulér massebalansen for komponent A

(c) Gitt at omsetningsgraden av A skal være 66%, hva blir reaktorvolumet?

(d) Vil omsetningsgraden øke dersom du erstatter CSTR-reaktoren med en stempelstrømreaktor (PFR) med samme volum (begrunn svaret)?

Svar. (a) 0.0020 mol/l s . (b) $n_A = n_{A0} - 2kc_A^2 V$. (c) 74.1 m^3 . (d) Ja (reaksjonsorden positiv).

Øving 10.6 (a) Den irreversible væskefasreaksjonen $A \rightarrow P$ med hastighetsligningen $-r_A = kc_A$ skjer i en isoterm satsreaktor med konstant volum. Etter 5 minutter er omsetningsgraden av A 30%. Hvor lang tid tar det før omsetningsgraden er 50%?

Data: $T = 323 \text{ K}$, $c_{A0} = 1 \text{ mol/l}$, $V_{\text{satsvis}} = 100 \text{ l}$.

(b) Reaksjonen utføres i stedet i en isoterm stempelstrømreaktor (PFR) med volum 1 m³ og fødehastighet $0.1 \text{ m}^3/\text{min}$. Hva blir omsetningsgraden nå?

Svar. (a) $k = 0.0713 \text{ min}^{-1}$ gir $t = 9.72 \text{ min}$. (b) Oppholdstid 10 min gir 51%.

Øving 10.7 I en industriell prosess dannes et giftig avfallsprodukt G. Stoffet G foreligger i avløpsvannet fra fabrikken, og fjernes ved at det omdannes til det harmløse stoffet H i en kjemisk reaksjon. Den 1. ordens reaksjonen $G = H$ skjer i denne løsningen som er så fortynnet at vi kan regne konstant tetthet og volum. Du har studert reaksjonen en ideell batchreaktor ved 50°C og funnet følgende data:

tid (min)	c_G [mol/m ³]
0	13.53
18	7.73
36	4.40
54	2.47
72	1.39
90	0.77
108	0.44
126	0.25

(a) Bestem reaksjonens hastighetskonstant k ved $50^\circ C$, k_{50} .

(b) Gitt at aktiveringsenergien for reaksjonen er 100 kJ/mol : Hva blir hastighetskonstanten ved $33^\circ C$, k_{33} ? (Dersom du ikke har fått til oppgave a) kan du anta at $k_{50} = 0.003 \text{ min}^{-1}$).

(c) Reaksjonen utføres industrielt i en kontinuerlig ideell og isoterms blandetanksreaktor (CSTR). $1 \text{ m}^3/\text{h}$ avløpsvann som inneholder 10 mol/m^3 av stoffet G skal behandles. Avløpsvannet og reaktoren holder temperaturen $33^\circ C$. Kravet fra myndighetene er at konsentrasjonen av stoffet G ikke skal overstige 1 mol/m^3 for at vannet skal kunne slippes ut. Hvor stor må reaktoren være når dette kravet skal oppfylles?

(d) Fabrikken utvides, og mengden avløpsvann som skal rennes for G dobles (konsentrasjonen av G er fortsatt 10 mol/m^3). Konsesjonen fra myndighetene gir imidlertid ikke anledning til å øke det totale utslippet av G (dvs. vi må samtidig halvere utløpskonsentrasjonen fra 1 til 0.5 mol/m^3). Foreslå to alternative løsninger for å oppnå tilstrekkelig rensekapasitet. Diskuter (gjerne supplert med beregninger) hvilken løsning du vil velge.

Svar. (a) 0.0319 min^{-1} , (b) 0.0040 min^{-1} , (c) 37.6 m^3 .

234

PROSESSTEKNIKK

MASSE- OG ENERGIBALANSER

3. UTGAVE

Kapittel 11

Prosessdynamikk

I et dynamisk system endrer verdien av variablene seg med tid, og vi skal her kvantifisere det kjente faktum at "ting tar tid". I kapittelet tar vi for oss dynamisk modellering, dynamiske responser (analyse) og dynamisk simulering (numerisk beregning).

11.1 Innledning

Noen grunner til at vi ønsker å betrakte systemets dynamikk og fremskaffe dynamiske modeller:

1. For å beskrive tidsforløpet av satsvise prosesser.
2. For å beskrive transiente forløp av kontinuerlige prosesser (dynamisk forløp fra en stasjonærtilstand til en annen).
3. For å forstå prosessens dynamikk (analyse), for eksempel som uttrykt ved tidskonstanten for responsen.
4. For å lage "treningssimulator" til bruk for opplæring og trening av operatører
5. Til "hva skjer hvis" studier, for eksempel som et verktøy i en HAZOP-analyse (f.eks. "hva skjer hvis denne ventilen stenges").
6. Til bruk for optimalisering og regulering (reguleringsstruktur, innstilling av regulatorparametere, modellbasert regulering).

De dynamiske modeller vi betrakter i denne boka er gitt i form av differensialligninger på formen

$$\frac{dy}{dt} = f(y, u) \quad (11.1)$$

der u er de uavhengige variable og y de avhengige variable sett fra et årsaks-virknings-forhold. Med en dynamisk modell kan man, gitt systemets initielle tilstand (gitt $y(t_0) = y_0$) og gitt verdien av alle de uavhengige variable (gitt $u(t)$ for $t > t_0$), beregne verdien av de avhengige variable som funksjon av tid (beregne $y(t)$ for $t > t_0$).

Den stasjonære modellen $f(y, u) = 0$ gir sammenhengen mellom variablene u og y for spesielt tilfellet der vi ikke har noen tidsvariasjon, slik at $dy/dt = 0$ ("systemet er i ro"). De aller fleste modeller vi har studert til nå har vært stasjonære, dvs. tiden t har ikke vært en variabel.

Basisen for en dynamisk modell kan være

1. Fundamental/teoretisk: Fra balanseligninger + fysikk/kjemi; se neste avsnitt
2. Regresjonsbasert/empirisk: Fra eksperimentelle måledata

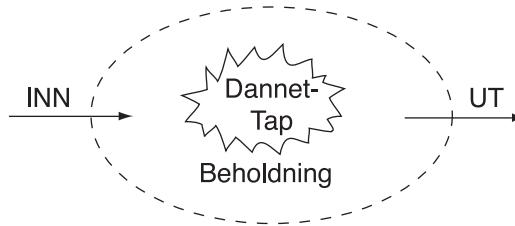
Ofte brukes en kombinasjon der enkelte parametere i den teoretiske modellen fremskaffes fra måledata.

Kommentar om notasjon. Prikknotasjonen \dot{B} brukes andre steder i denne boka for å angi rater (strømmengder pr. tidsenhet). Imidlertid brukes i en del annen litteratur, spesielt

innen reguleringsteknikken, prikknotasjon for å angi tidsderivert (dvs. $\dot{x} \equiv dx/dt$). Siden vi i dette kapitlet vil arbeide med både tidsderiverte og rater, velger vi her for å unngå forvirring å sløyfe all bruk av prikknotasjon. Følgende egne symboler vil bli brukt for rater (strømmengder pr. tidsenhet):

- Molstrøm: $F = \dot{n}$ [mol/s]
- Massestrøm: $w = \dot{m}$ [kg/s]
- Volumstrøm: $q = \dot{V}$ [m³/s]

11.2 Modellering: Dynamiske balanser



Figur 11.1: Balanseprinsippet

Vi betrakter et system avgrenset av en grenseflate ("kontrollvolum"). Utgangspunktet for en fundamental teoretisk modell er systemets balanseligninger (se Kapittel 2) som for en balanserbar størrelse kan skrives

$$\underbrace{\text{Endring Beholdning}}_{\substack{\text{akkumulert i systemet}}} = \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut}}_{\substack{\text{gjennom systemets grenseflate}}} + \underbrace{\text{Dannet} - \text{Tap}}_{\substack{\text{internt i systemet}}}$$

I dette kapitlet gjelder leddene "endring", "inn", "ut", "dannet" og "tap" pr. tidsenhet. I prosessteknikken bruker vi vanligvis balanser for total masse, komponentmasse, energi og impuls. Total masse, energi og impuls er konserverte størrelser slik at leddene for "dannet" og "tap" er null. Komponentmasse er ikke konservert slik at vi her må ha med et ledd for "netto dannet ved kjemisk reaksjon" som representerer summen av "dannet" og "tapt".

Den generelle balanseligningen *pr. tidsenhet* kan matematisk skrives (se (2.5) side 36):

$$\frac{dB}{dt} = B_{\text{inn}} - B_{\text{ut}} + B_{\text{dannet}} - B_{\text{tap}} \quad (11.2)$$

Her er B beholdningen av størrelsen vi ser på (innenfor systemets grenseflate), $\frac{dB}{dt}$ er endringen i beholdningen pr. tidsenhet, $B_{\text{inn}} - B_{\text{ut}}$ er netto tilført gjennom systemets grenseflate (med massestrømmer eller gjennom vegg), og $B_{\text{dannet}} - B_{\text{tap}}$ er netto tilført internt i systemet. For konserverte størrelser (f.eks. masse og energi) er $B_{\text{dannet}} = 0$ og $B_{\text{tap}} = 0$.

Tidligere har vi som oftest antatt at $dB/dt = 0$, dvs. vi har betraktet en stasjonær prosess. I dette kapitlet skal vi se spesielt på det **dynamiske** tilfellet hvor $dB/dt \neq 0$.

I prinsippet er balanseligningene enkle å formulere, men problemet kan være å bestemme:

1. Hvilket kontrollvolum (hvor trekker vi grenseflaten for det vi balanserer)?
2. Hvilken balanse (hvilken størrelse ser vi på, f.eks. masse eller energi)?

Svaret på det siste spørsmålet er typisk:

- Interessert i masse, volum eller trykk: Massebalanse
- Interessert i konsentrasjon: Komponentbalanse
- Interessert i temperatur: Energibalanse
- Interessert i vekselvirkningen mellom strømning og trykk: Mekanisk energibalanse (= impulsbalanse = Bernoulli = Newtons 2. lov) (i noen av eksemplene under vil vi bruke den statiske impulsbalansen der ledet for akselerasjon er neglisjert).

Vi vil nå vise hvordan den dynamiske modellen kan utledes fra balanseligningene for total masse, komponentmolmengde og energi. Dette vil samtidig gi en oversikt over og repetisjon av materiale presentert i tidligere kapitler.

11.2.1 Dynamisk total massebalanse

Den totale massebalansen kan skrives pr. tidsenhet

$$\boxed{\frac{dm}{dt} = w_{\text{inn}} - w_{\text{ut}}} \quad [\text{kg/s}] \quad (11.3)$$

der m [kg] er systemets masse ("beholdningen av masse innenfor kontrollvolumet"), dm/dt [kg/s] er endringen i massebeholdning pr. tidsenhet, og $w_{\text{inn}} - w_{\text{ut}}$ [kg/s] er masse pr. tidsenhet som følger med **strømmene**. Ved å innføre tettheten får

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_{\text{inn}} q_{\text{inn}} - \rho_{\text{ut}} q_{\text{ut}}$$

der V [m^3] er systemets volum, q_{inn} [m^3/s] og q_{ut} [m^3/s] er volumstrømmene, og ρ, ρ_{inn} og ρ_{ut} [kg/m^3] er de tilhørende (midlere) tettheter.

For væskesystemer kan man ofte anta at tettheten ρ er konstant (dvs. $\rho = \rho_{\text{inn}} = \rho_{\text{ut}} =$ konstant), og massebalansen forenkles til følgende "volumbalanse"

$$\frac{dV}{dt} = q_{\text{inn}} - q_{\text{ut}} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (11.4)$$

Det er her brukt anførselstegn for å markere at volum generelt *ikke* er en konservert størrelse. I praksis er det ofte væskenvåt (høyden h [m]) som er av interesse. Sammenhengen mellom volum og nivå er $V = Ah$ for konstant tverrsnittarealet A [m^2], og $V = \int A(h)dh$ generelt der A varierer med høyden. Vi får da at

$$\frac{dV}{dt} = A \frac{dh}{dt} + h \frac{\partial A}{\partial h} \frac{dh}{dt}$$

der det siste ledet er null for konstant A ($\partial A / \partial h = 0$).

Merk at total molmengde i systemet generelt ikke er en konservert størrelse, dvs. den totale molbalansen blir

$$\frac{dn}{dt} = F_{\text{inn}} - F_{\text{ut}} + G \quad [\text{mol/s}] \quad (11.5)$$

der G [mol/s] er total moltallsendring pga. kjemiske reaksjoner.

11.2.2 Dynamisk komponentbalanse

Den dynamiske **komponentbalansen** kan for en vilkårlig komponent A skrives pr. tidsenhet

$$\boxed{\frac{dn_A}{dt} = F_{A,\text{inn}} - F_{A,\text{ut}} + G_A} \quad [\text{molA/s}] \quad (11.6)$$

(vi bruker vanligvis molbasis, men komponentbalansen kan også skrives på vektbasis [kg A/s]). Her er n_A [mol A] beholdningen (mengden) av komponent A innenfor systemets kontrollvolum, $F_{A,\text{inn}} - F_{A,\text{ut}}$ [mol A/s] er mengden som følger med strømmene, og G_A [mol A/s] er netto generert av komponent A ved kjemiske reaksjoner. Denne kan fra (3.7) beregnes fra

$$G_A = \sum_j \nu_{A,j} \xi_j \quad [\text{mol A/s}]$$

der $\nu_{A,j}$ støkiometrisk koeffisient for komponent A i reaksjon j , og ξ_j [mol/s] er reaksjonsomfanget for reaksjon j . I stedet for reaksjonsomfanget kan man alternativt bruke reaksjonshastigheten og fra (10.6) skrive

$$G_A = \int_0^V \underbrace{\sum_j \nu_{A,j} r_j}_{r_A} dV \quad [\text{mol A/s}] \quad (11.7)$$

hvor r_j [mol/ $\text{m}^3 \text{s}$] er reaksjonshastigheten for reaksjon j . Reaksjonshastigheten er en funksjon av konsentrasjon og sammensetning, og vil generelt variere med posisjonen i reaktoren (og derfor integralet i (11.7)). For eksempel, for en 1.ordens reaksjon $A \rightarrow B$ kan vi ha at

$$r = k(T) c_A \quad [\text{mol A/s m}^3]$$

Her er $r_A = -r$ hvor fortegnet er negativt fordi A fjernes ved reaksjonen og støkiometrisk koeffisient er -1 . Vi antar ofte at temperaturavhengigheten for hastighetskonstanten k følger Arrhenius' ligning

$$k(T) = A e^{-E/RT}$$

der A er en konstant og E [J/mol] er aktiveringsenergien. Vi innfører

$$\bar{c}_A = n_A/V; \quad c_{A,\text{inn}} = F_{A,\text{inn}}/q_{\text{inn}}; \quad c_{A,\text{ut}} = F_{A,\text{ut}}/q_{\text{ut}}$$

der \bar{c}_A [mol/ m^3] er midlere konsentrasjon av A i reaktoren. Videre defineres midlere reaksjonshastighet $\bar{r}_A = (\int r_A dV)/V$.

Da er $G_A = \bar{r}_A V$ og komponentbalansen kan skrives

$$\boxed{\frac{d(\bar{c}_A V)}{dt} = c_{A,\text{inn}} q_{\text{inn}} - c_{A,\text{ut}} q_{\text{ut}} + \bar{r}_A V} \quad [\text{mol A/s}] \quad (11.8)$$

Vi har her skrevet balansen på konsentrasjonsbasis, men alternativt kunne vi ha brukt molfraksjon eller vektfraksjon.

Eksempel 11.1 Ideell blandetanksreaktor (CSTR). Vi har her perfekt blanding og vi trenger ikke bruke middelverdier, dvs. $\bar{c}_A = c_A$ og $\bar{r}_A = r_A$. Videre er $c_{A,\text{ut}} = c_A$ og komponentbalansen (11.8) blir

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = c_{A,\text{inn}} q_{\text{inn}} - c_A q_{\text{ut}} + r_A V \quad (11.9)$$

Hvis vi tillegg antar konstant tetthet ρ kan vi innføre "volumbalansen" (11.4) slik at venstre side av (11.9) blir

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = c_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dc_A}{dt} = c_A (q_{\text{inn}} - q_{\text{ut}}) + V \frac{dc_A}{dt}$$

"Ut-leddet" i (11.9) faller da ut og komponentbalansen for en CSTR blir:

$$\boxed{V \frac{dc_A}{dt} = (c_{A,\text{inn}} - c_A) q_{\text{inn}} + r_A V} \quad [\text{mol A/s}] \quad (11.10)$$

Merk at med antagelsen om konstant tetthet gjelder denne ligningen selv om volumet V varierer.

Med litt trening kan man greie å sette opp balanser som (11.10) direkte: "Det som driver konsentrasjonsendringen i blandetanken er den kjemiske reaksjonen samt at innstrømmen har en annen sammensetning enn tanken". Generelt anbefales det imidlertid at man starter fra basisligningen (11.6).

11.2.3 Dynamisk energibalanse

Det finnes svært mange energiformer som bidrar til systems totale energi: indre energi (U), kinetisk energi, potensiell energi, elektromagnetisk energi, overflateenergi, osv. Av disse er vanligvis indre energi den dominerende i våre systemer, så vi velger å *neglisjere de andre energiformene* i balanseligningene under (men du må gå tilbake til utgangspunktet og ta dem med om det skulle trenges i en konkret situasjon). Hvis vi i energibalansen (4.10) betrakter en tidsperiode Δt der endringen i systemets indre energi er $\Delta U = U_f - U_0$, deler på Δt og lar $\Delta t \rightarrow 0$, fås den dynamiske energibalansen:

$$\boxed{\frac{dU}{dt} = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q + W_s - p_{\text{ex}} \frac{dV}{dt}} \quad [\text{J/s}] \quad (11.11)$$

Her er U [J] indre energi for systemet (innenfor kontrollvolumet), mens $H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}}$ er summen av indre energi i strømmene samt strømningsarbeidet som strømmene utfører på systemet idet de "dyttes" inn eller ut av systemet. Leddet $-p_{\text{ex}} \frac{dV}{dt}$ er (det negative) arbeidet som tilføres systemet når dets volum økes; det er neglisjerbart for de fleste systemer. Q [J/s] er tilført varme (gjennom systemets vegg), mens W_s [J/s] er tilført nyttig mekanisk arbeid (vanligvis akselarbeid, f.eks. fra en kompressor, pumpe eller turbin).

Merk at det ikke er noe ledd av typen "varme utviklet ved kjemisk reaksjon" fordi reaksjonsvarmen indirekte er med i leddene dU/dt , H_{inn} , og H_{ut} .

Energibalanse med entalpi

Vi foretrekker vanligvis å arbeide med entalpien, og innføres $U = H - pV$ i energibalansen (11.11), får vi

$$\boxed{\frac{dH}{dt} = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q + W_s - \underbrace{(p_{\text{ex}} - p) \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt}}_{\text{trykk-volum-endringer}}} \quad [\text{J/s}] \quad (11.12)$$

Her er $H = mh$ [J] der m [kg] er masse og h [J/kg] er spesifikk entalpi.

Kommentarer:

- Vi har at $\frac{dH}{dt} = m \frac{dh}{dt} + h \frac{dm}{dt}$ og ved å innføre massebalansen (11.3), kan energibalansen på "massestrømbasis" skrives

$$\boxed{m \frac{dh}{dt} = w_{\text{inn}}(h_{\text{inn}} - h) - w_{\text{ut}}(h_{\text{ut}} - h) + Q + W_s - \underbrace{(p_{\text{ex}} - p) \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt}}_{\text{trykk-volum-endringer}}} \quad (11.13)$$

- Alle entalpier må refereres i forhold til en felles referanse tilstand (f.eks. elementene ved 298K og 1 bar), og entalpien H (eller h) kan da skrives som summen av (1) kjemisk dannelsesenergi, (2) "latent" faseovergangsenergi (hvis fasen er ulik standardtilstanden), (3) termisk energi ("følbar c_p -varme"), (4) blandingsenergi og (5) trykk-korreksjonsenergi; se side 320.

3. Entalpien $H(T, p, f, n_j)$ [J/kg] er altså generelt en funksjon av temperatur T , trykk p , fasefordeling f (fraksjon av lett fase) og sammensetning (n_j). Den tidsderiverte av entalpien kan da skrives

$$\frac{dH}{dt} = \underbrace{\frac{\partial H}{\partial T} \frac{dT}{dt}}_{C_p} + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial p} \frac{dp}{dt}}_{\Delta_{trs} H} + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial f} \frac{df}{dt}}_{\Delta_{trs} H} + \sum_j \frac{\partial H}{\partial n_j} \frac{dn_j}{dt} \quad (11.14)$$

Det siste leddet tar med seg bidrag fra både kjemisk reaksjon og blanding. Dette kan bli ganske tungvint, og for numeriske beregninger anbefales det at man arbeider direkte med H (eller U) som intern variabel ("tilstand"); se side 275 om løsning av differensial-algebraiske ligninger (DAE).

4. For tilfellet med samme fase for utstrøm og system, og perfekt blanding (CSTR) er $h_{ut} = h$ slik at "ut-leddet" i (11.12) faller ut.
5. Leddet "trykk-volum-endringer" i 11.12 er ofte neglisjerbart:

- Leddet er eksakt likt null (også for gasser) for tilfeller med konstant trykk og volum.
- Leddet er eksakt likt null (også for gasser) for tilfeller der trykket er konstant og lik omgivelsenes trykk ($p = p_{ex} =$ konstant).
- Selv med varierende trykk er leddet tilnærmet lik null for væsker og faste stoff (fordi volumet V er relativt lite for slike systemer).

Leddet "trykk-volum-endringer" kan være vesentlig for gasser med varierende trykk, f.eks. for en gassrørledning.

Energibalanse med temperatur (uten reaksjon og faseovergang)

Vi ønsker her å utlede en differensialligning for temperaturen. Dette gir innsikt og er praktisk ved del beregninger.

Entalpien trykkhengighet er ofte liten, og vi velger her å neglisjere den. For tilfeller der systemet og den enkelte strøm har *konstant sammensetning og fasefordeling* (men mengdene kan variere), er da de spesifikke entalpier i (11.13) kun en funksjon av temperaturen. Vi kan da skrive

$$h(T) = h(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_p(T) dT \quad (11.15)$$

der $h(T_{ref})$ er en konstant siden sammensetningen og fasefordelingen er konstant. Dette forenkles ytterligere for tilfellet der vi *ikke har reaksjon eller faseovergang*. Da har strømmene lik fase og sammensetning, slik at leddene $h(T_{ref})$, $h_{inn}(T_{ref})$ og $h_{ut}(T_{ref})$ med referanseentalpi er like og derved faller ut når vi setter alt inn i energibalansen (11.13):

$$mc_p(T) \frac{dT}{dt} = w_{inn} \int_T^{T_{inn}} c_p(T) dT - w_{ut} \int_T^{T_{ut}} c_p(T) dT + Q + W_s - \underbrace{(p_{ex} - p) \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt}}_{\text{trykk-volum-endringer}}$$

Hvis vi i tillegg antar at *varmekapasiteten er konstant* (uavhengig av temperaturen) blir energibalansen:

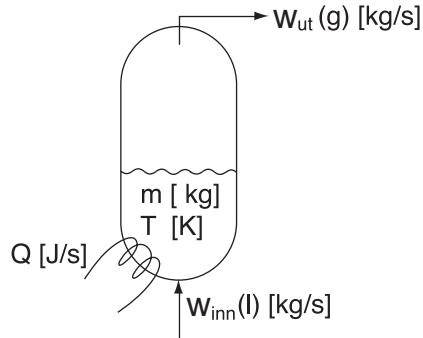
$$mc_p \frac{dT}{dt} = w_{inn} c_p (T_{inn} - T) - w_{ut} c_p (T_{ut} - T) + Q + W_s - \underbrace{(p_{ex} - p) \frac{dV}{dt} + V \frac{dp}{dt}}_{\text{trykk-volum-endringer}} \quad (11.16)$$

Dette forenkles ytterligere for en ideell blandetank (CSTR) der vi har $T_{ut} = T$.

Energibalanse med faseovergang

La oss se på et litt mer komplisert eksempel med faseovergang, der vi ikke kan bruke (11.16).

Eksempel 11.2 Faseovergang: Energibalanse for fordamper.



Figur 11.2: Fordamper for vann

Vi betrakter fordamperen vist i Figur 11.2. Vi neglisjerer massen av gass i forhold til massen av væske i systemet (inni fordamperen). Massebalansen blir

$$\frac{dm}{dt} = w_{\text{inn}} - w_{\text{ut}} \quad [\text{kg/s}]$$

Siden vi antar kun væske i tanken kan vi neglisjere leddene med "trykk-volum-endringer" (selv når trykket varierer) og vi har heller ikke noe akselarbeid ($W_s = 0$). Energibalansen (11.13) blir da

$$m \frac{dh}{dt} = w_{\text{inn}}(h_{\text{inn}} - h) - w_{\text{ut}}(h_{\text{ut}} - h) + Q \quad [\text{J/s}]$$

Entalpien h [J/kg] av væsken i tanken er kun en funksjon av temperaturen, og vi har $dh/dt = c_{pL}dT/dt$, der vi bruker betegnelsen c_{pL} [J/K kg] for å angi at det er væske.

Innstrømmen og massen i fordamperen har samme sammensetning og fase (væske). Vi har da at

$$h_{\text{inn}}(T_{\text{inn}}) - h(T) = \int_T^{T_{\text{inn}}} c_{pL}(T) dT \quad [\text{J/kg}]$$

Vi antar perfekt blanding slik at $T = T_{\text{ut}}$. Siden utstrømmen er i gassfase, får vi da

$$h_{\text{ut}}(T) - h(T) = \Delta_{\text{vap}}h(T) \quad [\text{J/kg}]$$

der $\Delta_{\text{vap}}h(T)$ er fordampningsvarmen for vann ved T . Energibalansen (11.13) for fordamperen blir

$$mc_{pL}(T) \frac{dT}{dt} = w_{\text{inn}} \int_T^{T_{\text{inn}}} c_{pL}(T) dT - w_{\text{ut}} \Delta_{\text{vap}}h(T) + Q \quad [\text{J/s}]$$

(11.17)

Merk at (11.17) gjelder også når massen m i tanken varierer med tiden.

Kommentarer.

1. Ofte er fordampningsvarmen gitt ved temperaturen T_{ref} (f.eks. kokepunktet). Fordampningsvarmen ved T kan da finnes ved å betrakte følgende delprosesser: 1) avkjøling av væsken fra T til T_{ref} , 2) fordampning ved T_{ref} og 3) oppvarming av dampen fra T_{ref} til T . Vi får da

$$\Delta_{\text{vap}}h(T) = \Delta_{\text{vap}}h(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T (c_{pV} - c_{pL})dT$$

der $\Delta_{\text{vap}}h(T_{\text{ref}})$ er fordampningsvarmen ved temperaturen T_{ref} , og c_{pV} er varmekapasiteten for dampen.

2. Temperatur og trykk må henge sammen gjennom damptrykkskurven: $p = p^{\text{sat}}(T)$ (se side 341). Det kan tenkes praktiske situasjoner der vi holder trykket (og derved temperaturen) konstant, og vi kan da bruke (11.17) med $dT/dt = 0$ til å finne w_{ut} eller Q .

Med litt trening kan man greie å sette opp energibalanser av denne type direkte: Man tenker seg at man "står i tanken" (systemet) og har dennes temperatur og fase som referanse. Man betrakter så hva som kan forårsake endringer i systemets temperatur. I eksemplet med fordamperen, kan (11.17) utledes som følger:

"Det som driver temperaturendringen i tanken (venstre side) er at innstrømmen har en annen temperatur enn tanktemperaturen (første ledd høyre side), at entalpi fjernes ved fordampning (andre ledd) og at vi tilfører varme (tredje ledd)."

Leddet for utstrømmen faller ut siden den har samme temperatur som tanken. Men generelt anbefales det at man starter fra basisligningene og bruker systematikk.

Øving 11.1 Vi skal utlede energibalansen for en flashtank med beholdning n [mol], føde F [mol/s], dampprodukt D [mol/s] og væskeprodukt B [mol/s] (tegn figur). Vis ved en systematisk utledning at energibalansen kan skrives

$$nC_{pL} \frac{dT}{dt} = FC_{pL}(T_F - T) + D \cdot \Delta_{\text{vap}}H(T)$$

Hva er enhetene for størrelsene i ligningen? Hvilke antagelser er gjort ved utledning av denne?

Energibalanse med kjemisk reaksjon

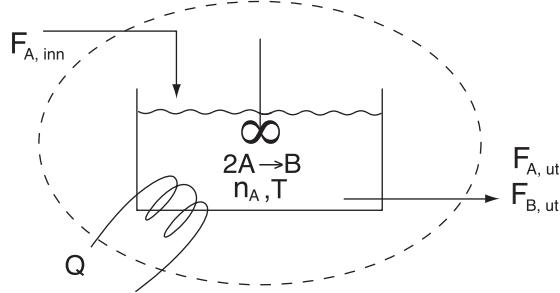
For tilfeller med kjemisk reaksjon er det vanligvis mest hensiktsmessig å bruke molbasis og gå tilbake til (11.12) og innføre $H(T, p, n_j) = \sum_j n_j \bar{H}_{m,j}(T, p)$. Her er $\bar{H}_{m,j}$ [J/mol] den "partielle molare entalpien" for komponent j i blandingen. For tilfellet med neglisjerbar blandingsvarme (=blandingsentalpi) har vi at $\bar{H}_{m,j} = H_{m,j}$, der $H_{m,j}$ er den molare entalpien av ren komponent j i den aktuelle fasen. La oss med dette som utgangspunkt utlede den generelle energibalansen med temperatur for en blandetanksreaktor.

Eksempel 11.3 Energibalanse med temperatur for blandetanksreaktor (CSTR).

Vi betrakter en ideell blandetanksreaktor (CSTR) der det skjer en kjemisk reaksjon (Figur 11.3). La oss som eksempel betrakte reaksjonen $2A \rightarrow B$, men utledningen under er generell og gjelder for en vilkårlig reaksjon. Hastigheten for reaksjonen er $r(T, c_A)$ [mol/s m^3], og hvis vi tar hensyn til støkiometriene blir komponentbalansene:

$$\frac{dn_A}{dt} = F_{A,\text{inn}} - F_{A,\text{ut}} + \underbrace{\nu_A r V}_{G_A} \quad [\text{mol A/s}]$$

$$\frac{dn_B}{dt} = F_{B,\text{inn}} - F_{B,\text{ut}} + \underbrace{\nu_B r V}_{G_B} \quad [\text{mol B/s}]$$



Figur 11.3: Blandetanksreaktor

der de støkiometriske koeffisientene i vårt eksempel er $\nu_A = -2$ og $\nu_B = 1$. Vi ser bort fra akselarbeid og antar at "trykk-volum-bidraget" kan neglisjeres. Energibalansen blir da

$$\frac{dH}{dt} = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q \quad [\text{J/s}] \quad (11.18)$$

Hvis vi neglisjerer blandingsentalpien, kan entalpien skrives

$$H(T, p, n_A, n_B) = n_A H_{m,A}(T, p) + n_B H_{m,B}(T, p) \quad [\text{J}]$$

der $H_{m,j}(T, p)$ [J/mol] er den molare entalpien for komponent j . Vi velger her elementene i sin standard tilstand ved 298.15 K og $p^\ominus = 1$ bar som referanse. Hvis vi neglisjerer trykkets innflytelse på entalpien har vi derved at

$$H_{m,j}(T, p) = H_j^\ominus(T) \quad [\text{J/mol}]$$

der $H_j^\ominus(T) = \Delta_f H_j^\ominus(T)$ [J/mol] er standard dannelsesentalpi for å danne komponent i i sin aktuelle tilstand ved T og 1 bar fra elementene ved 298 K og 1 bar. Hvis vi antar at alt skjer i samme fase kan vi da skrive

$$\begin{aligned} H &= n_A H_A^\ominus(T) + n_B H_B^\ominus(T) \quad [\text{J}] \\ H_{\text{inn}} &= F_{A,\text{inn}} H_A^\ominus(T_{\text{inn}}) + F_{B,\text{inn}} H_B^\ominus(T_{\text{inn}}) \quad [\text{J/s}] \\ H_{\text{ut}} &= F_{A,\text{ut}} H_A^\ominus(T_{\text{ut}}) + F_{B,\text{ut}} H_B^\ominus(T_{\text{ut}}) \quad [\text{J/s}] \end{aligned}$$

Innsetting i energibalansen (11.18) gir

$$\begin{aligned} & n_A \overbrace{\frac{dH_A^\ominus(T)}{dT}}^{C_{p,m,A}(T)} \frac{dT}{dt} + n_B \overbrace{\frac{dH_B^\ominus(T)}{dT}}^{C_{p,m,B}(T)} \frac{dT}{dt} + H_A^\ominus(T) \frac{dn_A}{dT} + H_B^\ominus(T) \frac{dn_B}{dT} \\ &= F_{A,\text{inn}} H_A^\ominus(T_{\text{inn}}) + F_{B,\text{inn}} H_B^\ominus(T_{\text{inn}}) - F_{A,\text{ut}} H_A^\ominus(T_{\text{ut}}) - F_{B,\text{ut}} H_B^\ominus(T_{\text{ut}}) + Q \end{aligned}$$

Vi antar perfekt blanding slik at $T = T_{\text{ut}}$. Ved å sette inn for uttrykkene for dn_A/dt og dn_B/dt fra massebalansene og samle leddene (litt jobbing her...) blir endelig energibalansen på "temperaturform":

$$n C_{p,m} \frac{dT}{dt} = F_{\text{inn}} \int_T^{T_{\text{inn}}} C_{p,m,\text{inn}}(T) dT + (-\Delta_f H^\ominus(T)) rV + Q \quad (11.19)$$

(For tilfeller med flere reaksjoner erstattes ledet $(-\Delta_r H^\ominus(T)) rV$ med $\sum_j (-\Delta_r H_j^\ominus(T)) r_j V$.)
Her er

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \sum_j \nu_j H_j^\ominus = H_B^\ominus - 2H_A^\ominus \quad [J/K \text{ mol}] \quad (11.20)$$

reaksjonsvarmen ved temperaturen T ,

$$n = n_A + n_B \quad [\text{mol}]$$

er totalt antall mol i reaktoren,

$$F_{\text{inn}} = F_{A,\text{inn}} + F_{B,\text{inn}} \quad [\text{mol/s}]$$

er totalt fødemengde,

$$C_{p,m} = \frac{n_A}{n} C_{p,m,A}(T) + \frac{n_B}{n} C_{p,m,B}(T) \quad [J/K \text{ mol}]$$

er molar varmekapasitet for reaktoren, og

$$C_{p,m,\text{inn}}(T) = \frac{F_{A,\text{inn}}}{F_{\text{inn}}} C_{p,m,A}(T) + \frac{F_{B,\text{inn}}}{F_{\text{inn}}} C_{p,m,B}(T) \quad [J/K \text{ mol}]$$

er molar varmekapasitet for føden. La oss oppsummere antagelsene som er gjort ved utledning av (11.19):

1. Alle strømmer har samme fase.
2. Perfekt blanding slik at $T = T_{\text{ut}}$.
3. Blandingsvarme er neglisjert.
4. Trykkets innflytelse på entalpien er neglisjert.

Forøvrig er (11.19) generell og gjelder for tilfellet med varierende sammensetning i reaktoren og varierende mengde n ("holdup") i reaktoren. For et mer detaljert eksempel med dynamisk simulering vises det til side 271.

Igjen kan man med litt erfaring direkte sette opp energibalansen (11.19) på temperaturform for en blandetanksreaktor:

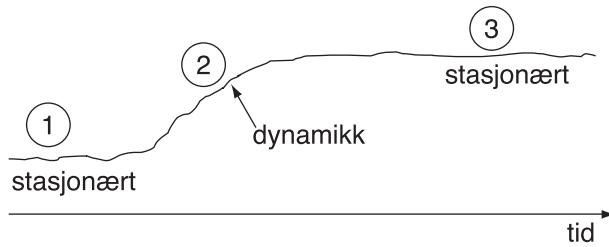
"Temperaturrendringer i reaktoren (venstre side) drives av avvik mellom fødetemperatur og reaktortemperatur (første ledd høyre side), av reaksjonsvarmen (andre ledd) og av tilført varme (tredje ledd)".

Kommentarer.

1. Vi merker oss at "reaksjonsvarmen" dukker opp som et eget ledd når vi velger å skrive energibalansen på "temperaturform" som i (11.19).
2. Energibalansen på temperaturformen (11.19) gir interessant innsikt og er nyttig i mange sammenhenger. Imidlertid er det vanligvis enklere for numeriske beregninger (dynamisk simulering) å holde seg til den opprinnelige formen (11.11) eller (11.12) med U eller H som tilstand (differensiell variabel). Det vises til side 275 om løsning av DAE-ligninger.

11.2.4 Stasjonære balanser

De dynamiske balansene utledet over er alle på formen $dy/dt = f(y, u)$. Vi antar vanligvis at forholdene initielt er stasjonære, dvs. at systemet initielt er "i ro" med $dy/dt = 0$. De tilhørende stasjonære (nominelle) verdiene for u og y angis ved å bruke superskript $*$, og må tilfredsstille $f(y^*, u^*) = 0$.



Figur 11.4: Dynamisk respons i y til endring i u

11.3 Dynamisk analyse og tidsrespons

Vi skal nå prøve å forstå hva som skjer når vi får en ubalanse i systemet slik at systemets tilstander endrer seg med tiden. I denne hensikt la oss betrakte følgende hendelse (se Figur 11.4):

1. Systemet er initielt "i ro" (stasjonær tilstand)
2. Det skjer en endring i en av systemets uavhengige variable (parametere eller ytre betingelser) slik at systemet kommer i ubalanse (systemets tilstander endrer seg med tid)
3. Etter en tid (egentlig når $t \rightarrow \infty$) kommer systemet til en ny likevektstilstand der det igjen er "i ro" (ny stasjonær tilstand).

Noen eksempler er

- Hvis vi en vinterdag setter på mer varme i et rom, vil temperaturen begynne å stige. Endringen vil være størst til å begynne med, og temperaturen vil "etter en viss tid" nærme seg en ny stasjonær verdi (der "systemet er i ro").
- Hvis det kommer et vedvarende regnfall, vil vannstanden i innsjøen stige. Endringen vil være størst til å begynne med, og vannstanden vil "etter en viss tid" nærme seg en ny stasjonær verdi.
- I en kjemisk reaktor har vi kontinuerlig tilførsel av reaktant. Hvis vi øker konsentrasjonen av reaktant, vil produktkonsentrasjonen stige. Endringen vil være størst til å begynne med, og produktkonsentrasjonen vil "etter en viss tid" nærme seg en ny stasjonær verdi.

I alle disse tilfeller går vi fra en stasjonær tilstand til en annen, og det er tilstrekkelig med en stasjonær modell for å beregne start- og slutt-tilstanden. Men for å kunne si noe om den dynamiske responsen og kvantifisere hva som er "en viss tid", trenger vi naturligvis en dynamisk modell.

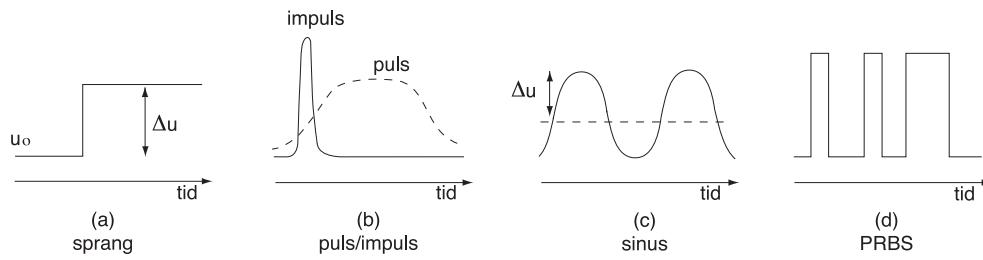
Med **respons** mener vi her tidsresponsen i den avhengige variabelen y når vi gjør en endring ("påtrykker et signal") i den uavhengige variabelen u . Fire viktige responser er (se Figur 11.5):

Sprangrespons. I alle eksemplene ovenfor betraktet vi en *sprangvis endring* i den uavhengige variabelen u (varmetilførsel, vanntilførsel, fødekoncentration). Matematisk kan dette skrives

$$u(t) = \begin{cases} u_0 & t \leq t_0 \\ u_\infty = u_0 + \Delta u & t > t_0 \end{cases}$$

der Δu er størrelsen på spranget. Den resulterende responsen i den uavhengige variabelen y (temperatur, vann-nivå, produktkonsentrasjon) kalles sprangresponsen.

Impulsrespons. En puls er en midlertidig endring av den uavhengige variabelen u , og hvis varigheten er meget kort (neglisjerbar) i forhold til systemets dynamikk, har vi

Figur 11.5: Tidssignaler for $u(t)$

en impuls. Impulsresponsen er den resulterende responsen i y . For eksempel gir et regnsvill en puls, og hvis det er tilstrekkelig kortvarig (og kraftig slik at vi kan merke effekten) er det en impuls. Prosesstekniske eksempler på impulser kan være å “hive oppi en bøtte” eller å injisere et konsentrat med en sprøyte. For et strømmende system er den såkalte *oppholdstidsfordelingsfunksjonen* lik impulsresponsen i konsentrasjon for en ikke-reagerende komponent.

Frekvensrespons. Dette er den resulterende sinusresponsen i y til en vedvarende sinusvariasjon i den uavhengige variabelen u ,

$$u(t) = u_0 + \Delta u \cdot \sin(\omega t)$$

For små endringer kan vi anta at systemet er lineært, og utsignalet vil da være en sinus med samme frekvens ω :

$$y(t) = y_0 + \Delta y \cdot \sin(\omega t + \phi)$$

Frekvensresponsen karakteriseres av to størrelser: Forsterkningen $\Delta y / \Delta u$, og av faseforskyvningen, ϕ . Begge størrelsene avhenger av frekvensen ω [rad/s], og ved å variere frekvensen ω får informasjon om hvordan systemet reagerer på raske (ω stor) og langsomme (ω liten) endringer. Frekvensanalysen er et viktig hjelpemiddel i reguleringsteknikken.

PRBS-respons. Dette er responsen i y når den uavhengige variabelen u endres ved “tilfeldige” tidspunkter mellom to gitte verdier (PRBS = pseudo-random binary sequence). Dette gir god “dynamisk spredning” og er ofte en effektiv metode for å fremstaffe eksperimentelle data som kan brukes til å estimere (“identifisere” i reguleringsteknikken) parametere i en empirisk dynamisk modell for sammenhengen mellom u og y .

Sprangresponsen er meget populær i prosessteknikken fordi den er enkel å utføre og analysere. Vi vil i det videre studere sprangresponsen.

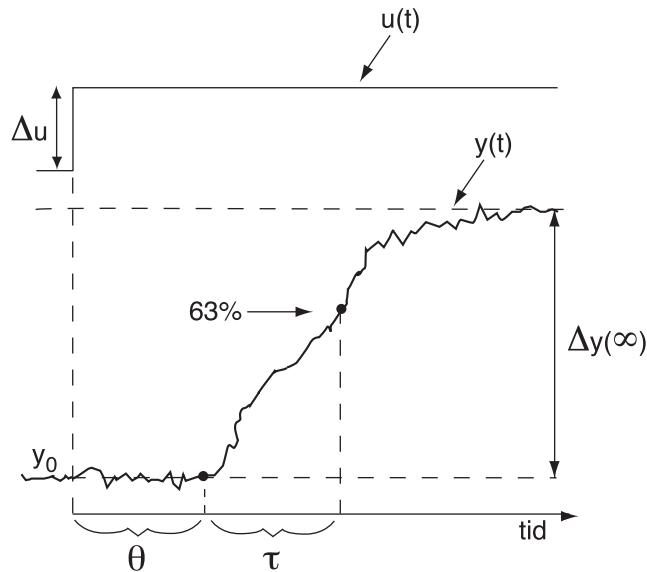
11.3.1 Sprangrespons og tidskonstant

Vi betrakter et system som initielt er “i ro”, dvs. det er i en stasjonær tilstand der $dy/dt = 0$. Det skjer så en sprangvis endring i en uavhengig variabel u , som tar systemet vekk fra den initielle stasjonære tilstanden. Vi antar at systemet er stabilt slik at det etter hvert nærmer seg ny stasjonær tilstand. Den resulterende **sprangresponsen** i $y(t)$ karakteriseres ofte ved følgende tre parametere (se Figur 11.6):

(Stasjonær) Forsterkning $k = \frac{\Delta y(\infty)}{\Delta u}$.

(Effektiv) Dødtid θ - tiden det tar før y "tar av" i "riktig" retning.

Tidskonstant τ - ytterligere tid det tar å oppnå 63% av den totale endringen i y (dvs. $\Delta y(\tau + \theta) = 0.63\Delta y(\infty)$).



Figur 11.6: Eksperimentell sprangrespons

Her er

- $\Delta u = u(\infty) - u(t_0)$ - størrelsen på sprangendringen i u
- t_0 - tidspunkt for sprangendringen i u (ofte velges $t_0 = 0$)
- $\Delta y(t) = y(t) - y(t_0)$ - den resulterende endringen i y
- $y(t_0) = y_0$ - (gitt) initinnel stasjonær tilstand
- $y(\infty)$ - endelig (ny) stasjonær tilstand

Verdien av $\Delta y(\infty) = y(\infty) - y(t_0)$, og derved den stasjonære forsterkningen k , kan bestemmes fra en stasjonær modell om en slik er tilgjengelig.

Dødtiden (tidsforsinkelsen) θ kan skyldes en transportforsinkelse (f.eks. et rør) eller dødtid i en måling, men den representerer i de fleste tilfeller bidraget fra mange separate dynamiske ledd som i sum gir en respons som ligner en dødtid (derav begrepet "effektiv" dødtid).

Tidskonstanten τ karakteriserer systemets dominerende "treghet" mot endringer. Den er definert som tiden det tar for variabelen å foreta 63% (mer presist en fraksjon $1 - e^{-1} = 1 - 0.3679 \approx 0.63$, se under) av sin totale endring. Hvorfor lar vi ikke tidskonstanten være den tiden det tar å foreta hele (100%) av endringen? Det skyldes at det vanligvis vil ta uendelig lang tid før man kommer eksakt til slutt-tilstanden, slik at dette ikke vil gi en entydig verdi.

Verdiene av parametrene k , τ og θ er uavhengige av størrelsen på sprangen (uavhengige av verdien av Δu), forutsatt at sprangen er tilstrekkelig lite (dvs. at Δu er tilstrekkelig liten) slik at vi befinner oss i det "lineære området". Vi viser på side 261 hvordan vi kan utlede en lineær modell som gjelder i slike grensetilfeller.

11.3.2 Sprangrespons for 1.ordens system

Utgangspunktet for definisjonen av τ gitt over, er det enkleste tilfellet med én lineær differensialligning (1.ordens system) skrevet på følgende standard form

$$\boxed{\tau \frac{dy}{dt} = -y + ku \quad y(t_0) = y_0} \quad (11.21)$$

hvor

- u er den uavhengige variabelen
- y er den avhengige variabelen
- τ er tidskonstanten
- k er forsterkningen

Vi antar nå at

1. Systemet er "i ro" ved tiden t_0 , dvs. for $t \leq t_0$ er $u = u_0$ og $y_0 = ku_0$ slik at $dy/dt = 0$.
2. Den uavhengige variabelen u gjør et sprang fra u_0 til en konstant verdi $u = u_0 + \Delta u$ ved tiden t_0 .

Som bevist under kan da løsningen ("sprangresponsen") skrives

$$\boxed{y(t) = y_0 + (1 - e^{-t/\tau}) k \Delta u} \quad (11.22)$$

eller

$$\underbrace{\Delta y(t)}_{y(t) - y(0)} = \underbrace{\Delta y(\infty)}_{y(\infty) - y(0)} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (11.23)$$

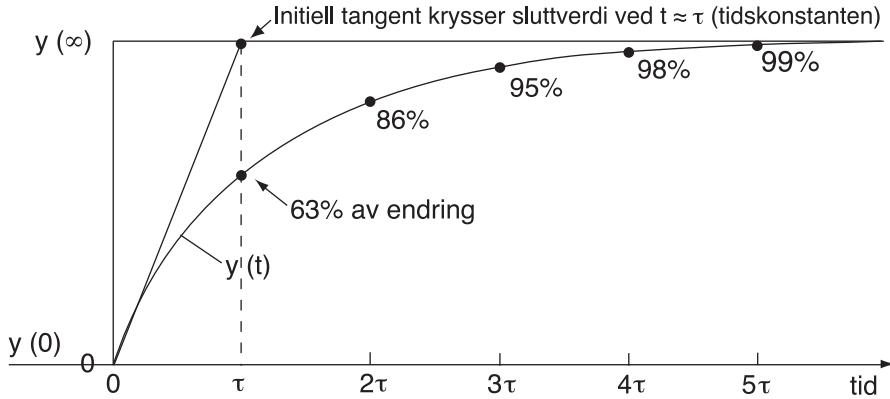
(det anbefales at man prøver å huske denne). k er den stasjonære forsterkningen, og når $t \rightarrow \infty$ fås at $e^{-t/\tau} \rightarrow 0$ og systemet går mot en ny stasjonær tilstand der $\Delta y(\infty) = k \Delta u$. Vi merker oss at det eksponentielle ledet $1 - e^{-t/\tau}$ beskriver hvor raskt systemet nærmer seg sin nye stasjonære tilstand, og som funksjon av den dimensjonsløse tiden t/τ har vi:

t/τ	$1 - e^{-t/\tau}$	Verdi	Kommentar
0	$1 - e^0 =$	0	
0.1	$1 - e^{-0.1} =$	0.095	
1	$1 - e^{-1} =$	0.632	63% av endring nås etter tiden $t = \tau$
2	$1 - e^{-2} =$	0.865	
3	$1 - e^{-3} =$	0.950	
4	$1 - e^{-4} =$	0.982	98% av endring nås etter tiden $t = 4\tau$
5	$1 - e^{-5} =$	0.993	
∞	$1 - e^{-\infty} =$	1	

Tidsresponsen er plottet i Figur 11.7. Vi merker oss at vi etter tiden $t = \tau$ (tidskonstanten) har nådd 63% av den totale endringen (så da har vi kommet et godt stykke på vei), og at vi etter 4 tidskonstanter har nådd 98% av endringen (så da har vi for praktiske formål kommet til den nye stasjonære tilstanden). Merk også at tangenten til responsen i tiden $t = 0$ går igjennom punktet $(\tau, y(\infty))$. Dette kan enkelt vises matematisk fra (11.23):

$$\frac{dy}{dt} = (y(\infty) - y(0)) \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \Rightarrow \left(\frac{dy}{dt} \right)_{t=0} = \frac{y(\infty) - y(0)}{\tau} \quad (11.24)$$

Dette betyr at responsen $y(t)$ ville krysse sluttverdien $y(\infty)$ etter tiden τ om den fortsatte uforandret.



Figur 11.7: Sprangrespons for 1.ordens system

Kommentarer.

1. Som det fremgår av beviset under gjelder (11.23) også for tilfeller der systemet ikke initielt er i ro. Det gjør derimot ikke (11.22).
2. For tilfeller der τ er negativ er systemet ustabilt, og vi får at $y(t)$ går mot uendelig når t går mot uendelig.
3. Fra (11.24) og $\Delta y(\infty) = k\Delta u$ utleder vi at

$$\frac{1}{\Delta u} \left(\frac{dy}{dt} \right)_{t=0} = \frac{k}{\tau} \quad (11.25)$$

Dette betyr at den initielle stigningen (tangensen) for den "normaliserte" responsen $\Delta y(t)/\Delta u$ er lik forholdet k/τ .

Bevis: Sprangrespons for 1.ordens system

Vi betrakter et "1.ordens system" beskrevet på standard form (11.21) med følgende lineære differensialligning:

$$\tau \frac{dy}{dt} = -y + ku; \quad y(0) = y_0 \quad (11.26)$$

hvor både τ og ku er konstante. Den lineære differensialligningen (11.26) kan løses på mange måter. Vi kan f.eks. bruke separasjon av variable og utleder

$$\frac{dy}{y - ku} = -\frac{dt}{\tau}$$

Integrasjon gir

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{y - ku} = \int_0^t -\frac{dt}{\tau} \Rightarrow \ln \frac{y - ku}{y_0 - ku} = -\frac{t}{\tau}$$

og vi får den generelle løsningen

$$y(t) = ku + e^{-t/\tau} (y_0 - ku)$$

Vi trekker fra y_0 på begge sider og får

$$y(t) - y_0 = \left(1 - e^{-t/\tau}\right) (ku - y_0) \quad (11.27)$$

Siden $e^{-t/\tau} \rightarrow 0$ når $t \rightarrow \infty$, har vi at $y(\infty) = ku$, og ved å definere avviksvariable

$$\Delta y(t) \triangleq y(t) - y(0) = y(t) - y_0 \quad (11.28)$$

får vi at (11.27) kan skrives på følgende generelle form

$$\Delta y(t) = \Delta y(\infty) \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \quad (11.29)$$

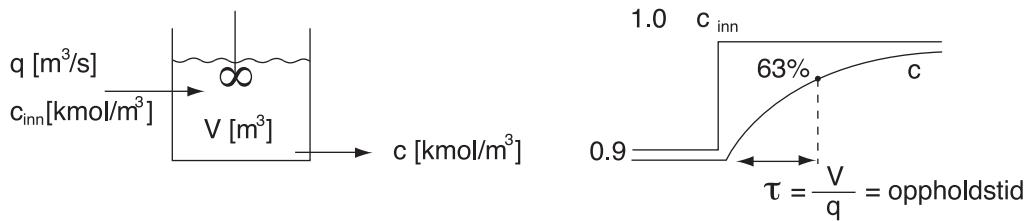
Vi har til nå ikke antatt at systemet er "i ro" ved $t = t_0$, men la oss nå gjøre dette. Vi har da ved $t = t_0$ at $dy/dt = 0$, dvs.

$$y_0 = k u_0$$

og (11.27) gir:

$$\frac{\Delta y(t)}{y(t) - y_0} = \left(1 - e^{-t/\tau} \right) k \frac{\Delta u}{u - u_0} \quad (11.30)$$

Eksempel 11.4 Konsentrasjonsrespons i blandetank



Figur 11.8: Blandetank uten reaksjon

Vi betrakter konsentrasjonsresponsen for komponent A i en blandetank uten kjemisk reaksjon (se Figur 11.8). Vi antar konstant væsketetthet ρ og konstant volum V . Systemet antas å være i ro ved $t = 0$. Vi ønsker å beregne sprangresponsen for $t > 0$ gitt følgende data

$$V = 5 \text{ m}^3; \quad q = 1 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$c_{A,\text{inn}} = \begin{cases} c_0 = 0.9 \text{ kmol/m}^3 & t \leq 0 \\ c_\infty = 1.0 \text{ kmol/m}^3 & t > 0 \end{cases}$$

Løsning. Med konstant tetthet og konstant volum gir massebalansen at volumstrømmene inn og ut er like, $q_{\text{inn}} = q_{\text{ut}} = q$. Vi antar videre perfekt omrøring i tanken slik at $c_{A,\text{ut}} = c_A$. Komponentbalansen for tanken blir da [mol A/s]

$$\frac{d}{dt} (c_A V) = q c_{A,\text{inn}} - q c_A \quad (11.31)$$

som med konstant volum V gir

$$\frac{V}{q} \frac{dc_A}{dt} = -c_A + c_{A,\text{inn}} \quad (11.32)$$

Denne er på standard form (11.21) med

$$u = c_{A,\text{inn}}; \quad y = c_A$$

og

$$k = 1; \quad \boxed{\tau = \frac{V}{q}} \quad \frac{[\text{m}^3]}{[\text{m}^3/\text{s}]} = [\text{s}]$$

Her er V/q [s] oppholdstiden for masse i tanken, dvs. tidskonstanten er i dette tilfellet lik oppholdstiden. Fra (11.22) er da løsningen av (11.32) ("sprangresponsen") gitt ved

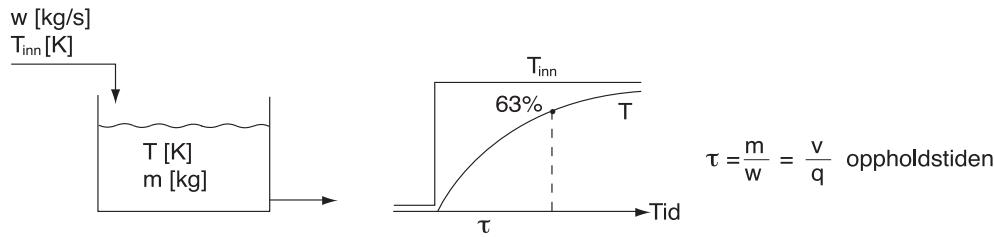
$$c_A(t) = c_0 + \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \Delta c_{A,\text{inn}} \quad (11.33)$$

der $\Delta c_{A,\text{inn}} = c_{\infty} - c_0 = 0.1 \text{ kmol/m}^3$. Ved tiden $t = 0$ er da $c_A(0) = c_0 = 0.9 \text{ kmol/m}^3$, og konsentrasjonen stiger så slik at den ved tiden $t = \tau = 5 \text{ h}$ (oppoldstiden) er $0.9 + (1 - e^{-1}) \cdot 0.1 = 0.963 \text{ kmol/m}^3$, og ved tiden $t = \infty$ er $c_A(\infty) = 0.9 + 0.1 = 1 \text{ kmol/m}^3$ (som forventet).

11.3.3 Noen flere eksempler på sprangresponser for 1.ordens system

Vi betrakter her noen flere relativt enkle eksempler med kun 1 differensialligning som alle gir en 1.ordens respons tilsvarende den i Figur 11.7.

Eksempel 11.5 Temperaturdynamikk i blandetank.



Figur 11.9: Temperaturdynamikk i blandetank uten reaksjon

Betrakt den kontinuerlige prosessen i Figur 11.9 der en væskestrøm på 1 kg/s (konstant) "mellomlagres" på en tank på 1.2 m³. Tetheten av væsken er 1000 kg/m³ og varmekapasiteten er 4 kJ/kg K. Det kan antas perfekt blanding i tanken. Volumet (massen) i tanken antas konstant.

Prosessen opereres først stasjonært slik at inntemperaturen T_{inn} er 50°C og uttemperaturen $T_{\text{ut}} = T$ er 50°C (så det er ikke noe varmetap). Plutselig endres temperaturen på innstrømmen sprangvis til 60 °C. Temperaturen ut vil etter hvert også nå 60 °C, men det vil ta en viss tid. **Spørsmålet er:** Hvor stor er tidskonstanten, dvs. hvor lang tid tar det før temperaturen i tanken (og i utstrømmen) har økt med $0.63 \cdot 10 = 6.3^\circ\text{C}$ til 56.3 °C?

Løsning. Siden massen i tanken er konstant, sier massebalansen bare at $w_{\text{ut}} = w_{\text{inn}} = w = 1 \text{ kg/s}$. Energibalansen (11.12) for tanken blir (væske)

$$\frac{dH}{dt} = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} \quad [\text{J/s}]$$

som med antagelsen om konstant varmekapasitet c_p gir

$$mc_p \frac{dT}{dt} = wc_p(T_{\text{inn}} - T)$$

Vi forkorter bort c_p og omformer ligningen

$$\frac{m}{w} \frac{dT}{dt} = -T + 1 \cdot T_{\text{inn}}$$

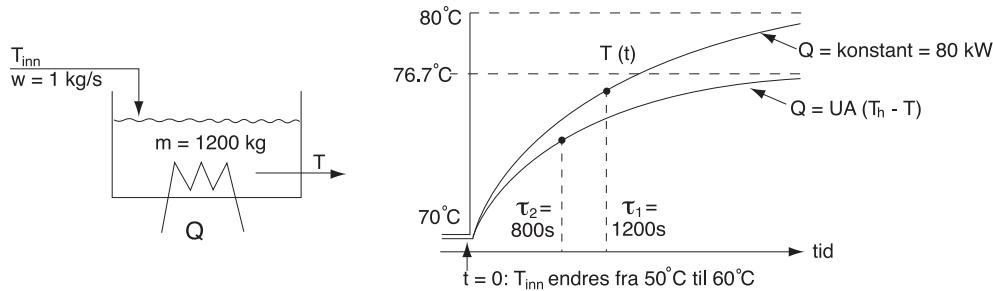
Med $y = T$ og $u = T_{\text{inn}}$ ser vi at denne er på standard form (11.21) med

$$\tau = \frac{m}{w} = \frac{\rho V}{w} = \frac{1000 \cdot 1.2}{1} = 1200 \text{ s}; \quad k = 1$$

Det vil med andre ord ta $\tau = 1200$ s = 20 min før utstrømmens temperatur er 56.3 °C (det vil ta uendelig lang tid før den er 60 °C).

Merk at tidskonstanten er lik oppholdstiden. Det er typisk for endringer i både konsentrasjon og temperatur for en blandetank uten reaksjon eller oppvarming.

Eksempel 11.6 Temperaturdynamikk i blandetank med varmeveksling.



Figur 11.10: Blandetank med oppvarming

Betrakt samme eksempel som over, men anta at det tilføres varme i tanken (se Figur 11.10) slik at temperaturen T i tanken er 70 °C (stasjonært). Innloppstemperaturen endres sprangvis fra 50 °C til 60 °C. Vi skal se på responsen og bestemme tidskonstanten for følgende to tilfeller

- Oppvarmingen skjer med elektrisk effekt slik at Q er uavhengig av temperaturen T i tanken.
- Oppvarmingen beskrives ved ligningen $Q = UA(T_h - T)$ der Q er tilført varme og T_h er temperaturen på varmemediet som antas konstant lik 110 °C.

Løsning. Energibalansen (11.12) kan i dette tilfellet skrives [J/s]

$$mc_p \frac{dT}{dt} = wc_p(T_{\text{inn}} - T) + Q$$

Fra den stasjonære balansen har vi nominelt (før spranget i T_{inn}) at

$$Q = -wc_p(T_{\text{inn}} - T) = -1 \text{ kg/s} \cdot 4000 \text{ J/kg K} \cdot (50 - 70) \text{ K} = 80000 \text{ J/s} = 80 \text{ kW}$$

- For tilfellet der Q er uavhengig av T gir omforming til standard form (11.21) at tidskonstanten er $\tau = m/w = 1200$ s (oppholdstiden), og at forsterkningen fra T_{inn} til T er $k = 1$, dvs. den stasjonære temperaturstigningen i tanken er 10 °C.
- For tilfellet der Q avhenger av T blir energibalansen

$$mc_p \frac{dT}{dt} = wc_p(T_{\text{inn}} - T) + UA(T_h - T) \quad (11.34)$$

og omforming til standard form (11.21) gir

$$\tau = \frac{mc_p}{wc_p + UA}; \quad k = \frac{wc_p}{wc_p + UA}$$

Tidskonstanten τ og forsterkningen k er begge noe mindre enn tidligere. Årsaken er at varmevekslingen motvirker temperaturendringen slik at den "holder igjen" endringen.

For å bestemme de numeriske verdier må vi kjenne verdien av UA . Vi har at $UA = Q/(T_h - T)$, og fra de nominelle stasjonærdata finner vi at $UA = 80 \cdot 10^3 / (110 - 70) = 2000 \text{ W/K}$. Tidskonstanten og forsterkningen blir

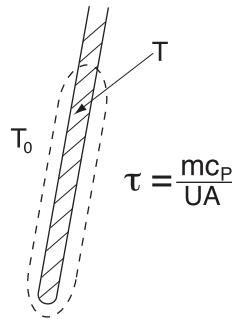
$$\tau = \frac{mc_p}{wc_p + UA} = \frac{1200 \cdot 4000}{1 \cdot 4000 + 2000} = 800 \text{ s}; \quad k = \frac{4000}{4000 + 2000} = 0.67$$

dvs. temperaturen øker kun med 6.7°C (mens den i tilfellet uten varmeveksling økte med 10°C).

Vi har med andre ord funnet at med Q uavhengig av T (Q lik 0 eller lik 80 kW) er forsterkningen $k = 1$ og tidskonstanten $\tau = 1200 \text{ s}$, mens for tilfellet der Q er en funksjon av T er forsterkningen $k = 0.67$ og tidskonstanten $\tau = 800 \text{ s}$.

Men vi merker oss at $k/\tau = 1/1200$ er lik i de to tilfellene, og siden (11.25) gir at $\lim_{t \rightarrow 0} \Delta T'(t) = (k/\tau) \cdot \Delta T_{\text{inn}}$, betyr dette at den initielle responsen er lik (se også Figur 11.10). Dette er rimelig fra fysiske betrakninger, siden den "motvirkende" effekten fra varmevekslingen først kommer inn i bildet etter at tanktemperaturen har begynt å endre seg.

Eksempel 11.7 Respons av termoelement i kaffekopp



Figur 11.11: Termoelement

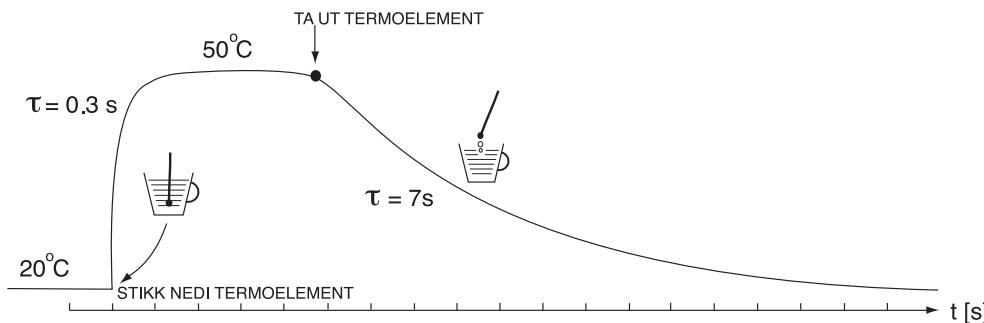
Temperatur måles vanligvis ved bruk av et termoelement basert på det faktum at elektriske egenskaper påvirkes av temperaturen. Vi skaffer oss et termoelement og en kaffekopp og utfører følgende forsøk:

1. Vi holder initielt termoelementet i luften (slik at termoelementets temperatur er lik luftens temperatur).
2. Vi stikker termoelementet ned i kaffen (og holder det der lenge nok til at termoelementets temperatur er lik kaffens temperatur)
3. Vi tar det ut av kaffen igjen (temperaturen vil igjen nærme seg luftens temperatur – og kan endog midlertidig bli lavere pga. varme som avgis til fordampning av gjenværende kaffedråper).

Oppgave 1. Hva skjer? (Skisser forventet temperaturrespons) Resultatet av et virkelig forsøk utført av forfatteren er vist i Figur 11.12.

Vi ser at responsene ligner mye på standard 1. ordens responser. Men det mest iøynefallende er at responsen er mye raskere når vi stikker termoelementet ned i kaffen (tidskonstant ca. 0.3 s) enn når vi tar den ut igjen (tidskonstant ca. 7 s).

Oppgave 2. Kan du forklare dette? (Formulér en dynamisk modell og bestem et analytisk uttrykk for tidskonstanten).



Figur 11.12: Kaffeforsøk

Siden vi er ute etter temperaturresponsen, må vi formulere en energibalanse, og siden det er termoelementets temperatur vi skal betrakte, må energibalansen tas rundt termoelementet. Den generelle energibalansen er gitt i (11.12). Siden det ikke er noen strømmer er $H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} = 0$. Det er heller ikke noe akselarbeid ($W_s = 0$), og bidrag fra "trykk-volum-endringer" kan neglisjeres. Energibalansen (11.12) rundt termoelementet blir da

$$\frac{dH}{dt} = Q$$

Her er $dH/dt = mc_p dT/dt$ der m er massen av termoelementet. Tilført varme til termoelementet fra omgivelsene er

$$Q = UA(T_o - T)$$

Energibalansen blir

$$mc_p \frac{dT}{dt} = UA(T_o - T) \quad (11.35)$$

der

- T - temperatur termoelement [K]
- T_o - temperatur omgivelser (kaffe eller luft) [K]
- m - masse termoelement [kg]
- $c_p(T)$ - spesifikk varmekapasitet termoelement [J/kg K]
- A - areal termoelement [m^2]
- U - varmegjennomgangskoeffisienten fra omgivelsene til termoelementet [$W/m^2 K$]

Stasjonært er $dT/dt = 0$, og vi har som forventet at $T = T_o$ når systemet har falt til ro. (11.35) kan omskrives til

$$\frac{mc_p}{UA} \frac{dT}{dt} = T_o - T$$

som med $y = T$ og $u = T_o$ er på standard form (11.21)

$$\tau = \frac{mc_p}{UA}; \quad k = 1 \quad (11.36)$$

Etter et sprang i omgivelsenes temperatur T_o , vil altså, som bekrefet av eksperimentet, termoelementets temperatur T eksponentielt (med tidskonstant τ) nærme seg T_o .

En del kommentarer:

1. Tidskonstanten er uavhengig av temperaturene T og T_o (dette er ikke umiddelbart opplagt for en som ikke kan noe om prosessdynamikk).

2. Tidskonstanten τ er konstant dersom c_p og U antas konstante (dette synes å være en rimelig antagelse for hvert delforsøk).
3. Tidskonstanten er $7/0.3 = 23$ ganger større når termoelementet tas ut av kaffen. Dette skyldes at varmeoverføringen er mye bedre (og verdien av U er mye høyere) når termoelementet er i kaffe enn når termoelementet er i luft (ut fra forsøket er forskjellen i U en faktor 23).
4. Generelt ønsker vi så raske målinger som mulig, dvs. tidskonstanten τ ønskes liten. Dette oppnås ved å redusere termoelementets varmekapasitet c_p [J/K], og ved å sørge for god varmeoverføring slik at UA [W/K] er stor. For å beskytte termoelementet, plasseres det i en kappe, noe som er ugunstig fordi det øker massen m og også reduserer U . Vi kan motvirke dette ved å velge et materiale i kappen med liten varmekapasitet (men samtidig med god ledningsevne) og utforme kappen slik at det ytre arealet A blir så stort som mulig.

Som de gode ingeniører vi er, er vi meget spente på å sammenligne resultatene av forsøket med teoretiske beregninger. Termoelementet som ble benyttet er sylinderisk, dvs.

$$\frac{V}{A} = \frac{(\pi/4)D^2L}{\pi DL} = \frac{1}{4}D$$

og vi antar at $D = 1.6$ mm, $\rho = 2700$ kg/m³ og $c_p = 800$ J/kg K (aluminium). Vi kan fra (11.36) beregne varmegjennomgangstallet U (SI-enheter):

$$U = \frac{V \rho c_p}{A \tau} = \frac{1}{4} \frac{D \rho c_p}{\tau} = \frac{864}{\tau}$$

og innsatt $\tau = 7$ s (luft) og $\tau = 0.3$ s (kaffe, dvs. vann) finner vi eksperimentelt at $U = 123$ W/m² K (luft) og $U = 2880$ W/m² K (vann). Dette virker umiddelbart høyt siden det ligner på verdier vi har i varmevekslere med tvungen konveksjon. La oss nå sammenligne med de teoretiske verdier for egenkonveksjon til luft og vann. For egenkonveksjon gjelder¹ at $Nu = 0.5(Gr \cdot Pr)^{0.25}$, som innsatt for de dimensjonsløse grupper Nu , Gr og Pr kan omordnes til

$$h = 0.5 \left(\frac{k^3 c_p \rho^2 g \beta}{\mu} \right)^{0.25} \cdot \left(\frac{\Delta T}{D} \right)^{0.25}$$

Vi antar følgende fysikalske data

$$\text{Luft : } k = 0.027 \frac{W}{K \cdot m}; c_p = 1000 \frac{J}{kg \cdot K}; \mu = 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot s}; \rho = 1.2 \frac{kg}{m^3}; \beta = \frac{1}{T} = 0.003 \frac{1}{K}$$

$$\text{Vann : } k = 0.7 \frac{W}{K \cdot m}; c_p = 4200 \frac{J}{kg \cdot K}; \mu = 10^{-3} \frac{kg}{m \cdot s}; \rho = 1000 \frac{kg}{m^3}; \beta = 0.001 \frac{1}{K}$$

og vi finner for egenkonveksjon (SI-enheter)

$$\text{Luft : } h = 1.31 \cdot \left(\frac{\Delta T}{D} \right)^{0.25}$$

$$\text{Vann : } h = 173 \cdot \left(\frac{\Delta T}{D} \right)^{0.25}$$

Bruker vi $D = 10^{-3}$ m og $\Delta T = 10$ K (midlere temperaturdifferanse; den eksakte verdien er ikke så viktig siden den opphøyes i potens 0.25) fås $(\frac{\Delta T}{D})^{0.25} = 10$ (SI-enheter) og antas $U \approx h$ (dvs. antar meget rask varmeledning i termoelementet) estimerer vi teoretisk at $U = 13.1$ W/m²K (luft) og $U = 1730$ W/m²K (vann). Vi ser at den teoretiske U -verdien

¹ For mer detaljer om dette og generelt om modellering og balanseligninger for mer kompliserte systemer se: R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, 1960.

for vann ($1730 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) stemmer bra med den eksperimentelle ($2880 \text{ W/m}^2 \text{ K}$), mens den teoretiske U -verdien for luft ($13.1 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) er mye lavere enn den eksperimentelle ($123 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) estimert fra forsøket. Årsaken er sannsynligvis det gjenværende vannet på termoelementet som fordamper og forbedrer varmeoverføringen når vi løfter termoelementet ut av kaffen.

Eksempel 11.8 Dynamikk for oppvarming av kokeplate. La oss betrakte en kokeplate med masse $m = 1 \text{ kg}$ og spesifikk varmekapasitet $c_p = 0.5 \text{ kJ/kg K}$. Kokeplaten tilføres en effekt på $Q_1 = 2000 \text{ W}$, og varmetapet fra kokeplaten er gitt ved $UA(T - T_o)$ hvor T er kokeplatenes temperatur, $T_o = 290 \text{ K}$ er omgivelsenes temperatur, $A = 0.04 \text{ m}^2$ og U er varmegjennomgangskoeffisienten. Vi finner at $T \rightarrow 1000 \text{ K}$ når $t \rightarrow \infty$. Hva er tidkonstanten for oppvarmingen av kokeplaten (definert som den tid det tar for å oppnå 63% av temperaturendringen)?

Løsning. Dette er et lukket system uten massestrømmer og akselarbeid, og for et fast stoff (kokeplaten) kan vi neglisjere energi relatert til trykk-volum-endringer. Energibalansen (11.12) rundt kokeplaten (systemet) gir

$$\frac{dH}{dt} = Q$$

Her er det to bidrag til tilført varme Q , nemlig fra elektrisk effekt og fra varmetap, dvs.

$$Q = Q_1 - UA(T - T_o)$$

Entalpien til kokeplaten er kun en funksjon av temperaturen, dvs. $dH/dt = mc_p dT/dt$. Energibalansen blir

$$mc_p \frac{dT}{dt} = Q_1 - UA(T - T_o) \quad (11.37)$$

For å bestemme varmegjennomgangskoeffisienten U , brukes opplysningen om at i stasjonær tilstand er $T^* = 1000 \text{ K}$. Den stasjonære energibalansen $0 = Q_1 - UA(T^* - T_o)$ gir da

$$U = \frac{Q_1}{A(T^* - T_o)} = \frac{2000}{0.04(1000 - 290)} = 70.4 \quad [\text{W/m}^2 \text{ K}]$$

Vi vil anta at U er konstant under oppvarmingen (som neppe er riktig men vi har ikke noe annet å gå ut fra). Den dynamiske energibalansen (11.37) er da en lineær 1. ordens differensiellligning som kan skrives på standard form

$$\tau \frac{dT}{dt} = -T + ku \quad (11.38)$$

hvor

$$\tau = \frac{mc_p}{UA} = 177.5 \text{ s}$$

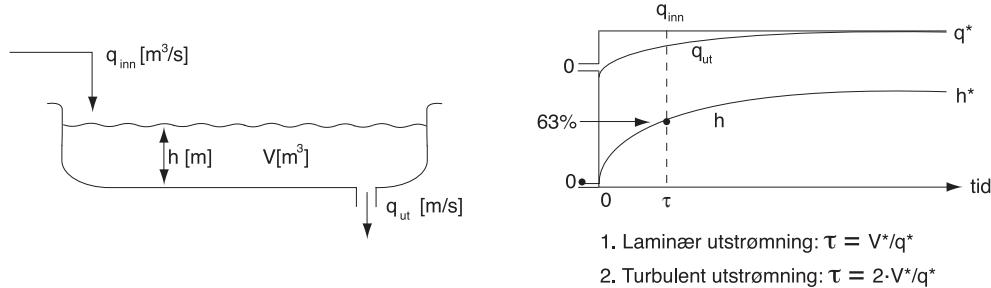
(merk at vi får samme uttrykk for tidkonstanten som for termoelementet i Eksempel 11.7) og

$$ku = \underbrace{\frac{1}{UA}}_{k_1} \underbrace{Q_1}_{u_1} + \underbrace{\frac{1}{k_2}}_{k_2} \cdot \underbrace{T_o}_{u_2}$$

Vi finner med andre ord at det tar tiden $t = \tau = 177.5 \text{ s}$ (ca. 3 min) for å oppnå 63% av endringen i kokeplatenes temperatur.

Eksempel 11.9 Massebalanse for fylling av badekar uten propp.

Vi betrakter her dynamikken for volumet (nivået) i et badekar uten propp. Eksemplet kan også beskrive dynamikken for utstrømningen fra en tank eller endringen i vannstanden i en



Figur 11.13: Badekar uten propp

innsjø som følge av et regnfall. Vi betrakter et rektangulært badekar med væskevolum $V = Ah$ der A [m^2] er karets grunnflate og h [m] er væskehøyden. Vi antar at tettheten ρ er konstant.

Kontrollvolumet (grenseflaten) for systemet er hele badekaret, og beholdningen av massen $m = \rho V$ [kg]. Masse er en konservert størrelse, og vi har fra (11.3) at

$$\frac{dm}{dt} = w_{\text{inn}} - w_{\text{ut}} \quad [\text{kg/s}] \quad (11.39)$$

og med antagelsen om konstant tetthet får vi "volumbalansen"

$$\frac{dV}{dt} = q_{\text{inn}} - q_{\text{ut}} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (11.40)$$

Denne ligningen beskriver altså volumendringen i et badekar som fylles eller tømmes. Med proppen i har vi at $q_{\text{ut}} = 0$, og prosessen er "rent integrerende", dvs. det er ingenting som motvirker økningen i V .

Men vi skal her betrakte tilfellet der proppen er ute. Vi har da at q_{ut} er en funksjon av mengde vann i badekaret, dvs. q_{ut} øker når væskehøyden h øker. Vi har fra den statiske impulsbalansen (mekaniske energibalansen):²

1. Laminær strømning utløp: $q_{\text{ut}} = k_l h$
2. Turbulent strømning utløp: $q_{\text{ut}} = k_t \sqrt{h}$

Sannsynligvis er strømningsbildet turbulent, men la oss for enkelhets skyld anta laminær strømning.

1. Laminær strømning. Innsatt $V = Ah$ blir "volumbalansen"

$$\frac{d(Ah)}{dt} = A \frac{dh}{dt} = q_{\text{inn}} - k_l h \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (11.41)$$

Dette er en 1.ordens differensiell ligning i $h(t)$ som kan omordnes til standard form

$$\tau \frac{dh}{dt} = -h + k \cdot q_{\text{inn}}$$

med $\tau = A/k_l$ og $k = 1/k_l$. Løsningen er

$$h(t) = \frac{1}{k_l} \left(1 - e^{-\frac{k_l t}{A}} q_{\text{inn}} \right) \quad (11.42)$$

² Strømningen ut av badekaret drives av trykkfallet over utløpet som er ρgh , og dette er lik friksjonstrykkfallet Δp_f . Men fra strømningsmekanikken (se side 209) er $\Delta p_f \sim q$ for laminær strømning og $\Delta p_f \sim q^2$ for turbulent strømning, og det følger at $q \sim h$ (laminær) og $q \sim \sqrt{h}$ (turbulent).

Vi finner at $h(t)$ øker med tiden, mest til å begynne med, men så gjør det økte nivået at mer begynner å renne ut, økningen stopper opp, og vi kommer til slutt (for $t \rightarrow \infty$) til et balansepunkt (stasjonært punkt) hvor $q_{ut}^* = q_{inn}$ og h ikke lenger øker. Den nye stasjonære verdien, h^* , kan bestemmes ved å sette inn $t = \infty$. Eksponentialleddet er da 0 og (11.42) gir

$$h^* = h(\infty) = \frac{q_{inn}}{k_l} \quad (11.43)$$

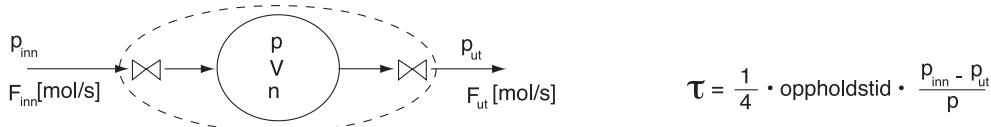
- Vi kan alternativt utlede (11.43) ved å ta utgangspunkt i den stasjonære massebalansen som gir $q_{inn} = q_{ut}$ [m³/s]. Her er $q_{ut} = k_l h$ og (11.43) følger.
- Tidskonstanten er $\tau = A/k_l$. Her er den stasjonære strømmengden $q^* = k_l h^* (= q_{ut}^* = q_{inn}^*)$, dvs. $k_l = q^*/h^*$, og det følger at

$$\tau = \frac{A}{k_l} = \frac{Ah^*}{q^*} = \frac{V^*}{q^*}$$

som er lik oppholdstiden i det fylte badekaret. (Men for at du ikke skal tro at tidskonstanten alltid er lik oppholdstiden, kan det nevnes at for turbulent strømning er tidskonstanten lik det dobbelte av oppholdstiden; dette vises på side 262 ved linearisering av ledet $k_t \sqrt{h}$, der faktoren 2 kommer fra at $d\sqrt{h}$ er $\frac{1}{2\sqrt{h}} dh$).

Følgende eksempel illustrerer at dynamikken i gass-systemer vanligvis er meget rask. Dette skyldes primært at oppholdstiden vanligvis er liten, men det forsterkes ytterligere ved at de relative trykkforskjellene vanligvis er meget små.

Eksempel 11.10 Gassdynamikk. En tank vurderes benyttet til å jevne ut trykk- og mengdevariasjoner i en gassledning. Utled de dynamiske ligninger og bestem tidskonstanten for trykkskiften. Vi antar at strømningen inn og ut av tanken er beskrevet ved $F_{inn} = c_1(p_{inn} - p)$ [mol/s] og $F_{ut} = c_2(p - p_{ut})$ [mol/s] der de to "ventilkonstantene" c_1 og c_2 antas like (og lik c).



Figur 11.14: Gassdynamikk

Løsning. Massebalansen blir [mol/s]

$$\frac{dn}{dt} = F_{inn} - F_{ut}$$

Vi antar konstant volum V og ideell gass,

$$n = \frac{pV}{RT}$$

Massebalansen blir da

$$\frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} = c(p_{inn} - p) - c(p - p_{ut})$$

Denne ligningen kan brukes til å beregne p som funksjon av p_{inn} og p_{ut} . Omformet til standard form (11.21) ser vi at tidskonstanten er

$$\tau = \frac{V}{2cRT} = \frac{n}{2cp} \quad (11.44)$$

Fra den stasjonære massebalansen får $p^* = (p_{\text{inn}}^* + p_{\text{ut}}^*)/2$ som gir

$$F^* = F_{\text{inn}}^* = F_{\text{ut}}^* = c \cdot \frac{p_{\text{inn}}^* - p_{\text{ut}}^*}{2}$$

Kombinert med (11.44) gir dette tidskonstanten i det nominelle driftspunkt (stasjonærtilstanden):

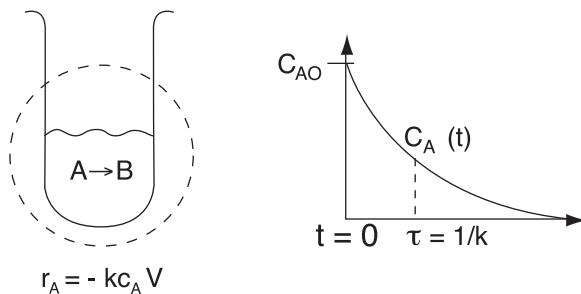
$$\tau = \frac{n^*}{2cp^*} = \frac{1}{4} \cdot \frac{n^*}{F^*} \cdot \frac{p_{\text{inn}} - p_{\text{ut}}}{p} \quad (11.45)$$

dvs. tidskonstanten er $1/4$ av oppholdstiden, n/F , multiplisert med den relative trykkforskjellen, $(p_{\text{inn}} - p_{\text{ut}})/p$. For gasssystemer er vanligvis begge leddene små, og dette forklarer hvorfor trykksystemer er meget rask. For eksempel, med $p_{\text{inn}} = 10.1$ bar, $p = 10$ bar og $p_{\text{ut}} = 9.9$ bar får vi

$$\tau = \frac{1}{4} \cdot \frac{n^*}{F^*} \cdot \frac{10.1 - 9.9}{10} = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{50} \cdot \frac{n^*}{F^*}$$

dvs. tidskonstanten for trykksystemet i tanken er kun $1/200$ av (den lille) oppholdstiden.

Eksempel 11.11 1.ordens reaksjon i satsreaktor (begerglass)



Figur 11.15: Reaksjon i begerglass

Betrakt et begerglass der komponenten A dekomponerer ved en 1.ordens irreversibel reaksjon $A \rightarrow B$. Utled ligningen som beskriver konsentrasjonsdynamikken når temperaturen antas konstant.

Løsning. Det er ingen strømmer ut og inn av begerglasset, og komponentbalansen for begerglasset blir [mol A/s]

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = r_A V \quad (11.46)$$

der r_A er reaksjonshastigheten for "dannelsen" av komponent A , som for en 1.ordens reaksjon er $r_A = -kc_A$ [mol A / $\text{m}^3 \text{ s}$], der k [s^{-1}] er konstant siden temperaturen er konstant. Hvis vi i tillegg neglisjerer endringer i volumet, får vi

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A \quad (11.47)$$

som gir en 1.ordens respons $c_A(t) = c_A(0)e^{-t/\tau}$ med tidskonstant $\tau = 1/k$ (merk at k her er hastighetskonstanten og ikke forsterkningen). Vi merker oss at $c_A \rightarrow 0$ når $t \rightarrow \infty$, dvs. stasjonær tilstand er at alt har reagert.

Kommentar. Dette er en satsvis prosess, så systemet er ikke initielt i en stasjonær tilstand. Dette er imidlertid ikke noe krav, og (11.47) kan løses når vi kjenner initialkonsentrasjonen $c_A(0)$ ved forsøkets start.

Øving 11.2 Fordamper Studér igjen fordamperen i eksempel 11.2. Hva blir tidskonstanten for temperaturresponsen? (Svar. $\tau = mc_{pL}/wc_{pV}$ som er noe større enn oppholdstiden siden $c_{pL} > c_{pV}$; for vann er $c_{pL}/c_{pV} \approx 2.2$.)

Øving 11.3 1.ordens reaksjon i blandetank Betrakt en blandetank (CSTR) der komponenten A dekomponerer ved en 1.ordens irreversibel reaksjon $A \rightarrow B$ med reaksjonshastighet $r = (-r_A) = kc_{AV}$ [mol A/s]. Føden har konsentrasjon $c_{A,F}$. Utled ligningen som beskriver konsentrasjonsdynamikken når temperaturen antas konstant og bestem tidskonstanten og forsterkningen for responsen. (Merk at k her er hastighetskonstanten og ikke forsterkningen.)

(Svar. Tidkonstant $\tau = V/(q+kV)$. Forsterkning fra $c_{A,F}$ til c_A er $q/(q+kV)$. Vi merker oss at reaksjonen "holder igjen" (motvirker) økningen i konsentrasjonen.)

11.3.4 Tidsrespons for mer kompliserte systemer

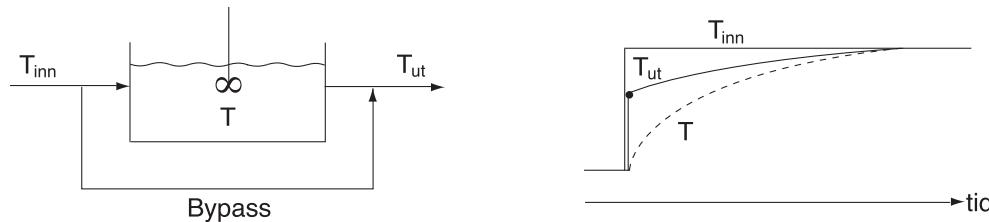
I forgående avsnitt har vi inngående betraktet sprangresponsen for systemer med kun 1 differensialligning som kan skrives på "standard" form $\tau dy(t)/dt = -y(t) + k u(t)$. Dette ga opphav til en 1.ordens respons. Selv om mange systemer kan skrives (eller approksimeres) på denne formen, må det understrekkes at verden generelt er langt mer komplisert.

- Selv for systemer med kun 1 lineær differensialligning kan responsen være mer komplisert enn det som er beskrevet over; enten fordi systemet er ulineært, eller fordi responsen har et "direkteledd", dvs. kan skrives på formen

$$\tau dx(t)/dt = -x(t) + ku(t); \quad y(t) = c \cdot x(t) + d \cdot u(t)$$

der c og "direkteleddet" d er konstanter (f.eks. se Figur 11.16 som viser responsen til en blandetank med bypass).

- Hvis vi har to 1.ordens systemer i serie, f.eks. to blandetanker, blir totalsystemet 2.ordens, og har vi n 1.ordens systemer i serie, blir totalresponsen n te ordens. Responsen for slike høyere ordens systemer blir vanligvis "flatere" (se Figur 11.22).
- Vi får også høyere ordens respons dersom modellen består av flere koblede differensialligninger, f.eks. en adiabatisk reaktor med koblet material- og energibalanse (se Figur 11.24).



Figur 11.16: Temperaturrespons for blandetank med bypass

En analytisk beregning av tidsresponsen for høyere ordens systemer blir komplisert, og det finnes ofte ikke en analytisk løsning. Ved å linearisere systemet, som diskutert i neste avsnitt (Kap. 11.4), kan man bruke en rekke slagkraftige matematiske teknikker for å analysere systemet, f.eks. beregning av systemets "poler" (egenverdi = $-1/\tau$) og "nullpunkter". Det viktigste redskapet for å analysere mer kompliserte systemer er i praksis "dynamisk simulering", dvs. numerisk løsning av ligningene. Dette diskuteres i Kapittel 11.5.

Eksempel 11.12 (a) Utled modellen for blandetanken med bypass vist i Figur 11.16 og (b) finn et analytisk uttrykk for tidsresponsen.

11.4 Linearisering

I modellen

$$\frac{dy}{dt} = f(y, u) \quad (11.48)$$

er generelt funksjonen $f(y, u)$ ulineær, dvs. hvis vi fordobler u så vil ikke f fordobles. Men ofte er vi interessert i å studere responsen til små endringer i u , og da kan vi bruke en linearisert modell. Den viktigste bruken av lineariserte modeller er i reguleringsteknikken, der jo poenget med reguleringen nettopp er å holde y nær ønsket verdi (dvs. Δy liten).

La y^* og u^* angi verdiene av y og u i operasjonspunktet $*$ (eller langs banen/trajekturen $y^*(t)$) der vi lineariserer modellen. Da gir en Taylor-rekkeutvikling ("tangent-approksimasjon") av funksjonen $f(y, u)$ når vi neglisjerer ledd av 2.orden (med $\Delta u^2, \Delta y^2, \Delta u \Delta y$) og høyere,

$$f(y, u) \approx \underbrace{f(y^*, u^*)}_{f^*} + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)^* \Delta u + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^* \Delta y}_{\Delta f} \quad (11.49)$$

der $\Delta u = u - u^*$ og $\Delta y = y - y^*$ representerer avviket fra det nominelle operasjonspunktet. Approksimasjonen er eksakt for små verdier av Δu og Δy . Videre har vi at

$$\frac{d\Delta y}{dt} = \frac{d(y - y^*)}{dt} = \frac{dy}{dt} - \underbrace{\frac{dy^*}{dt}}_{f^*}$$

og kombinerer vi dette med (11.48) og (11.49) får følgende lineariserte modell i avviksvariable

$$\frac{d\Delta y}{dt} = \Delta f = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^*}_{a} \Delta y + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)^*}_{b} \Delta u \quad (11.50)$$

hvor bokstavene a og b brukes for å betegne de lokale deriverte av funksjonen f . Sammenligner vi dette med vår standard form for 1.ordens systemer,

$$\tau \frac{d\Delta y}{dt} = -\Delta y + k \Delta u$$

ser vi at

$$\tau = -\frac{1}{a}; \quad k = -\frac{b}{a}$$

Lineariserte modeller kan altså benyttes til å bestemme tidskonstanten τ .

Eksempel 11.13 Linearisert modell for turbulent utstrømning. Dette er en fortsettelse av Eksempel 11.9 der vi betraktet laminær utstrømning av et badekar. For tilfelle 2 med turbulent utstrømning er $q_{ut} = k_t \sqrt{h}$ og "volumbalansen" (11.41) for fyllingen av badekaret blir

$$A \frac{dh}{dt} = q_{inn} - k_t \sqrt{h} = f(h, q_{inn}) \quad [m^3/s] \quad (11.51)$$

Her er funksjonen f ulineær i h . Linearisering av f og innføring av avviksvariable fra et nominelt stasjonært "driftspunkt" gir fra (11.50) at

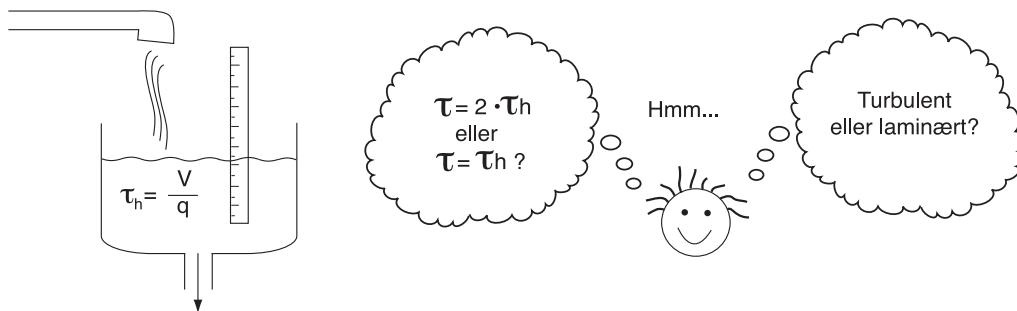
$$A \frac{d\Delta h}{dt} = \Delta f = \Delta q_{\text{inn}} - k_t \frac{1}{2\sqrt{h^*}} \Delta h$$

Omforming til standard form gir tidskonstanten $\tau = 2\sqrt{h^*} A / k_t$. Her er $k_t = q^* / \sqrt{h^*}$ der q^* er den stasjonære strømmengden, og det følger at

$$\tau = 2 \frac{\sqrt{h^*} A}{k_t} = 2 \frac{h^* A}{q^*} = 2 \cdot \frac{V^*}{q^*}$$

dvs. tidskonstanten er lik 2 ganger oppholdstiden (mens den var lik oppholdstiden for tilfellet med laminær strømning). Ved å betrakte tidsresponsen kan vi med andre ord si noe om utstrømningen er laminær eller turbulent.

Kommentar. Men merk at den initielle responsen for $h(t)$ (uttrykt ved stigningen k/τ der k er forsterkningen) er lik for de to tilfellene. Dette er rimelig siden utstrømmen (der forskjellen mellom turbulent og laminær strømning ligger) kun vil påvirkes etter at nivået har endret seg. Dette må bety at den stasjonære forsterkningen $k = \Delta h(\infty) / \Delta q_{\text{inn}}$ er dobbelt så stor for tilfellet med turbulent strømning.



Figur 11.17: Spent student klar til å sjekke utstrømning fra vask

Øving 11.4 Eksperimentell oppgave. Utfør et forsøk hjemme for å sjekke om utstrømningen fra vasken din er laminær eller turbulent:

1. Justér innstrømmen slik at nivået kommer til en stasjonær tilstand der vasken er noe over halvfull (med proppen ute)
2. Reduser innstrømmen og registrer dynamikken for endringen av nivået (bruk en linjal og avles nivået med jevne mellomrom). Estimer fra dette forsøket tidskonstanten τ .
3. Led vannet midlertidig et annet sted (men la det renne med samme hastighet), f.eks. på gulvet om du har sluk, slik at vasken tømmes. Sett så proppen i og la vannet igjen gå i vasken og mål tiden det tar for å komme tilbake det tidligere nivået. Dette er oppholdstiden $\tau_h = V/q$.
4. Hvis $\tau \approx \tau_h$ er utstrømningen laminær og hvis $\tau \approx 2\tau_h$ er den turbulent (merk at man kan få overgang fra turbulent til laminær strømning når q reduseres.)
5. En annen måte å sjekke om strømningen er laminær eller turbulent er å bestemme oppholdstiden for to ulike stasjonære nivåer; hvis strømningen er laminær er $\tau = A/k_l$, dvs. uavhengig (!) av nivået, men hvis strømningen er turbulent er $\tau = 2\sqrt{h}A/k_t$, dvs. den øker med kvadratrotten av nivået.

Multivariable og høyere ordens systemer. Vi har over antatt at vi har en skalar modell med én variabel y og én variabel u . Det er imidlertid meget enkelt å generalisere lineariseringen til det multidimensjonale tilfellet der $A = \partial f / \partial y$ og $B = \partial f / \partial u$ er matriser. Modellen i avviksvariable blir da

$$\frac{d\Delta y}{dt} = A\Delta y + B\Delta u$$

der Δy er en vektor av avhengige tilstandsvariable og Δu er en vektor av uavhengige variable. Begrepet tidskonstant er noe mer uklart i slike tilfeller, og vi beregner i stedet egenverdiene λ_i til matrisen A :

- Vi finner at “tidskonstantene” $\tau_i = -1/\lambda_i$ dukker opp i den lineariserte tidsresponsen i form av ledd med e^{-t/τ_i} .
- For tilfellet med kun én ligning er A en konstant skalar a , og egenverdien av a er lik a , og vi finner $\tau = -1/a$.
- Systemet er (lokalt) stabilt hvis og bare hvis alle egenverdiene til A har negativ realdel.

11.5 Dynamisk simulering med eksempler

Med uttrykket “dynamisk simulering” mener vi “numerisk løsning (integrasjon) av systemets differensialligninger som funksjon av tiden”.

Vi betrakter et dynamisk system beskrevet ved differensialligningene

$$\frac{dy}{dt} = f(y, u)$$

der

1. Initialtilstanden $y(t_0)$ er kjent (vi trenger en for hver differensialligning)
2. De uavhengige variable $u(t)$ er kjent for $t > t_0$.

Ved “dynamisk simulering” beregner vi numerisk $y(t)$ for $t > t_0$ ved å integrere ovenstående ligning,

$$y(t) = y(t_0) + \int_{t_0}^t f(y(\tau), u(\tau)) d\tau$$

(strengt tatt burde dette skrives $y(t) = y(t_0) + \int_{t_0}^t f(y(\tau), u(\tau)) d\tau$ men vi tillater oss å være litt upresise for å forenkle notasjonen).

Den enkleste metoden er **Euler-integrasjon**, der vi antar vi at den deriverte $f(y, u)$ er stykkevis konstant over et tidsintervall Δt . Hvis vi har kommet til tiden t finner vi da verdien av y ved tiden $t + \Delta t$ ved

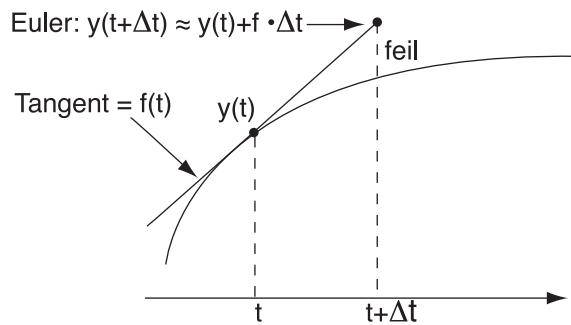
$$y(t + \Delta t) = y(t) + \int_t^{t + \Delta t} f(y, u) dt \approx y(t) + f(y, u) \Delta t$$

der $f(y, u)$ er den lokale deriverte (tangenten) ved tiden t (dette kan også betraktes som en 1.ordens Taylor-rekkeutvikling av y). Vi kan på denne måten flytte oss bortover i tid.

Algoritme for Euler-integrasjon:

Gitt differensialligninger på formen $dy/dt = f(y, u)$. Den uavhengige variabelen $u(t)$ som funksjon av tid forutsettes kjent. Merk at y og u er vektorer hvis det er flere variable.

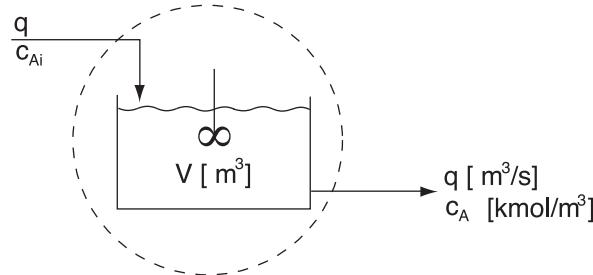
1. Start i $t = t_0$ med kjent tilstand (*state*) $y(t_0)$.



Figur 11.18: Euler-integrasjon

2. Beregn stigningstall f ved tiden t fra funksjonen $f(y(t), u(t))$.
 3. Euler-approksimasjon: Tilnærmet verdi av tilstanden ved tiden $t + \Delta t$ er $y(t + \Delta t) \approx y(t) + f \cdot \Delta t$.
 4. Avslutt hvis $t \geq t_{\text{final}}$; ellers tilordne $t := t + \Delta t$ og $y(t) := y(t + \Delta t)$ og gå til 2.
- Algoritmen forstår best ved å betrakte et eksempel.³

Eksempel 11.14 Eulerintegrasjon: Konsentrasjonsrespons for tank.



Figur 11.19: Blandetank uten reaksjon

Vi betrakter den kontinuerlige blandetanken i Figur 11.19 med følgende gitte data:

- $V = 5 \text{ m}^3 = \text{konstant}$
- $q = 1 \text{ m}^3/\text{min}$ (antas konstant)
- $c_{A_i} = \begin{cases} 0.9 \text{ kmol/m}^3, & t \leq 0 \\ 1.0 \text{ kmol/m}^3, & t > 0 \end{cases}$
- Det antas perfekt omrøring og konstant tethet.

Komponentbalansen $d(c_A V)/dt = q c_{A_i} - q c_A$ [kmol A/s] omordnes til:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{q}{V} (c_{A_i} - c_A) = f(c_A)$$

Tidskonstanten er $\tau = V/q = 5 \text{ min}$ (oppholdstiden). For $t \leq 0$ antas stasjonære forhold og komponentbalansen gir $c_A = c_{A_i} = 0.9 \text{ kmol/m}^3$ (initialverdi for tilstanden c_A). Den eksakte

³ Enheten for tid (t) er minutt [min] i alle eksemplene i dette kapitlet.

løsningen av differensiellligningen er da fra (11.22) gitt ved

$$c_A(t) = 0.9 + 0.1 \cdot (1 - e^{-t/5})$$

Vi skal nå utføre Euler-integrasjon med $\Delta t = 0.1$ min som er relativt lite i forhold til oppholdstiden på 5 min.

Trinnene i algoritmen er:

1. Ved $t = t_0 = 0$ er $c_A(t) = 0.9$.
2. Med $c_{Ai} = 1$ (konstant) er for $t \geq 0$:

$$f(c_A) = \frac{q}{V}(c_{Ai} - c_A) = 0.2(1 - c_A)$$

3. Tilnærmet verdi av c_A ved tiden $t + \Delta t$:

$$c_A(t + \Delta t) \approx c_A(t) + f(c_A) \cdot \Delta t = 0.98c_A(t) + 0.02$$

4. "Flytter" verdien for $c_A(t + \Delta t)$ til $c_A(t)$ og går til trinn 2.

Vi får da:

t	$c_A(t)$	$f(c_A) = 0.2(1 - c_A)$	$f \cdot \Delta t$	$c_A(t + \Delta t)$ $\approx c_A(t) + f \cdot \Delta t$	$c_A(t + \Delta t)$ Eksakt
0 ⁺	0.9	0.02	0.002	0.902	0.90198
0.1	0.902	0.0196	0.00196	0.90396	0.90392
0.2	0.90396	0.0192	0.00192	0.90588	0.90582
0.3	0.90588	0.0188	0.00188	0.90776	0.90768
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
5.0	0.9636	0.0073	0.00073	0.9643	0.9628
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20.0	0.9982	0.0004	0.00004	0.9982	0.9982

Vi ser at Euler-integrasjonen gir numerisk feil. Denne feilen kan minskes ved å redusere skritt lengden Δt , men dette er mer regnekrevende og man kan få problemer med datamaskinens beregningsnøyaktighet. Hvis Δt blir for stor kan vi få ustabilitet ved integrasjonen.

Det finnes andre forbedrede integrasjonsmetoder med:

- Flere ledd i Taylor-rekkeutviklingen for f .
- Skritt lengdekontroll (justering av Δt underveis).
- Implisitt løsning som unngår eventuell ustabilitet, f.eks. implisitt Euler:

$$y(t + \Delta t) \approx y(t) + f(y(t + \Delta t), u(t + \Delta t)) \cdot \Delta t$$

Denne ligningen må løses med hensyn på $y(t + \Delta t)$.

Eksempler på MATLAB-rutiner er `ode45` og `ode15s` (den siste anbefales benyttet).

Euler-integrasjon med Matlab

Vi betrakter samme eksempel som over. Vi lager først følgende rutine som beregner den deriverte $dc_A/dt = f(c_A)$ (lagret i filen `conctank.m`).

```

function DYDT=f(t,y)
% This is file conctank.m
% Concentration response of tank with no reaction
% INPUT: Time t and state vector y
% OUTPUT: derivatives DYDT
%
% Usage with odeeuler: [T,Y]=odeeuler(@conctank,[0 10],0.9,0.1)
% Usage with ode15s:   [T,Y]=ode15s(@conctank,[0 10],0.9)
% Plot results:        plot(T,Y)
%
% I. Data (parameters and independent variables)
V=5;           % tank volume
q=1;           % volumetric flowrate
tau=V/q;        % residence time
cai=1;          % inlet concentration for t>0
%
% II. Extract present value of states
ca=y;          % tank concentration
%
% III. Evaluate derivatives of states
f= (cai - ca)/tau;
DYDT=f;

```

Vi merker oss at rutinen som beregner de deriverte (i dette tilfellet `conctank.m`) generelt inneholder følgende:

I. Data (gitte verdier for parametere og uavhengige variable u).

II. Hent ut nåverdien av tilstandsvariablene fra vektoren y (i dette eksemplet er det kun én tilstand så “vektoren” y har kun ett element). Det anbefales å gi tilstandsvariablene fysiske navn for å øke lesbarheten av koden, f.eks. `ca=y`.

III. Evaluer de deriverte, dvs. beregn funksjonen f (returneres til Matlab).

I tillegg trenger vi et program som utfører integrasjonen. Her er et lite program for Euler-integrasjon som er lagret i filen `odeeuler.m`:

```

function [tout,yout]=odeeuler(odefile,tspan,y0,H)
% This is the function odeeuler.m
% Simple integration routine written by SiS in 1998
% Usage:      [T,Y]=odeeuler(@F,TSPAN,Y0,H)
% for example: [T,Y]=odeeuler(@conctank,[0 10],0.9,0.1)
%
%   T - solution time vector.
%   Y - solution state (output) vector.
%   F - filename with diff.eqns. (see also help ode15s).
%   TSPAN = [initial_time final_time]
%   Y0 - initial state vector
%   H - integration step size
%
t0=tspan(1); tfinal=tspan(2);
% Initialize
tout=t0; yout=y0; neq=length(y0); t=t0; y=y0;
% Integrate
while t < tfinal,
    t=t+H;
    f=feval(odefile,t,y);
    for i=1:neq,
        y(i)=y(i)+H*f(i);
    end
    tout=[tout;t]; yout=[yout; y];
end

```

Vi bruker nå MATLAB til å utføre Euler-integrasjonen:

```

>> [T,Y]=odeeuler(@conctank,[0 1],0.9,0.1)

T =
    0
    0.1000
    0.2000
    0.3000
    0.4000
    0.5000
    0.6000
    0.7000
    0.8000
    0.9000
    1.0000
    1.1000

Y =
    0.9000
    0.9020
    0.9040
    0.9059
    0.9078
    0.9096
    0.9114
    0.9132
    0.9149
    0.9166
    0.9183
    0.9199

>> [T,Y]=odeeuler(@conctank,[0 20],0.9,0.1);
    % med semikolon skrives ikke til skjerm
    % sammenligner dette med mer nøyaktig løsning med ode15s :
>> [T1,Y1]=ode15s(@conctank,[0 20],0.9);
>> plot(T,Y,T1,Y1,'--') % se plott i Figur

```

Resultatet av Euler-integrasjonen er det samme som vi fant over. Vi har i Figur 11.20 sammenlignet resultatet med en mer nøyaktig og effektiv integrasjonsmetode (ode15s i MATLAB). Forskjellen er liten i dette tilfellet.

Eksempel 11.15 Tre tanker i serie (Figur 11.21). *Man kan også løse systemer med flere differensialligninger. Vi betrakter her samme eksempel som over med en føde på 1 m³/min til en stor tank på V₁ = 5 m³, men vi har i tillegg to etterfølgende mindre tanker med volum V₂ = V₃ = 1.5 m³.*

Komponentbalansen for den "gamle" tanken (tank 1) gir

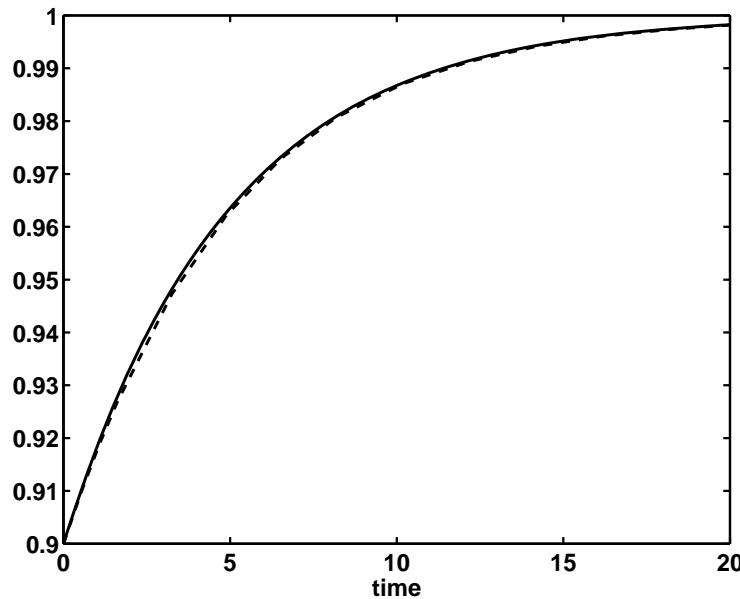
$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{q}{V_1} (c_{A1} - c_{A1}) = f_1(c_{A1}, c_{A1})$$

Komponentbalansen for de nye tankene 2 og 3 gir

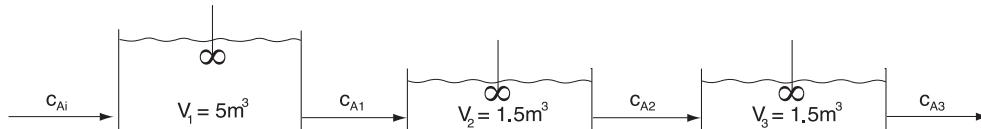
$$\frac{dc_{A2}}{dt} = \frac{q}{V_2} (c_{A1} - c_{A2}) = f_2(c_{A1}, c_{A2})$$

$$\frac{dc_{A3}}{dt} = \frac{q}{V_3} (c_{A2} - c_{A3}) = f_3(c_{A2}, c_{A3})$$

For t ≤ 0 antas stasjonære forhold og komponentbalansen gir c_{A1} = c_{A2} = c_{A3} = c_{Ai} = 0.9 kmol/m³ (initialverdi for de tre tilstandene). Responsen er vist i Figur 11.22. Vi har her en



Figur 11.20: Konsentrasjonsrespons med `odeeuler` (heltrukket) og `ode15s` (stiplet) for en tank.

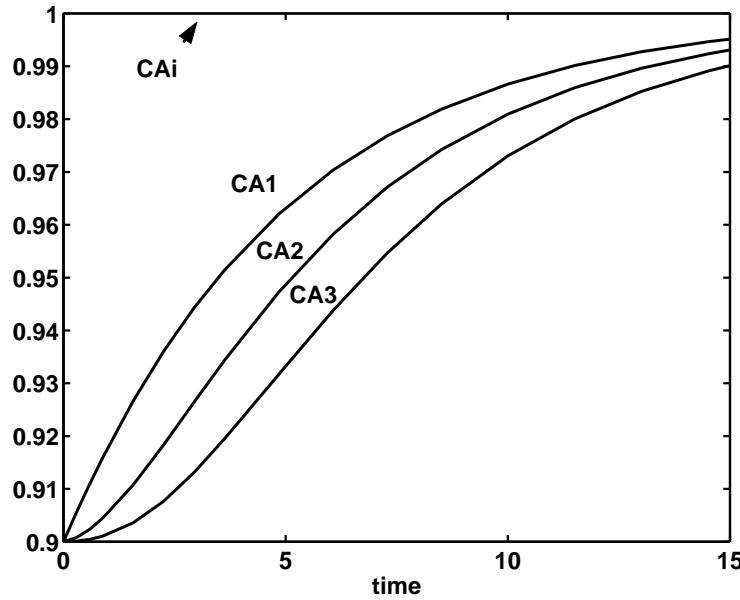


Figur 11.21: Tre tanker i serie

typisk "2.ordens" respons for c_{A2} som går "flatt ut" med den 1. deriverte initiert lik null.
For c_{A3} er responsen enda flatere siden også den 2. deriverte initiert er null.

Vi benyttet her følgende rutine som beregner de deriverte (lagret i filen `conctank3.m`):

```
function DYDT=f(t,y)
% This is file conctank3.m
% INPUT: Time t and state vector y
% OUTPUT: derivatives DYDT
% Usage with ode15s: [T,Y]=ode15s(@conctank3,[0 15],[0.9 0.9 0.9])
%
% I. Data (parameters and independent variables)
V1=5; % volume tank 1
V2=1.5; % volume tank 2
V3=1.5; % volume tank 3
q=1; % volumetric flowrate
tau1=V1/q; tau2=V2/q; tau3=V3/q; % residence times
ca1=1; % inlet concentration for t>0
%
% II. Extract present value of states
ca1=y(1); % concentration big tank 1
```



Figur 11.22: Konsentrasjonsrespons for tre tanker i serie

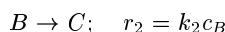
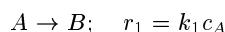
```

ca2=y(2); % concentration small tank 2
ca3=y(3); % concentration small tank 3
% III. Evaluate derivatives of states
f1= (ca1 - ca1)/tau1;
f2= (ca1 - ca2)/tau2;
f3= (ca2 - ca3)/tau3;
DYDT=[f1; f2; f3];

```

Eksempel 11.16 Isoterm blandetanksreaktor (CSTR).

I en isoterm kontinuerlig blandetanksreaktor (CSTR) med konstant volum V skjer det to uavhengige reaksjoner



Data: $c_{AF} = 10 \text{ kmol/m}^3$ (fødekonsentrasjon), $c_{BF} = 0 \text{ kmol/m}^3$, $c_{CF} = 0 \text{ kmol/m}^3$, $V = 0.9 \text{ m}^3$, $q = 0.1 \text{ m}^3/\text{min}$, $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 1 \text{ min}^{-1}$.

Oppgave: Plott responsene til c_A og c_B når det skjer en sprangvis økning i q på 20%.

Løsning. Komponentbalanser for A , B og C gir

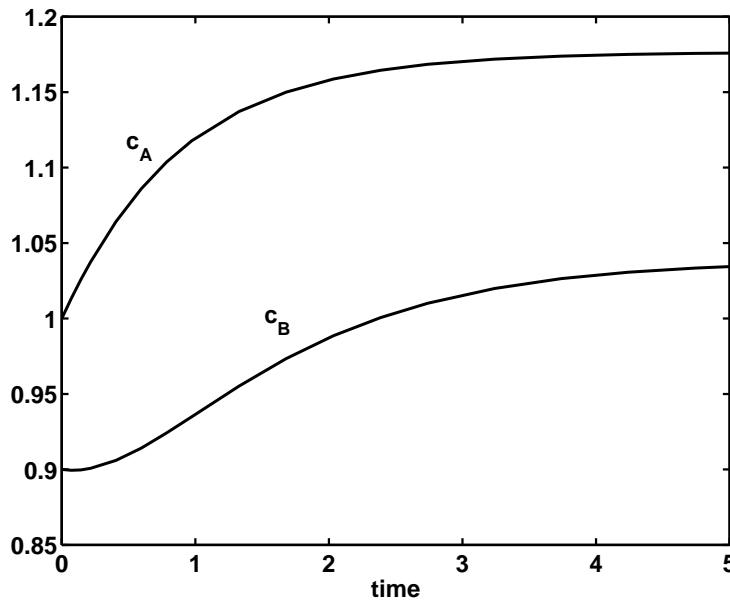
$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}(c_A V) &= qc_{AF} - qc_A - k_1 c_A V \\
 \frac{d}{dt}(c_B V) &= 0 - qc_B + k_1 c_A V - k_2 c_B V \\
 \frac{d}{dt}(c_C V) &= 0 - qc_C + k_2 c_B V
 \end{aligned}$$

De stasjonære konsentrasjonene finnes ved å sette de tidsderiverte lik 0. Vi finner

$$c_A^* = \frac{qc_{AF}}{q + k_1 V} = 1 \text{ kmol/m}^3$$

$$c_B^* = \frac{k_1 V}{q + k_2 V} c_A^* = 0.9 \text{ kmol/m}^3$$

$$c_C^* = \frac{k_2 V}{q} c_B^* = 8.1 \text{ kmol/m}^3$$



Figur 11.23: Konsentrasjonsrespons for isoterm CSTR etter sprang i strømningsmengde

Tidsresponsen er vist i Figur 11.23. Vi har her som forventet en typisk "1.ordens" respons for c_A med tidskonstant $V/(q + k_1 V) = (0.9/(0.12 + 1 \cdot 0.9)) \text{ min} = 0.88 \text{ min}$. Responsen for c_B er derimot ikke en typisk 2.ordens respons - vi har en såkalt inversrespons der c_B initieret synker for så å krysse sin opprinnelige verdi og ende opp med en stasjonær økning. Forklaringen er at en økning i fødemengden initieret gir en lavere c_B pga. fortynningseffekten. Men på lengre sikt gjør den lavere oppholdstiden at mindre B reagerer ved den andre reaksjonen slik at B etter hvert stiger fra 0.90 til 1.034 kmol/m³.

Vi brukte her følgende Matlab-rutine for å beregne de deriverte av de tre konsentrasjonene (tilstandsvariablene):

```
function DYDT=f(t,y)
% This is file cstr3.m
% INPUT: Time t and state vector y
% OUTPUT: derivatives DYDT
% Usage with ode15s: [T,Y]=ode15s(@cstr3,[0 5],[1.0 0.9 8.1])
%
% I. Data (parameters and independent variables)
cAF=10; cBF=0; cCF=0; % inlet concentrations
V = 0.9; % reactor volume (constant)
q = 0.1*1.2; % 20% increase in q
k1 = 1; k2 = 1; % rate constants
% II. Extract present value of states
cA=y(1);
cB=y(2);
```

```

cC=y(3);
% III. Evaluate derivatives of states
f1= (q*cAF - q*cA - k1*cA*V) /V;
f2= (q*cBF - q*cB + k1*cA*V - k2*cB*V) /V;
f3= (q*cCf - q*cC + k2*cB*V) /V;
DYDT=[f1; f2; f3];

```

La oss se på et litt mer komplisert eksempel der temperaturen varierer.

Eksempel 11.17 Eksoterme blandetanksreaktor med kjøling.

I en kontinuerlig blandetanksreaktor (CSTR) med konstant volum V og kjøling skjer den eksoterme reversible reaksjonen $A \rightleftharpoons B$. Komponentbalansene for A og B gir

$$V \frac{dc_A}{dt} = qc_{AF} - qc_A - rV \quad [\text{mol A/min}]$$

$$V \frac{dc_B}{dt} = qc_{BF} - qc_B + rV \quad [\text{mol B/min}]$$

der reaksjonshastigheten er $r = k_1 c_A - k_2 c_B$ [mol/m³ min]. Energibalansen (11.19) gir

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = \rho q c_p (T_F - T) + rV(-\Delta_r H^\ominus(T)) + Q \quad [J/min]$$

der "tilført" varme ved kjøling er $Q = UA(T_c - T)$. Føden til reaktoren har $c_{AF} = 10$ kmol/m³, $c_{BF} = 0$ og $T_F = 300$ K, og kjøletemperaturen er $T_c = 430$ K. Vi antar at varmekapasitetene og reaksjonsvarmen er uavhengig av temperatur. Data er forøvrig som gitt i Matlab-rutinen `cstrT.m`. Ved å la simuleringstiden i Matlab ha en meget stor verdi (10000 min) bestemmes stasjonærverdiene i reaktoren numerisk til

$$c_A^* = 2.274 \text{ kmol/m}^3; c_B^* = 7.726 \text{ kmol/m}^3; T^* = 444.0 \text{ K}$$

Hvis vi øker fødemengden med 20% (fra 0.10 til 0.12 m³/min) (ved å gå inn i filen `cstrT.m`), får vi at temperaturen synker til 441.9 K. Den dynamiske responsen er vist i Figur 11.24, og vi merker oss at vi har en litt merkelig respons der temperaturen først faller pga. at vi tilfører mer kald føde, men så stiger pga. den eksoterme reaksjonen. (Dette er ikke en "virkelig" inversrespons fordi responsen ikke ender opp på motsatt side). Hvis vi øker fødemengden med 50% (opp til 0.15 m³/min), finner vi at temperaturfallet blir så stort at reaksjonen "slukner" (dvs. reaktoren blir ustabil), og temperaturen faller helt ned til 348.7 K.

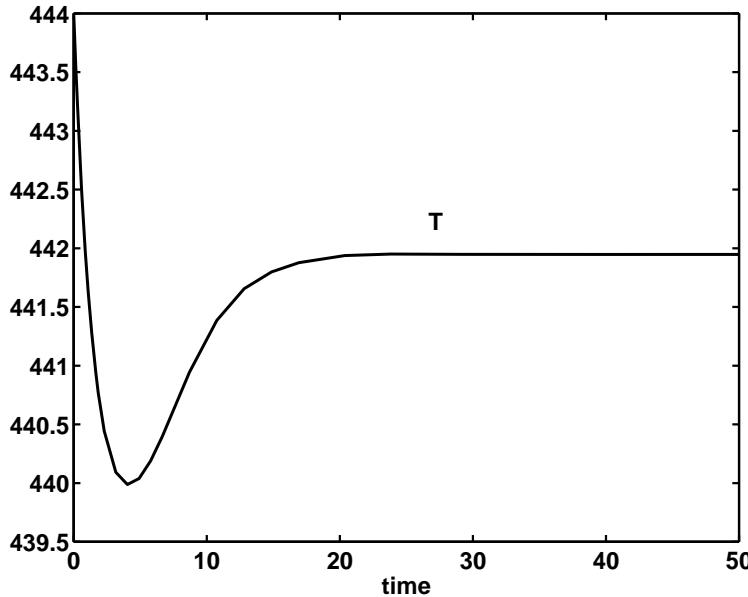
```

function DYDT=f(t,y)
% This is file cstrT.m
% INPUT: Time t and state vector y

% OUTPUT: derivatives DYDT
% Usage with ode15s: [T,Y]=ode15s(@cstrT,[0 50],[2274 7726 444.0])
% Plot: plot(T,Y(:,3))

% All in SI units except time which is in minutes.
% I. Data (parameters and independent variables)
cAF=10000; % feed concentration of A [mol/m3]
cBF=0; % feed concentration of B [mol/m3]
TF=300; % feed temperature [K]
V = 0.9; % reactor volume [m3]
q = 0.10; % volumetric flowrate [m3/min] (KAN ENDRES)
dhr= -80e3; % Heat of reaction [J/mol]
cp= 4.e3; % specific heat capacity [J/kg K]
rho = 1000; % mean density [kg/m3]

```



Figur 11.24: Temperaturrespons for eksoterm CSTR etter sprang i strømningsmengde

```

U = 1000*60; % heat transfer coefficient [J/min,m2,K]
A = 5; % heat transfer area [m2]
Tc = 430; % cooling temperature [K]
k1_400 = 0.1; % rx1: rate constant at 400K [1/min]
k2_400 = 0.001; % rx2: rate constant at 400K [1/min]
E1 = 60e3; % rx1: activation energy [J/mol]
E2 = E1 - dhr; % rx2: activation energy [J/mol]
R = 8.31; % gas constant [J/K mol]
% II. Extract present value of states
cA=y(1);
cB=y(2);
T=y(3);
% IIIa. Intermediate calculations
k1 = k1_400 * exp(-(E1/R) * (1/T - 1/400));
k2 = k2_400 * exp(-(E2/R) * (1/T - 1/400));
r = k1*cA - k2*cB;
Q = U*A*(Tc-T);
% IIIb. Evaluate derivatives of states
Vdcadt = q*cAF - q*cA - r*V; % [mol A/min]
Vdcbdt = q*cBF - q*cB + r*V; % [mol B/min]
mcpdTdt = rho*q*cp*(TF-T) + r*V*(-dhr) + Q; % [J/min]

f1 = Vdcadt/V;
f2 = Vdcbdt/V;
f3 = mcpdTdt / (rho*cp*V);

DYDT=[f1; f2; f3];

```

Kommentar: I eksemplet over antok vi at varmekapasitetene og reaksjonsvarmen er uavhengig av temperatur. For mer kompliserte tilfeller anbefales det at man skriver energibalansen på sin opprinnelige form med U som tilstand, og finner T numerisk fra den implisitte algebraiske ligningen $U = U_0(T, p, n_i)$ som beskrevet for en flashtank i

eksempel 11.19.

Øving 11.5 2.ordens reaksjon i blandetank Betrakt en blandetanksreaktor (CSTR) der komponenten A dekomponerer ved en 2.ordens irreversibel reaksjon $2A \rightarrow B$ med reaksjonshastighet $r = r_B = kc_A^2 V$ [kmol/s]. Følgende stasjonære data er gitt: $V^* = 30 \text{ m}^3$ (konstant), $q^* = 0.5 \text{ m}^3/\text{s}$, $c_{AF}^* = 4 \text{ kmol/m}^3$, $c_{BF}^* = 0 \text{ kmol/m}^3$ (føde), $c_B^* = 1 \text{ kmol/m}^3$ (produkt og tank).

(a) Utled ligningene som beskriver konsentrasjonsdynamikken når temperaturen og volumet antas konstant.

(b) Bruk de stasjonære dataene til å bestemme c_A^* og hastighetskonstanten k .

(c) Lineariser modellen og bestem et uttrykk for tidskonstanten for konsentrasjonsresponsen for komponent A i det nominelle driftspunktet.

(d) Skisser responsen $c_A(t)$ (i produkt/tank) når vi ved $t = 0$ hiver oppi noe katalysator slik at k fordobles. (For håndberegninger kan du f.eks. bruke Euler-integrasjon av balansen for komponent A med $\Delta t = 5 \text{ s}$.) Hva blir den nye stasjonære verdien av c_A ? Hva blir tidskonstanten?

(Svar. (b) $c_A^* = 2 \text{ kmol/m}^3$ og $k = 0.0042 \text{ s}^{-1} \text{ kmol}^{-1} \text{ m}^3$. (c) Tidskonstant: $V/(q^* + 4kc_A^*V) = 19.9 \text{ s}$. (d) Ny stasjonærverdi $c_A = 1.562 \text{ kmol/m}^3$. Det lineariserte tidskonstanten varierer fra 11.9 s ved $t = 0$ til 14.5 s ved $t = \infty$.)

Destillasjonseksempler

Eksempel 11.18 Dynamikk av destillasjonskolonne (Figur 11.25). I en destillasjonskolonne brukes motstrømsprinsippet til å separere komponenter basert på deres forskjell i flyktighet. Vi ser her på en liten destillasjonskolonne med kun 3 teoretiske likevektstrinn (inkludert koker) samt en total kondensator. Vi ser på en binær blanding med konstant relativ flyktighet lik 4.78. MATLAB-filen dist.m gitt under burde forøvrig være selvførlende.

For å finne den stasjonære kolonneprofilen simulerer vi først til en meget stor verdi av t . Vi finner da følgende molfraksjoner av letteste komponent

```

xss =
0.0998    0.3160    0.6536    0.9002

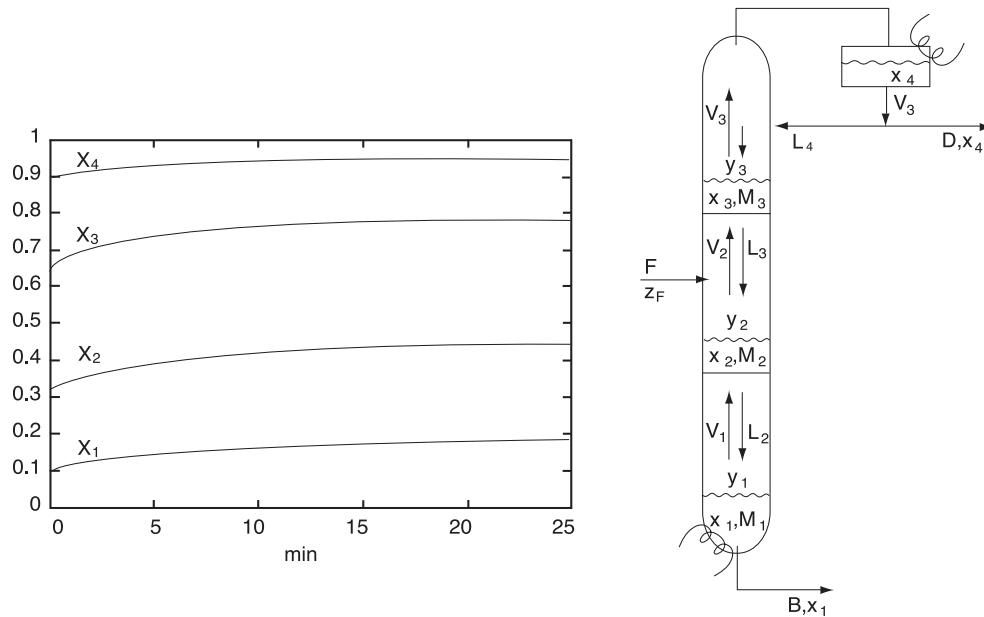
dvs. vi har ca. 10 mol% i bunnproduktet og ca. 90 mol% i topp-produktet av lett komponent.
Den påfølgende responsen til et sprang i fødemengden  $F$  fra 1 til 1.2 med konstant refluks
( $L$ ) og oppkok ( $V$ ) er vist i figur 11.25.

function DXDT = f(t,x)
% This is the file dist.m
% Distillation column with reboiler (stage 1), a feed stage (stage 2),
% ... a stage above this ( stage 3) and a total condenser (stage 4)
% Assumptions; Binary mixture with constant alfa and constant molar flows
%           Molar holdup on all stages is 1 kmol (M=1)
% States x : vector of liquid mole fractions of light component on the stages
% Usage:
% x0 = [0.5, 0.5, 0.5, 0.5]; % initial states (not steady-state)
% [T,X] = ode15s(@dist,[0 1000],x0) % First simulate to t=1000 (steady-state)
% xss = X(length(X),:) % Save the steady-state mole fractions
% [T,X] = ode15s(@dist,[0 20],xss) % Run new simulation (e.g change F=1.2)

% I. Data (parameters and independent variables)
% Assume constant relative volatility
alfa = 4.78;

% Feed rate [kmol/min] and feed composition (may change this)
F=1.0; zF=0.5;

```



Figur 11.25: Konsentrasjonsrespons for destillasjonskolonne

```
% Flows in the column [kmol/min] (feed liquid; constant molar flows)
V=3.55; V1=V; V2=V; V3=V;
L=3.05; L4=L; L3=L; L2=L+F;
% Assume constant condenser and reboiler holdup (perfect level control):
D=V3-L4; B=L2-V1;

% II. Extract present value of states
% ..... Not needed here since x is the state which is already a good name

% IIIa. Intermediate calculations
% Vapor-liquid equilibrium (constant relative volatility)
y(1) = alfa*x(1)/(1+(alfa-1)*x(1));
y(2) = alfa*x(2)/(1+(alfa-1)*x(2));
y(3) = alfa*x(3)/(1+(alfa-1)*x(3));
y(4)=x(4); % total condenser

% IIIb. Evaluate derivatives of states
% Component balances (assume constant M1=M2=M3=M4=1 [kmol])
DXDT(1) = L2*x(2)-V1*y(1)-B*x(1);
DXDT(2) = L3*x(3)+V1*y(1)-L2*x(2)-V2*y(2)+F*zF;
DXDT(3) = L4*x(4)+V2*y(2)-L3*x(3)-V3*y(3);
DXDT(4) = V3*y(3)-L4*x(4)-D*x(4);

% Change vector DXDT to a column vector (MATLAB requires this...)
DXDT=DXDT';
```

Ovenstående rutine benyttet seg ikke av MATLABs muligheter for vektorberegringer. Under er det vist utdrag fra en noe mer generell rutine der f.eks. `*` og `.` brukes for å multiplisere og dele vektorer element for element. Her kan man lett endre antall trinn NT i kolonnen.

```

% From code for general distillation column dynamics
% Vapor-liquid equilibria
i=1:NT-1; y(i)=alpha*x(i)./(1+(alpha-1)*x(i));

% Column
i=2:NT-1;
dMdt(i) = L(i+1) - L(i) + V(i-1) - V(i);
dMxdt(i) = L(i+1).*x(i+1) - L(i).*x(i) + V(i-1).*y(i-1) - V(i).*y(i);

% Correction for feed at the feed stage
% The feed is assumed to be mixed into the feed stage
dMdt(NF) = dMdt(NF) + F;
dMxdt(NF) = dMxdt(NF) + F*zF;

% Reboiler (assumed to be an equilibrium stage)
dMdt(1) = L(2) - V(1) - B;
dMxdt(1) = L(2)*x(2) - V(1)*y(1) - B*x(1);

% Total condenser (no equilibrium stage)
dMdt(NT) = V(NT-1) - LT - D;
dMxdt(NT) = V(NT-1)*y(NT-1) - LT*x(NT) - D*x(NT);

% Compute the derivative for the mole fractions from d(Mx) = x dM + M dx
i=1:NT;
dxdt(i) = (dMxdt(i) - x(i).*dMdt(i))./M(i);

% Output
DYDT=[dxdt';dMdt'];

```

Systemer med algebraiske ligninger (DAE-system)

I eksemplene over har vi sett på tilfeller der alle modellligningene kan skrives som differensialligninger. Vi hadde riktig nok enkelte algebraiske uttrykk, for eksempel hastighetskonstanten som funksjon av temperatur, men de var eksplisitte slik at de enkelt kunne beregnes ved litt ”mellomregning” (IIIa. Intermediate calculations i Matlab-koden). Men mer generelt vil vi i tillegg til de differensielle ligningene

$$\frac{dy}{dt} = f_1(y, u)$$

ha mer kompliserte (”implisitte”) algebraiske ligninger på formen

$$0 = f_2(y, u)$$

der $y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix}$ og y_2 er de algebraiske variablene.

Følgende tre metoder kan brukes til å løse ligningssystemer med både differensielle og algebraiske ligninger.

1. **Eliminér de algebraiske variablene** y_2 fra differensialligningene ved å substituere inn de algebraiske ligningene. Dette er faktisk det vi gjør med ”intermediate calculations” i Matlab-eksemplene over. Denne metoden kan ikke generelt brukes fordi vi ikke kan finne eksplisitte uttrykk for alle y_2 som funksjon av y_1 , men den bør alltid brukes først for å redusere antall algebraiske ligninger. Men bør du være forsiktig med å gjøre ting for komplisert fordi det lett gir feil.
2. **Bruk en separat ”ligningsløs” for de algebraiske ligningene** $f_2 = 0$. Dette skjer ”inni” koden der vi beregner de deriverte som brukes til løsningen av differensialligningene (integratoren). Dette er en vanlig metode, men den er ofte lite effektiv fordi de algebraiske ligningene må løses for hvert gang vi beregner de deriverte.

3. Bruk en DAE-løser som simultant løser differensial- og algebraiske ligninger.

Ligningssettet skrives da på den generelle formen

$$M \frac{dy}{dt} = f(y, u) \quad (11.52)$$

der $f = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix}$ og $M = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$. Vanligvis er "massematrisen" M en diagonal matrise med 1 på diagonalen for differensialligninger og 0 for algebraiske ligninger. Dette er en generell og enhetlig metode man ofte unngår mye komplisert triksing.

Vi skal nå illustrere nå de tre metodene på simulering av **dynamisk flash**. Vi utleder først differensialligningene (med tilhørende dynamiske tilstander y_1) fra de dynamiske balanseligningene for masse og energi. Merk her at energibalansen har indre energi U (og ikke temperatur T) som sin "naturlige" dynamiske variabel:

$$dU/dt = Fh_F(T, \dots) - Gh_G(T, \dots) - Lh_L(T, \dots)$$

Som antydet er entalpiene h_F , h_G og h_L (eksplisitte) funksjoner av temperaturen T . I tillegg har vi mange algebraiske ligninger relatert til damp/væske-likevekten (VLE). Også disse er eksplisitte i temperaturen T (og ikke i energien U). Som nevnt over er det tre metoder for å løse dette problemet:

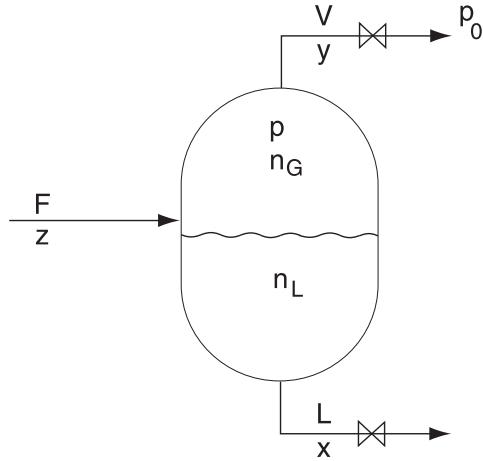
1. I enkle tilfeller kan vi **eliminere** dU/dt fra ligningen ved å innføre U som en eksplisitt funksjon av T og andre tilstandsvariable. Energibalansen kan da formuleres med T som tilstand ($dT/dt = \dots$). Denne metoden har vært brukt i eksemplene over, men den virker ikke generelt, eller er i det minste meget tungvint i mange tilfeller; se (11.14). For flash-eksemplet virker ikke denne metoden fordi U avhenger av fasefordelingen f og vi mangler et uttrykk for df/dt i (11.14).
2. Mer generelt, med indre energi U og komponentmasser som tilstandsvariable kan vi løse en såkalt "**UV-flash**" (gitt U og konstant volum V i tanken) og fra dette beregne temperatur, trykk og fasefordeling. Problemet er at **UV-flashen** må løses som en **separat "intermediate calculation"** som krever en separat ligningsløser – i tillegg til den vi allerede har for differensialligningene (integratoren). Dette gir ofte lang beregningstid fordi vi beregningene er nøstet inni hverandre.
3. Den anbefalte metoden (se eksemplet under) er å bruke en **DAE-løser** (`ode15s` i vårt tilfelle) som **simultant** løser de algebraiske flash-ligningene og de differensielle balanseligningene. Merk imidlertid at vi også her bør bruke "intermediate calculations" (eliminasjon; metode 1) i den grad det er hensiktsmessig for å redusere antall algebraiske lignonger. For hver av de gjenværende algebraiske ligningene trenger vi en tilhørende (algebraisk) tilstandsvariabel, og disse kan velges fritt. De bør velges slik at de algebraiske ligningene som skal løses med "intermediate calculations" er eksplisitte i tilstandsvariablene. I de aller fleste tilfeller trenger vi temperaturen T for "intermediate calculations," så det anbefales å velge T som en (algebraisk) tilstandsvariabel. For å oppsummere så anbefales det å inkludere både U og T i tilstandsvektoren y slik at vi får følgende DAE-sett

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= f_1(T, n_i, \dots) \\ 0 &= \underbrace{U - U_0(T, n_i, \dots)}_{f_2} \end{aligned}$$

Dette tilsvarer ar vi velger U som differensial-variabel (y_1) og T som algebraisk variabel (y_2).

Vi ser nå på dynamisk simulering av en flash-tank der vi bruker den simultane DAE-metoden (metode 3).

Eksempel 11.19 Adiabatisk flash. Vi betrakter en adiabatisk flashtank (figur 11.26) med



Figur 11.26: Adiabatic flash tank

fødestrøm F [mol/s], dampprodukt G [mol/s] og væskeprodukt L [mol/s]. Føden består av metanol (1) og etanol (2). Molfraksjonen av lett komponent i i de tre strømmene betegnes med henholdsvis z (føde), y (damp) og x (væske). Føden er væske og trykket p_0 etter tanken er antatt gitt. Det antas damp/væske-likevekt (VLE) ifølge Raoults lov.

For et system med n_c komponenter kan vi generelt sette opp n_c massebalanser (vi velger å bruke 1 total massebalanse og $n_c - 1$ komponentbalanser) og 1 energibalanse:

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= F - G - L \\ \frac{dn_i}{dt} &= Fz_i - Gy_i - Lx_i \quad (i = 1, \dots, n_c - 1) \\ \frac{dU}{dt} &= Fh_F - Gh_G - Lh_L\end{aligned}$$

Her er n [mol] total masse i tanken (begge faser), n_i [mol] er masse av komponent i i tanken (begge faser) og U [J] er indre energi i tanken (begge faser). Vi har antatt i energibalansen at det totale tankvolumet V_{tot} er konstant slik at vi har $p_{\text{ex}} \frac{dV_{\text{tot}}}{dt} = 0$. Dette gir $n_c + 1$ differensial-ligninger med $n_c + 1$ tilhørende (dynamiske) tilstandsværdier (n, n_i, U). I tillegg har vi mange algebraiske ligninger som krever at vi også må innføre ytterligere (algebraiske) tilstandsværdier.

Først har vi algebraiske ligninger for å summere mengdene i de to fasene:

$$\begin{aligned}n &= n_G + n_L \\ n_i &= n_G y_i + n_L x_i \quad (i = 1, \dots, n_c - 1) \\ U &= n_G h_G + n_L h_L - pV_{\text{tot}}\end{aligned}$$

Her er n_G og n_L mengde gass og væske (fasefordelingen) i tanken. I tillegg har vi algebraiske ligninger for $h_G(T, p, x_i)$ og $h_V(T, p, y_i)$ [J/mol], for G (f.eks. ventilligningen $G = k_g(p - p_0)$),

for L (f.eks. ligningen for nivåreguleringen, $L = k_L(V - V_0)$), for damp/væske-likevekten (VLE, som gir oss p og y_i fra T og x_i), for gassmengden n_G (f.eks. ideell gasslov), osv. For mer detaljer se Matlab-koden under som forhåpentligvis er selvforklarende.

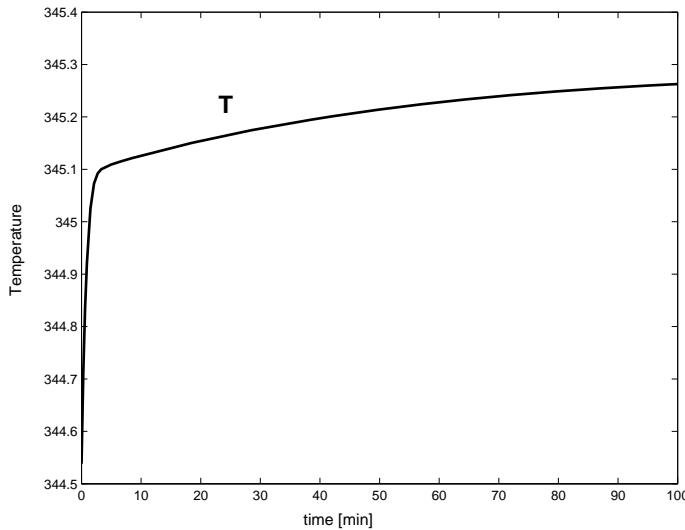
Alle disse ligningene kan formuleres som et stort sett ligningssett og løses med en DAE-løszer. Dette gir imidlertid unødig mange ligninger og som nevnt flere ganger bør vi forsøke å redusere antallet ved innsetting av eksplisitte ligninger ("intermediate calculations"). Det er mange måter å gjøre dette på og det avhenger også av vårt valg av tilstandsvariable.

For vårt flash-eksempel velger vi T , V_L (væskevolum) og x_1 (molfraksjon av komponent 1 i væskefasen) som algebraiske tilstandsvariable i tillegg til de tre dynamiske tilstandsvariablene n , n_1 og U . Med dette valget er alle de algebraiske ligningene eksplisitte i tilstandsvariablene, unntatt de tre algebraiske ligningene for n , n_1 og U . For detaljer vises det til Matlab-filen `flash.m` under.

Stasjonær løsningen ble funnet ved å simulere den dynamiske responsen for en lang tid (uheldigvis tillater ikke Matlab at man finner den stasjonære løsningen ved å sette massematrisen $M = 0$, selv om dette i prinsippet burde vært OK). Stasjonær løsningen blir uansett

$$n = 100.4e3 \text{ mol}, \quad n_1 = 48.1e3 \text{ mol}, \quad U = 5.02e8 \text{ J}, \quad T = 344.5 \text{ K}, \quad V_L = 5.017 \text{ m}^3, \quad x_1 = 0.4793$$

Vi starter fra denne stasjonærtilstanden i de videre simuleringene. Føderaten er $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$ (2012 mol/s) så oppholdtiden i flashtanken er omtrent 50 s. Den dynamiske responsen i tanktemperaturen T til en sprangøkning i fødetemperaturen T_f fra 400K til 440 K er vist i figur 11.27. Dette tilsvarer en økning i fødeentalpien. Merk at føden er væske og at fødetrykket (20 bar) er over over bobblepunktet. Tanktemperaturen stiger raskt initielt fra 344.5 K til omtrent 345.1 K , noe som er relatert til en rask trykstigning (fra $p = 1.03$ bar til 1.05 bar). Dette etterfølges av en langsom innsvingning mot den nye stasjonærverdien på 345.3 K , noe som er relatert til konsentrasjonsendringen i væskefasen (fra $x_1 = 0.479$ til 0.467). Økningen i dampstrøm er fra $G = 302 \text{ mol/min}$ til 533 mol/s i den nye stasjonærtilstanden. MATLAB-filen som ble benyttet til simuleringen er gitt under.



Figur 11.27: Adiabatisk flash: Temperaturrespons etter sprang i fødeentalpien.

```

function F=f(t,y)
% This is file flash.m
% INPUT: Time t and state vector y
% OUTPUT: Right hand side of DAE set: M dy/dt = f(y)
% States n=y(1); n1=y(2); U=y(3); T=y(4); VL=y(5); x1=y(6);
% Usage with ode15s:
%   options = odeset('mass',diag([1 1 0 0 0 0]));
%   y0 = [100.4e3 48.1e3 5.02e8 344.55 50.17 0.4793];
%   [t,y]= ode15s(@flashfixed,[0 100],y0,options)
% Plot temperature: plot(t,y(:,4))

% All in SI units
% I. Data (parameters and independent variables)
R=8.13; % J/mol K
% Data for: 1-methanol, 2-ethanol
A1=8.08097; B1=1582.271; C1=239.726; % Antoine psat1 [mmHg] w/ T [C] (T-range: 15C - 84C)
A2=8.11220; B2=1592.864; C2=226.184; % Antoine psat2 [mmHg] w/ T [C] (T-range: 20C - 93C)
cp1=80; cp12=131; cpv1=44; cpv2=65; % heat capacity [J/K mol]
T0=298.15; hvap01=38000; hvap02=43000; % heat of vap. at T0 [J/mol]
VL1= 40.7e-6; VL2=58.7e-6; % liquid molar volumes [m3/mol]

% Feed data: flow F (from q), composition z1, enthalpy hf (from Tf assuming liquid)
q=0.1; % m3/s
z1=0.5; % mol1/mol
Tf=1.1*400; % K (increase from 400K to 440K)

Vf = z1*VL1 + (1-z1)*VL2; % m3/mol (molar volume feed)
F = q/Vf; % mol/s (feed rate)
hF = [z1*cp1 + (1-z1)*cp12] * (Tf-T0); % assume liquid feed

% Other data
Vtot = 10; % m3 (total tank volume)
p0=1e5; % N/m2 (=1 bar downstream pressure)

% Valve constant and controller gain
kg=0.1; kl=100e3; % note that the P-controller gain kl is large

% II. Extract present value of states
n=y(1); % total holdup in tank (both phases) [mol]
n1=y(2); % component 1 holdup in tank (both phases) [mol1]
U=y(3); % total internal energy (both phases) [J]
T=y(4); % temperature (same in both phases) [K]
VL=y(5); % liquid volume [m3]
x1=y(6); % liquid composition

% IIIa. Intermediate calculations

% VLE
p1s=10.^-(A1-B1/(T-273.15+C1))/750e-5; % psat1 from Antoine [N/m2]
p2s=10.^-(A2-B2/(T-273.15+C2))/750e-5; % psat2 from Antoine [N/m2]
p1 = x1*p1s; % partial pressure component 1 [N/m2]
p2 = (1-x1)*p2s; % partial pressure component 2 [N/m2]
p = p1+p2; % pressure = sum of partial pressures [N/m2]
K1 = p1s/p; % K-value for component 1
y1 = K1*x1; % vapor fraction component 1 [mol1/mol]

% Phase distribution
VG = Vtot - VL; % gas volume [m3]
Vm = x1*VL1 + (1-x1)*VL2; % molar volume (liquid phase) [m3/mol]
nL = VL / Vm; % liquid holdup [mol]
nG = p*VG / (R*T); % gas holdup (ideal gas law) [mol]

```

```
% Enthalpies [J/mol] (Ref.state: pure liquid at T0)
hL = [x1*cpl1 + (1-x1)*cpl2] * (T -T0);
hG = [y1*cpv1 + (1-y1)*cpv2] * (T -T0) + y1*hvap01 + (1-y1)*hvap02;

% Vapor and liquid flow
G = kg*(p-p0); % simple valve equation for outflow of gas [mol/s]
Vls = Vtot/2; % Setpoint level (volume): keep 50% liquid in tank [m3]
L = kl*(VL-Vls); % Level controller with proportional gain kl [mol/s]

% IIIb. Evaluate right hand side of DAE-set: M dy/dt = f(y)
f1 = F - G - L; % =dn/dt Dynamic: Overall mass balance
f2 = F*z1 - G*y1 - L*x1; % =dn1/dt Dynamic: Component 1 mass balance
f3 = F*hF - G*hG - L*hL; % =dU/dt Dynamic: Energy balance
f4 = U + p*Vtot - hL*nL - hG*nG; % = 0 Algebraic: Internal energy U (can find T from this)
f5 = n - nG - nL; % = 0 Algebraic: Total holdup n (can find VL from this)
f6 = n1 - x1*nL - y1*nG; % = 0 Algebraic: Component holdup n1 (find x1 from this)
F = [f1; f2; f3; f4; f5; f6];
```

Bestemmelse av stasjonær tilstand. I eksemplet over fant vi stasjonærtilstanden med dynamisk simulering over lang tid. Alternativt kan man finne stasjonær-tilstanden direkte, for eksempel ved å bruke funksjonen `fmincon` in Matlab:

```
yss = fmincon('1',y0,[],[],[],[],[],[],[],@flashss)
```

der filen `flashss.m` er identisk med `flash.m` (over) bortsett fra at første linje er endret til `function [c,ceq]=f(y)` og at følgende linje er lagt til på slutten: `c=[]; ceq=F;`.

Remark 1 Fjerne eller legge til algebraiske tilstandsvvariable. I Matlab-koden gitt over har vi tre algebraiske tilstandsvvariable (T , V_L , x_1), men vi kan fjerne V_L med litt arbeid. Dette skyldes at ligningene for total masse er enkle så vi kan kombinere dem og utlede et eksplisitt uttrykk for V_L som funksjon av n , p , V_{tot} og V_m (prøv selv!). I Matlab-koden over må vi da erstatte linjen $VG = V_{tot} - VL$ med følgende “intermediate calculations”:

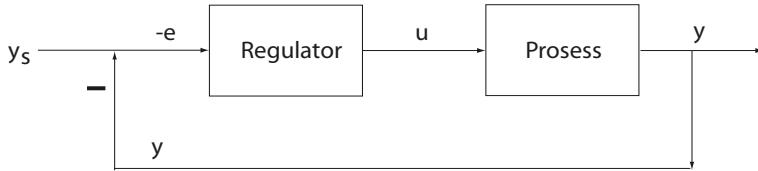
```
VG = (Vtot-n*Vm)/(1 - (p*Vm)/(R*T));
VL = Vtot - VG;
```

Vi har nå kun 5 tilstandsvariable så vi fjerner den algebraiske ligningen $f5 = n - nG - nL$ mot slutten. Vi må naturligvis også endre massematrisen og gjøre en liten endring i kallet til $ode15s$. Det endelige resultatet er det samme som før.

Et problem med å redusere antall tilstandsvvariable er at ligningene blir mer innføkte og det er lett å gjøre feil. Av denne grunnen kan det faktisk være hurt å legge til ”unødvendige” tilstandsvvariable. Dette kan også gjøre det enklere å plott resultatene siden Matlab lagrer alle tilstandsvvariablene. For eksempel, et triks for å kunne plotte trykket er å legge til en ekstra (”dummy”) tilstandsvariabel (`pdummy=y(7);`) og en tilhørende ”dummy” algebraisk ligning (`f7= p - pdummy;`).

Remark 2 Konstant trykk og indeks-problem. I eksemplet over lot vi trykket variere dynamisk, men vi ser fra figur 11.27 at trykksdynamikken er veldig rask. I slike tilfeller kan det være fristende å “forenkle” modellen ved å anta konstant trykk. Dette gjøres ved å legge til den algebraiske ligningen $p = p_0$ ($f7 = p-p0;$) samt en ekstra tilstandsvariabel G (men vi må samtidig kutte ut ventilligningen for beregning av G). I prinsippet er dette OK, men det viser seg at integrasjonsrutinen `ode15s` ikke makter å løse dette – vi får en feilmelding: “**This DAE appears to be of index greater than 1.**” Et “indeks-problem” er ofte et regn på at man innført en ufysiskalsk spesifikasjon – i dette tilfellet er det ufysiskalsk å holde trykket p konstant. Indeks-problemer kan ofte unngås ved å skrive om ligningene eller ved å unngå ufysiskalske spesifikasjoner.

11.6 Prosessregulering



Figur 11.28: Blokkdiagram for regulering med tilbakekobling

Vi avslutter kapitlet med et lynkurs i innstilling av regulatorer. Automatisk regulering med tilbakekobling (*feedback control*) er svært mye brukt i prosessindustrien, og instrumenterings og reguleringssystemet utgjør typisk 30% av anleggsinvesteringene. For hver viktige prosessvariabel man ønsker å regulere trenger man

- en måling av prosessvariabelen (”utgangen” y),
- en uavhengig variabel (vanligvis en ventil) (”pådraget” u) som påvirker prosessvariabelen.

Pådraget u bør ha en mest mulig ”direkte” påvirkning på utgangen y (rask dynamikk, helst uten dødtid eller inversrespons). Pådraget u justeres slik at utgangen y går mot ønsket sett punktsverdi y_s , dvs. slik at avviket $e = y - y_s$ blir så lite som mulig. Hovedprinsippet ved negativ tilbakekobling er at pådraget u endres slik at det *motvirker* endringer i utgangen y – dette er vist med det negative fortegnet i sløyfen i figur 11.28 (hvor det er antatt at blokkene ”prosess” og ”regulator” har samme fortegn). En velkjent regulator fra dagliglivet er av/på-regulatoren som brukes i termostater (der varmemengden er pådrag og temperatur er utgang). Av/på-regulatoren er enkel, men gir kraftige pådragsvariasjoner (mellan max og min) og svingninger. I prosessindustrien brukes oftest *proporsjonal-integral-derivat(PID)-regulatoren* med algoritmen

$$u(t) = u_0 - K_c \left(e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right) \quad (11.53)$$

Vi ser at pådragsendringen $u - u_0$ er en vektet sum av nåverdien av avviket e (P-virkningen), integralet av avviket (I-virkningen) og derivatet av avviket (D-virkningen). PID-regulatoren har tre parametere:

- Forsterkning K_c
- Integraltid τ_I [s]
- Derivattid τ_D [s]

Proporsjonal-leddet er vanligvis det viktigste og en stor verdi av K_c gir en raskere initiell respons. Bruk av integralvirkningen gjør at pådraget u vil endres inntil feilen $e(t)$ er null, dvs. vi unngår stasjonæravvik. En liten verdi av integraltiden τ_I [s] gjør at regulatoren raskere bringer feilen tilbake til null. Hovedproblemet med tilbakekobling er at vi kan få ustabilitet hvis vi overreagerer (hvis K_c er for stor eller τ_I er for liten) slik at vi får svingninger som vokser over tid. Derivativkningen kan gi raskere respons for enkelte prosesser, men deriveringa gir ofte ”urolig regulering” med stor følsomhet for målestøy. Derfor brukes vanligvis en PI-regulator (med $\tau_D = 0$).

Det finnes også andre varianter av PID-regulatoren, for eksempel kaskadeformen, men forskjellen er vanligvis liten for praktisk bruk. Man bør imidlertid være mer oppmerksom på at leverandørene kan bruke ulike navn og definisjoner på de tre PID-parametrene. For eksempel, bruker mange integralforsterkningen $K_I = K_c/\tau_I$ og derivatforsterkningen

$K_D = K_c \tau_D$. Andre bruker "proportional band" som er lik $100/K_c$, og "reset rate" som er lik $1/\tau_I$. Integraltiden kalles ofte "reset time".

On-line innstilling. Det er ikke alltid enkelt å finne gode regulatorparametere, og den mest vanlige (og alvorlige) feilen er å bruke feil fortegn på K_c . Innstillingen ("tuningen") av regulatorparameterne gjøres ofte "on-line" med prøve-og-feile-metoden. Man begynner da vanligvis med å øke K_c gradvis inntil enten (a) reguleringsavviket ved forstyrrelser og settpunktsendringer er akseptabelt, (b) pådragsbruken blir for stor, eller (c) systemet begynner å svinge. Hvis systemet begynner å svinge, så reduseres K_c med ca. en faktor 2 eller mer i forhold til verdien som ga svingning. Så reduserer man gradvis integraltiden τ_I inntil (a) innsvingnings-hastigheten tilbake til settpunktet er rask nok eller (b) systemet begynner å svinge. Hvis systemet begynner å svinge, så økes τ_I med ca. en faktor 2 eller mer i forhold til verdien som ga svingning. Hvis responsen er for langsom kan man til slutt øke derivattiden τ_D inntil (a) pådragsbruken blir for urolig eller (b) systemet begynner å svinge. Hvis systemet begynner å svinge, så reduseres τ_D med ca. en faktor 2 eller mer i forhold til verdien som ga svingning.

Modellbasert innstilling for rask respons. Alternativt brukes modellbasert innstilling. Ofte tilnærmes responsen fra pådraget u til utgangen y som en 1.ordens prosess med dødtid med parametere k , τ og θ (se side 246), og Skogestads PI-innstillinger anbefales:⁴

$$K_c = \frac{1}{k} \frac{\tau}{\tau_c + \theta}; \quad \tau_I = \min\{\tau, 4(\tau_c + \theta)\} \quad (11.54)$$

Her er "closed-loop" responstid τ_c [s] en fri tuningparameter, og en lavere τ_c gir raskere respons, men større pådragsbruk. For å unngå svingninger og holde en god margin til ustabilitet, anbefales det å velge τ_c større enn den effektive dødtiden, dvs. $\tau_c \geq \theta$. Hvis man ønsker rask respons velges $\tau_c = \theta$.

Hvis responsen er dominerende 2.ordens kan man av og til få en stor forbedring ved å legge til derivativirkning, forutsatt at det ikke er for mye målestøy. Man approksimer responsen da som en 2.ordens prosess med dødtid med parametere k , τ , τ_2 og θ . For en PID-regulator på *kaskadeform* blir da K_c og τ_I som gitt i (11.54) (men merk at parameterverdiene vil endres fordi θ blir mindre når vi approksimerer med 2.ordens prosess) og derivattiden blir

$$\tau_D = \tau_2 \quad (11.55)$$

Faktoren $\alpha = 1 + \tau_D/\tau_I$ er ofte nær 1, men hvis ikke må man korrigere parametrene litt for å bruke den den "ideelle" PID-formen i (11.53). Dette gjøres ved å multiplisere K_c og τ_I med α , og dele τ_D med α .

Konservativ innstilling for rolig respons. Tuningprosessen over er ofte tidkrevende, og som utgangspunkt kan brukes følgende minimum ("konservative") forsterkning⁵

$$|K_{c,min}| = \frac{|u_0|}{|y_{max}|} \quad (11.56)$$

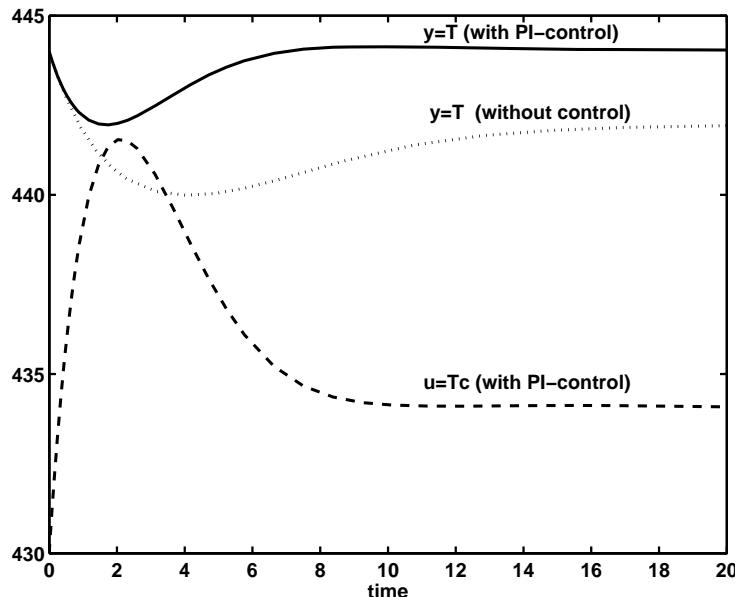
hvor $|u_0|$ er pådragsendringen som kreves for å motvirke den største forventede forstyrrelsen og $|y_{max}|$ er det største aksepterte reguleringsavviket. Ofte er variablene allerede skalert slik at $|u_0| \approx |y_{max}|$ (f.eks. lik 1) og vi har $|K_{c,min}| = 1$. Dette er en vanlig fabrikk-verdi på forsterkningen. I tillegg er det avgjørende at fortegnet velges riktig – husk at reguleringen skal motvirke og ikke forsterke endringer. Som et konservativt utgangspunkt for integraltiden kan velges $\tau_I = \tau$ der τ er den dominerende tidskonstanten for pådraget u 's effekt på utgangen y .

⁴ S. Skogestad, "Simple analytic rules for model reduction and PID controller tuning", *J. Process Control*, Vol. 13 (2003), 291-309.

⁵ S. Skogestad, "Tuning for smooth PID control with acceptable disturbance rejection," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, 7817-7822 (2006)

Eksempel 11.20 Regulering av eksoterm CSTR. Vi ønsker å holde reaktortemperaturen $y = T$ konstant og lik $y_s = 444 K$ for den eksotermne blandetanksreaktoren (CSTR) i Eksempel 11.17 (side 271). Vi antar at reaktortemperaturen kan måles og bruker tilbakekobling med kjøletemperaturen $u = T_c$ som pådrag. Vi betrakter som før responsen til en økning i fødemengden på 20% (fra 0.10 til $0.12 m^3/min$) – dette kan betraktes som en forstyrrelse på prosessen. Uten regulering får vi at reaktortemperaturen T etter hvert synker til $441.9 K$, men med PI-regulering vil pådraget motvirke forstyrrelsen slik at T går tilbake til den ønskede verdien på $444 K$; se Figur 11.29.

For å innstille har vi benyttet responsen fra kjøletemperatur (pådrag u) til reaktortemperatur (utgang y). Dette viser seg å være en standard 1.ordens respons (uten inversrespons eller dødtid) med forsterkning $k = \Delta y / \Delta u \approx 0.5$ og tidskonstant $\tau \approx 7 min$. Dette finnes enklast ved å simulere et lite sprang i T_c (f.eks. endre T_c fra 430 til $T_c=431$ og sette $q=0.1$ i Matlab-koden på side 271), men kan også finnes analytisk ved å linearisere modellen. Med valgt responstid $\tau_c = 3 min$ (lavere verdier gir raskere respons, men større endringer i pådraget T_c), gir (11.54) at $K_c = 4.7$ og $\tau_I = \min\{7, 12\} = 7 min$.



Figur 11.29: Eksoterm CSTR: Temperaturrespons etter sprang i strømningsmengde

Simuleringen med regulering i Figur 11.29 er utført ved å legge til følgende linjer etter punkt II i Matlab-koden på side 271:

```
% PI-CONTROLLER: u = u0 - Kc*e - (Kc/taui)*eint, where deint/dt = e
% Note: (1) The integrated error eint is introduced as an extra state: eint = y(4)
%        (2) The process "output" yreg is in this case the reactor temperature T
%        (3) The process "input" u is in this case the cooling temperature Tc
yreg = T; yregs= 444; e=yreg-yregs; u0 = 430; eint=y(4); Kc=4.7; tauui=7;
u = u0 - Kc*e - (Kc/taui)*eint;
Tc = u;
```

samt ved å endre siste linje til: $DYDT=[f1; f2; f3; e];$. Den endrede koden er lagret i filen `cstrTpi.m` og kjøres ved å skrive:

```
[T,Y]= ode15s(@cstrTpi,[0 50],[2274 7726 444.0 0]);
```

11.7 Oppsummering

Typisk inngår følgende trinn ved utledning og analyse av en dynamisk modell:

1. Formulér de relevante dynamiske balanseligninger (hovedproblemet er ofte: Hvilken balanse? Hvilket kontrollvolum?)
2. Bruk stasjonære data (fra det nominelle driftspunkt) til å bestemme eventuelle manglende parametere i ligningene.
3. Lineariser og analysér modellen.
4. Bestem responsen ved å løse de dynamiske ligningene ("dynamisk simulering").
5. Modellen kan for eksempel brukes til å stille inn en PID-regulator.

APPENDIX A

Litt termodynamikk og fysikalsk kjemi

Termodynamikk og fysikalsk kjemi er meget viktig ved prosesstekniske beregninger. Det som står i dette appendixet kunne derfor gjerne ha stått i hoveddelen av boka, men jeg har valgt å samle det her for å holde klarere faglige linjer og vise at termodynamikk er et eget fagområde. Leseren anbefales å lese raskt igjennom kapitlet for å skaffe seg en oversikt, for så å komme tilbake til de enkelte emner ved behov. Fremstillingen er mer i form av en oversikt og det anbefales at man går til andre bøker for å lære mer dersom noen av emnene er nye.

A.1 Molbegrepet

Antall mol kan normalt ikke måles direkte, men er likevel en meget hensiktsmessig størrelse – spesielt for systemer med varierende sammensetning. Hovedforskjellen mellom en kjemiingeniør og en maskiningeniør er forøvrig at den førstnevnte ikke blir flakkende i blikket når begrepet *mol* nevnes. Dette avsnittet er først og fremst myntet på maskiningeniøren.

La oss som eksempel se på reaksjonen $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ der 1 molekyl nitrogen reagerer med 3 molekyler hydrogen og danner 2 molekyler ammoniakk. For å beskrive hva som skjer må man holde rede på antallet av de ulike molekyler. Men molekyler er uhyre små så tallene blir uhyre store. Man har derfor bestemt seg for å kalle en samling på

$$6.02214 \cdot 10^{23} \text{ enheter (partikler, molekyler)}$$

for 1 mol. Dette tallet (Avogadros tall, N_A) kommer fra at man tok utgangspunkt i antall atomer i 1 g hydrogen og definerte dette antallet som 1 mol, dvs. atomvekten for hydrogen er 1 g/mol.¹

Hydrogenmolekylet består av to hydrogenatomer (H_2) og molekten er hydrogen $M = 2$ g/mol (eller 2 kg/kmol). Tilsvarende er atomvekten for oksygen 16 g/mol og molekten for oksygen (O_2) er 32 g/mol. Molekten for vann (H_2O) er da 18 g/mol, dvs. $6.022 \cdot 10^{23}$ stk. vannmolekyler veier 18 g.

Molekten for blandinger finnes som det molare middel,

$$M = \sum_i x_i M_i$$

der M_i er molekten av ren komponent i og x_i er molfraksjonen av komponenten. For eksempel, består luft av 78.1 mol% N_2 , 21.0% O_2 og 0.9% Ar. Molektene for komponentene

¹ Den eksakte definisjonen som brukes nå er at 1 mol = 12 g av karbon-12 (C^{12}), og atomvekten av hydrogen (H) er da mer nøyaktig 1.008 g/mol.

[g/mol] er henholdsvis 28.01, 32.00 og 39.95, og luftens molvekt er da

$$0.781 \cdot 28.01 + 0.210 \cdot 32.00 + 0.009 \cdot 39.95 = 28.96 \text{ [g/mol]}$$

Øving A.1 Vis at 1 liter vann inneholder 55.5 mol vannmolekyler.

A.2 Balansering av kjemiske reaksjoner

Generelt kan vi skrive en kjemisk reaksjon på formen $0 = \sum_i \nu_i A_i$ der A_i er de kjemiske komponentene og ν_i er de støkometriske koeffisientene. For å "balansere reaksjonen" (bestemme de støkometriske koeffisientene) bruker vi det faktum at antallet av hvert atom ikke endres under reaksjonen (atombalansene). Ofte gjøres denne "balanseringen" manuelt, men alternativt kan man bruke følgende systematiske prosedyre:

Trinn 1. Spesifiser hvilke komponenter som deltar i reaksjonen.

Trinn 2. Formuler atombalansen ("atomer inn = atomer ut").

Trinn 3. Velg støkometrisk koeffisient for en av komponentene (velg basis).

Trinn 4. Finn de øvrige støkometriske koeffisientene ved å løse atombalansene.

Hovedproblemet med denne prosedyren er å spesifisere komponentene i trinn 1. Hvis man utelater en komponent så er det kanskje ingen løsning og hvis man tar med en ekstra komponent så er løsningen ikke unik og man kan formulere mer enn en reaksjon.

Eksempel A.1 **Trinn 1.** Vi ser på en reaksjon der komponentene CH_3OH (metanol), CO_2 , H_2O og H_2 deltar. På standard form er reaksjonsligningen

$$0 = \nu_{CH_3OH} CH_3OH + \nu_{CO_2} CO_2 + \nu_{H_2O} H_2O + \nu_{H_2} H_2$$

og vi ønsker å bestemme ν_i . **Trinn 2.** Atombalansene for C, H og O gir

$$C: \quad \nu_{CH_3OH} + \nu_{CO_2} = 0$$

$$H: \quad 4\nu_{CH_3OH} + 2\nu_{H_2O} + 2\nu_{H_2} = 0$$

$$O: \quad \nu_{CH_3OH} + 2\nu_{CO_2} + \nu_{H_2O} = 0$$

Trinn 3. Vi velger CO_2 som basis. Mer presist så antar vi at CO_2 er reaktant og at 1 mol forbrukes, dvs. $\nu_{CO_2} = -1$. **Trinn 4.** Vi har da 3 uavhengige ligninger (atombalansene) med 3 ukjente og vi finner

$$\nu_{CH_3OH} = 1, \quad \nu_{H_2O} = 1, \quad \nu_{H_2} = -3$$

og den kjemiske reaksjonen kan skrives

$$0 = CH_3OH - CO_2 + H_2O - 3H_2$$

eller ekvivalent

$$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2$$

A.3 Termodynamiske begreper

Opprinnelig var termodynamikk lærer om sammenhengen mellom mekanisk arbeid og varme, men området for termodynamikken har senere blitt utvidet til å omfatte blant annet kjemisk likevekt og faselikevekt. Sentralt i termodynamikken er begrepet temperatur. Termodynamikken beskjæftiger seg med systemer i intern likevekt og *tiden* (t) inngår derfor ikke. På grunn av tilstandsbegrepet kan vi likevel bruke termodynamikken til å regne på virkelige (irreversible) prosesser og på systemer som endrer seg med tiden.

- Vær sikker på at du kjenner følgende (se f.eks. begrepslisten på side 15):
 - System (åpent, lukket, isolert, adiabatisk)
 - Omgivelser
 - Prosess
 - Tilstand
 - Intensive og ekstensive variable

- **Hva er temperatur T ?**

Mikroskopisk, dvs. på molekylnivå, er temperaturen et mål for intensiteten av de uordnede (kaotiske) molekylbevegelsene som translasjon, rotasjon og vibrasjon.

Makroskopisk observerer vi at forskjell i egenskapen temperatur leder til overføring av varme Q når to systemer kommer i berøring med hverandre. Varmen overføres fra høy til lav temperatur inntil vi når temperaturlikevekt.²

Vår temperaturskala (Celsius) ble opprinnelig definert ved at vannets frysepunkt ble satt til 0 °C og vannets kokepunkt ved 1 atm til 100 °C. Man fant senere ut at det finnes en absolutt laveste temperatur, -273.15 °C, hvor det ikke er noen molekylbevegelser, og ut fra dette ble Kelvin-skalaen definert:

$$T[\text{K}] = t[\text{°C}] + 273.15$$

Dette kalles "absolutt temperatur" fordi $T = 0$ i det absolutte nullpunkt. I alle sammenhenger i termodynamikken, f.eks. i ideell gasslov, må man bruke absolutt temperatur.

Måling av temperaturen ble tidligere ofte gjort med et kvikksølvtermometer der man utnyttet at kvikksølv utvider seg når temperaturen øker. I dag brukes som oftest et termoelement der man utnytter at den elektriske ledningsevnen endres med temperaturen. For en *termodynamisk definisjon av temperatur* vises det til (B.8) side 347.

- **Hva er trykk p ?** Trykket p [$\text{Pa} = \text{N/m}^2$] er definert som kraft pr. flateenhet,

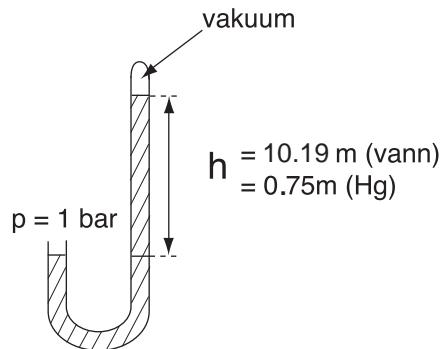
$$p[\text{N/m}^2] = \frac{F[\text{N}]}{A[\text{m}^2]}$$

Et fluid har også et (internt) trykk som skyldes krefter mellom molekylene. Negativt trykk er teoretisk mulig for systemer med sterke tiltrekningskrefter (men ikke for gasser).

Makroskopisk kan trykket i et fluid måles med et manometer som vist i Figur A.1 ved at man har likevekt med det hydrostatiske trykket fra en væskesøyle i vakuums og avleser væskehøyden h . En fluidsøyle med areal A og høyde h har masse $m = \rho V = \rho h A$ og fra Newtons 2. lov er kraften denne massen utøver $F = mg$ der $g \approx 9.81 \text{ m/s}^2$ er tyngdens akselerasjon. Det "hydrostatiske trykket" som utøves av fluidet er da

$$p = \frac{F}{A} = \rho gh$$

² Det var først på 1800-tallet at man greide man å skille klart mellom begrepene temperatur (intensiv variabel) og varme (ekstensiv variabel).



Figur A.1: Måling av trykk

F.eks. tilsvarer en vannsøyle på $h \approx 10.2$ m et trykk på

$$p = \rho gh = 1000 \text{ kg/m}^3 \cdot 9.806 \text{ m/s}^2 \cdot 10.2 \text{ m} = 1.0 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ bar}$$

For kvikksolv (Hg) er tettheten mye høyere og 1 bar tilsvarer en væskesøyle på omrent $h = 0.75 \text{ m} = 750 \text{ mm}$.

Eksempel A.2 Barometerformelen. Vi ønsker å finne en formel for lufttrykkets avhengighet av høyden over havet når det antas ideell gass og konstant temperatur 0°C . Formelen skal anvendes til å beregne lufttrykket på Galdhøpiggen.

Løsning. La oss først slå fast at uttrykket $p = \rho gh$ for det hydrostatiske trykket ikke kan brukes direkte fordi luftens tetthet ρ ikke er konstant. Men over en liten høydeforskjell dh kan ρ antas konstant og det lille trykkfallet her er

$$dp = -\rho g dh$$

der vi har negativt fortegn fordi vi regner høyden fra havet og oppover som er motsatt av den vei trykket stiger. For ideell gass har vi fra (A.7) at

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

som innsatt gir

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$$

For å forenkle beregningene antar vi at både molvekten M [kg/mol], temperaturen T [K] og tyngdens akselerasjon g [m/s²] er uavhengige av høyden h . Integrasjon av ligningen fra trykk $p_0 = 1 \text{ atm}$ til p og fra høyde 0 til h gir da

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} h \Rightarrow p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mg}{RT} h\right)$$

For luft er $M = 29 \cdot 10^{-3}$ kg/mol, og vi antar at $T = 273.15 \text{ K}$ (0°C). Med $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ og $R = 8.31 \text{ J/mol}$ får vi da barometerformelen

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-1.25 \cdot 10^{-4} \cdot h[\text{m}]\right) \quad (\text{A.1})$$

der $p_0 = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$. På Galdhøpiggen er $h = 2469 \text{ m}$ og vi finner at normaltrykket er $p = 0.734 p_0 = 0.734 \text{ atm} = 0.744 \text{ bar}$.

I praksis varierer også temperaturen med høyden, se eksempel A.10 på side 308.

Øving A.2 En formel for damptrykket for vann er gitt i Eksempel B.9 (side 342). (a) Bruk denne og (A.1) til å bestemme en formel for normal koketemperatur for vann som funksjon av høyden h . (b) Hva er koketemperaturen på Galdhøpiggen?

Svar. (a) $T_b[\text{K}] = 46.13 + 3816.44/(11.6703 + 1.25 \cdot 10^{-4}h[\text{m}])$. (b) 364.7 K (91.6°C).

- **Hva er en reversibel prosess?** En reversibel prosess er en prosess der det finnes en komplementær prosess (f.eks. den baklengse prosessen) som bringer systemet og omgivelsene tilbake til sin opprinnelige tilstand. I en reversibel prosess er det hele tiden balanse mellom indre og ytre krefter, slik at vi om ønskelig kan kjøre prosessen baklengs (for en reversibel prosess vil vi ikke kunne se om en film går forlengs eller baklengs!). En reversibel prosess mellom to tilstander ville i mange tilfeller ta uendelig lang tid og være uinteressant fra et praktisk synspunkt. Men man kan benytte en *tenkt* reversibel prosess mellom to tilstander til å bestemme endringer i tilstandsvariable (se under) som også vil gjelde for en virkelig irreversibel prosess mellom de samme tilstander. **NB. Dette er meget viktig!**
- **Hva er en tilstandsvariabel?** Dette er et meget sentralt konsept! En tilstandsvariabel er kun avhengig av systemets nå tilstand og ikke av hvordan man kom ("veien") til tilstanden. Systemet forutsettes å være i intern likevekt i hver tilstand. Dette betyr at hvis man starter med en gitt mengde stoff i en tilstand 1 (f.eks. 1 bar, 5m^3), går til tilstand 2 (f.eks. 2 bar, 5 m^3) (kanskje ved å tilføre varme), videre til tilstand 3 (f.eks. 2 bar, 3 m^3) (kanskje ved å tilføre arbeid), og så går tilbake til tilstand 1 (1 bar, 5m^3) (kanskje ved å ta ut arbeid og samtidig kjøle), så er verdien av alle de tilstandsvariable uendret. Dette skrives ofte på formen (her for indre energi)

$$\oint dU = 0$$

- Eksempler på tilstandsvariable: Entropi S , entalpi H , indre energi U , volum V , temperatur T , trykk p , varmekapasitet C_p , tetthet ρ , etc. En kombinasjon av tilstandsvariable er også en tilstandsvariabel. For eksempel er $U + pV - TS = H - TS$ en tilstandsvariabel (den er kjent som Gibbs "fri" energi og gis vanligvis symbolet G).
- Følgende er *ikke* tilstandsvariable: Varme Q og arbeid W .

For å beregne endringen i en tilstandsvariabel fra en tilstand til en annen benytter vi oss ofte av en *tenkt* prosess, f.eks. en reversibel prosess mellom de to gitte tilstander.

- **Hvor mange uavhengige tilstandsvariable er det?** Et system er entydig spesifisert om vi kjenner alle komponentmasser (gitt mengde n_i [mol] av de c komponentene) samt systemets volum og energi (V og H). Et system har derved generelt $2 + c$ uavhengige tilstandsvariable der c er antall komponenter. For et system med en gitt mengde av de c komponentene (f.eks. 1 kg av et rent fluid) kan kun 2 uavhengige tilstandsvariable spesifiseres, f.eks. V og p . I utgangspunktet kan man spesifisere hvilket som helst annet par av uavhengige tilstandsvariable, f.eks. p og S , p og H , S og H , S og V , p og T osv.. Vi kan da skrive de andre tilstandsvariablene som funksjoner av de to valgte variablene (koordinatene), f.eks. (her for indre energi)³

$$U = U_1(p, V) = U_2(p, S) = U_3(p, H) = U_4(S, H) = U_5(S, V) = U_6(p, T)$$

Men noen ganger må man være forsiktig ved valg av paret. Merk spesielt at kombinasjonen p og T ikke gir en unik tilstand for en ren komponent i tofaseområdet. Ta for eksempel vann ved 1 atm og 100°C (normalt kokepunkt). Her kan vi ikke fra den gitte verdien av p og T so noe om fasefordelingen.

³ Det mest gunstige valg av variable (de såkalte "kanoniske" variable) avhenger av prosessen man ser på, og mange av termodynamikkens tilsynelatende mysterier har med relasjoner mellom de ulike koordinatsystemene.

Dette følger også fra Gibbs faseregel (faselov) som sier at for et system i (intern) likevekt så er antall uavhengige *intensive* variable ("frihetsgrader") som kan velges fra settet temperatur, trykk og sammensetning lik

$$F = 2 + c - P - r \quad (\text{A.2})$$

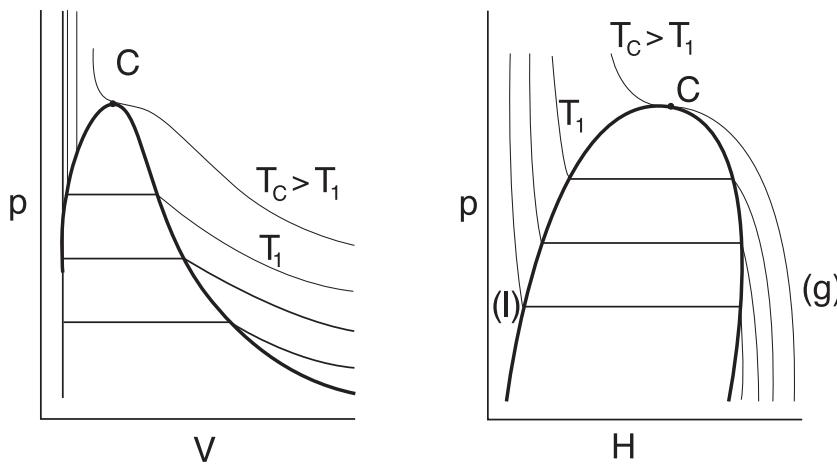
der c er antall komponenter, P er antall koeksisterende faser og r er antall uavhengige reaksjoner som er i likevekt. For eksempel hvis vi har en ren komponent ($c = 1$), to faser (gass og væske) ($P = 2$) og ingen reaksjoner ($r = 0$) så gir Gibbs faseregel $F = 2 + 1 - 2 - 0 = 1$. Med andre ord kan (som forventet) kun 1 av variablene T og p spesifiseres uavhengig. Merk at Gibbs faseregel ikke motsier at det alltid er $2 + c$ uavhengige variable for et system i likevekt, fordi disse variablene ikke er begrenset til T , p og sammensetning. For eksempel for vårt en-komponent system med to faser (som vi akkurat så på) så kan vi uavhengig spesifisere følgende $2 + c = 2 + 1 = 3$ variable: m [kg], h [J/kg] og p [bar]. Men vi kan ikke erstatte spesifikasjonen av h med en spesifikasjon av T fordi det ikke er entydig i tofaseområdet.

- **Hva er kritisk punkt?** I tilstandsdiagrammet i Figur A.2a angir de tykke linjene grensene for tofaseområdet - med væske til venstre (med lite volum) og gass til høyre (med stort volum). Innenfor dette området har vi likevekt mellom gass og væske, og for en ren komponent er trykket entydig gitt av temperaturen (eller omvendt). Ved lavt trykk (med tilhørende lav likevektstemperatur) er tettheten ρ av væsken mye større enn for gassen, dvs. (mol)volumet (V/n) for væsken er mye mindre enn for gassen. For eksempel er ved 1.013 bar og 373.15 K (kokepunktet for vann ved atmosfæretrykk), tettheten av vann (væske) noe under 1000 kg/m^3 , mens tettheten av vanndamp (gass) er ca. 0.6 kg/m^3 (for ideell gass er $\rho = \frac{n}{V} \cdot M = \frac{p}{RT} \cdot M = \frac{1.013e5}{8.31 \cdot 373.15} \cdot 18.015e-3 = 0.59 \text{ [kg/m}^3]$). Men etter som vi øker trykket (og derved øker likevektstemperaturen i tofaseområdet), vil gassen være mer komprimert og tettheten øker. Væskens tetthet påvirkes på den annen side langt mindre av trykket. Ved tilstrekkelig høyt trykk er derfor tettheten av gassen lik tettheten av væsken. Dette er det kritiske punktet der det ikke er noen forskjell mellom gass- og væskefasen. For vann er dette ved $p_c = 220.6$ bar og $T_c = 647.1$ K (374°C). Større molekyler med større molvekt M har vanligvis et lavere kritiske trykk. For eksempel for n-heksan er det kritiske punktet ved 30 bar og 507 K (234°C). Over det kritiske punktet eksisterer det ikke separate faser for gass og væske.

A.4 Termodynamiske diagrammer

Betrakt et system med gitt sammensetning, f.eks. en ren komponent. Som nevnt over har vi da kun to uavhengige tilstandsvvariable. Ved å bruke de to utvalgte tilstandsvvariablene som akser i et koordinatsystem kan verdien av de øvrige tilstandsvvariablene fremstilles i et konturplot (med isolinjer) – dette er de såkalte tilstandsdiagrammer eller termodynamiske diagrammer; se Figur A.2. Vanligvis inkluderes følgende variable: p , T , H , S og V .

I et pV -diagram (Figur A.2a) brukes V som x -akse og p som y -akse, og vi kan for eksempel avlese p som funksjon av V for konstante verdier av T (isotermer). En *tilstandslingning* (se under) gir en beskrivelse i ligningsform av denne type diagram. Isotermene kan bestemmes eksperimentelt ved at man fyller en mengde fluid (f.eks. 1 mol) i en sylinder, og så avleser hvordan trykket p avhenger av volumet V . Temperaturen holdes konstant under forsøket. Vi forventer at trykket p stiger når volumet V blir mindre, for eksempel gjelder for ideell gass at p øker proporsjonalt med $1/V$. Dette gjelder ved store volumer for isotermen T_1 i Figur A.2a. Når trykket blir tilstrekkelig høyt får kondensering av væske, og for et rent fluid vil trykket være konstant (lik damptrykket) inntil alt er kondensert. Da har vi kun væske

(a) pV -diagram.(b) pH -diagram.

Isotermer er vist med tynne linjer med stigende temperatur oppover i diagrammet. Tykke linjer representerer faseovergang mellom gass og væske, med væske til venstre, tofase i midten og gass til høyre. C er det kritiske punkt.

Figur A.2: Typiske termodynamiske diagrammer for ren komponent

i sylinderen og trykket øker kraftig når volumet reduseres ytterligere fordi væske er lite komprimable. I det kritiske punkt (C) er det imidlertid ingen forskjell mellom gass og væske, og for temperaturer over den kritiske (T_c) er det ikke mulig å få dannet væske når "gassen" komprimeres. Vi setter her "gass" i hermetegn fordi man over det kritiske punkt egentlig ikke kan skille mellom gass og væske. For prosessberegninger er det mest vanlige å bruke pH -diagrammer (Figur A.2b) eller HS -diagrammer (se Appendix F).

Merk. Et pT -diagram er lite hensiktsmessig fordi tofaseområdet for ren komponent blir en linje, og H, S og V gjør et sprang langs denne damptrykkslinjen.

A.5 Tilstandsligninger

Med ordet "tilstandsligning" tenker man vanligvis på en ligning som beskriver hvordan trykket p i et fluid avhenger av volum V og temperatur T (og eventuelt sammensetning).

A.5.1 Tilstandsligningen for ideell gass

La oss betrakte et lukket system med n mol gass. Fra observasjoner har man funnet at alle gasser (i alle fall ved tilstrekkelig lavt trykk) tilfredsstiller følgende lover:

Boyles lov: $pV = \text{konstant}$ (ved konstant T)

Charles' lov: $V = \text{konstant} \cdot T$ (ved konstant p)

Avogadros lov: $V = \text{konstant} \cdot n$ (ved konstant p og T)

Ved å kombinere de tre "lovene" utledes tilstandsligningen for ideell gass (ideelle gasslov),

$$pV = \underbrace{\text{konstant}}_R \cdot nT \quad (\text{A.3})$$

Den universelle gasskonstanten er $R = 8.3145 \text{ J/mol}\text{K}$ er den samme for alle gasser og gassblandinger (av komponenter; atomer og molekyler).

For en **gassblanding** med n_i mol av komponent i kan vi innføre molfraksjonen definert ved $y_i = n_i/n$. Det er da hensiktsmessig å *definere partialtrykket* p_i av komponent i som

$$p_i \triangleq y_i p \quad (\text{A.4})$$

Siden $\sum y_i = 1$ må totaltrykket være lik summen av partialtrykkene,

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_i + \cdots = \sum p_i \quad (\text{A.5})$$

noe som gjelder for både ideelle og reelle gasser. **Daltons lov** for en gassblanding sier at *for en ideell gass er partialtrykket lik trykket komponenten ville hatt om den var alene*.⁴ Fra (A.3) kan dette skrives

$$p_i = \frac{n_i R_i T}{V}$$

Ideell gasslov kan også utledes teoretisk fra kinetisk gassteori eller statistisk mekanikk ved å bruke følgende antagelser:

1. Molekylene beveger seg uavhengig av hver andre, dvs. krefter mellom molekylene kan neglisjeres.
2. Molekylenes volum kan neglisjeres.

Ideell gasslov kan skrives på mange andre former, f.eks. på molar basis

$$pV_m = RT$$

der $V_m = V/n$ er molvolumet. Innføres massen

$$m[\text{kg}] = n[\text{mol}] \cdot M[\text{kg/mol}]$$

der M er gassens midlere molvekt, fås ideell gasslov på massebasis,

$$pV = m \frac{R}{M} T \quad (\text{A.6})$$

Vi kan også innføre massetettheten $\rho = m/V$ [kg/m^3] og ideell gasslov kan skrives

$$p = \rho \frac{R}{M} T \quad (\text{A.7})$$

Vi merker oss at på massebasis er gasskonstanten R/M [J/kg K] en funksjon av sammensetningen. Maskiningeniører bruker stort sett massebasis og de må da lære seg verdien av gasskonstanten for hvert stoff. For eksempel er R/M lik 287 J/(K kg) for luft og 4116 J/(K kg) for hydrogen.

⁴ Dalton's lov innebærer at et gitt antall (f.eks. 1 mol = $6.022 \cdot 10^{23}$ molekyler) lette molekyler (f.eks. hydrogen) utsøver det samme trykk som det samme antall tyngre molekyler (f.eks. luft), noe som i utgangspunktet virker rart. Årsaken er at de lette molekylene ved en gitt temperatur beveger seg med større hastighet. Eksempelvis er gjennomsnittshastigheten ("root mean square" (rms)) v for translasjon for luft ved 298 K fra kinetisk gassteori lik

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.31 \cdot 298}{29 \cdot 10^{-3}}} = 506 \text{ m/s}$$

mens hastigheten for hydrogen ved samme temperatur er 1927 m/s.

A.5.2 Avvik fra ideell gass

Antagelsen om ideell gass gjelder best ved lavt trykk (og høy temperatur). Avviket fra ideell gass kan kvantifiseres ved å innføre "kompressibilitetsfaktoren" z definert ved

$$z = \frac{pV}{nRT} \quad (\text{A.8})$$

For en ideell gass er $z = 1$. Avviket fra idealitet kan uttrykkes ved en virialligning, som er en rekkeutvikling av z i trykk eller tetthet. En virialutvikling i trykket gir

$$z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (\text{A.9})$$

der koeffisientene B, C, D, \dots er funksjoner av T og hvilken komponent vi ser på (for ideell gass er de null). Virialligningen har et teoretisk grunnlag ved at den representerer interaksjoner mellom et molekyl og dets naboyer, men brukes lite for praktiske beregninger.

Av mer praktisk interesse er det generaliserte kompressibilitets-diagrammet i Figur A.3, som viser z som funksjon av redusert trykk og temperatur,

$$T_r = T/T_c; \quad p_r = p/p_c$$

der T_c er kritisk temperatur og p_c er kritisk trykk for komponenten. Basisen for diagrammet er at de fleste komponenter har en lignende oppførsel hvis man "normaliserer" i forhold til det kritiske punkt ved å innføre redusert trykk og temperatur (dette kalles "loven om korresponderende tilstander", men begrepet "lov" er her noe misvisende siden det kun er en empirisk forenkling som er nyttig i mange sammenhenger). Av diagrammet ser vi at ved lavere trykk er de tiltrekkende kraftene dominerende og $z < 1$. Vi ser at avviket fra ideell gass er størst nær det kritiske punkt (der $z_c = 0.27$ for tilfellet gitt i diagrammet). Ved meget høye trykk ($p_r > 10$) kommer molekylene tett sammen og deres volum kan ikke negligeres og z kan være mye høyere enn 1. Vi merker oss også at avviket fra ideell gass er mindre ved høy temperatur. Diagrammet er nyttig fordi det gir innsikt i avviket fra ideell gass, men ved praktiske beregninger, spesielt for blandinger, brukes tilstandsligninger for reelle gasser som beskrevet under.

Eksempel A.3 Vi skal bruke det generaliserte tilstandsdiagrammet i Figur A.3 til å beregne tettheten av etan ved $p = 103$ bar og $T = 333$ K (60 °C). Det kritiske punkt for etan er ved $p_c = 48.8$ bar og $T_c = 305.4$ K, dvs. vi har $p_r = p/p_c = 2.11$ og $T_r = T/T_c = 1.09$ (dvs. vi har en overkritisk tilstand som ikke kan klassifisere klart som gass eller væske). Fra det generaliserte kompressibilitetsdiagrammet avleser vi $z = 0.39$. Molvolumet av gassen er derved $V = zRT/p = (0.39 \cdot 8.31 \cdot 333/103 \cdot 10^5) \text{ m}^3/\text{mol} = 0.105 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$, og tettheten er $\rho = M/V = 30.1 \cdot 10^{-3}/0.105 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 = 287 \text{ kg/m}^3$. Den eksperimentelle verdien er til sammenligning ca. 296 kg/m^3 .

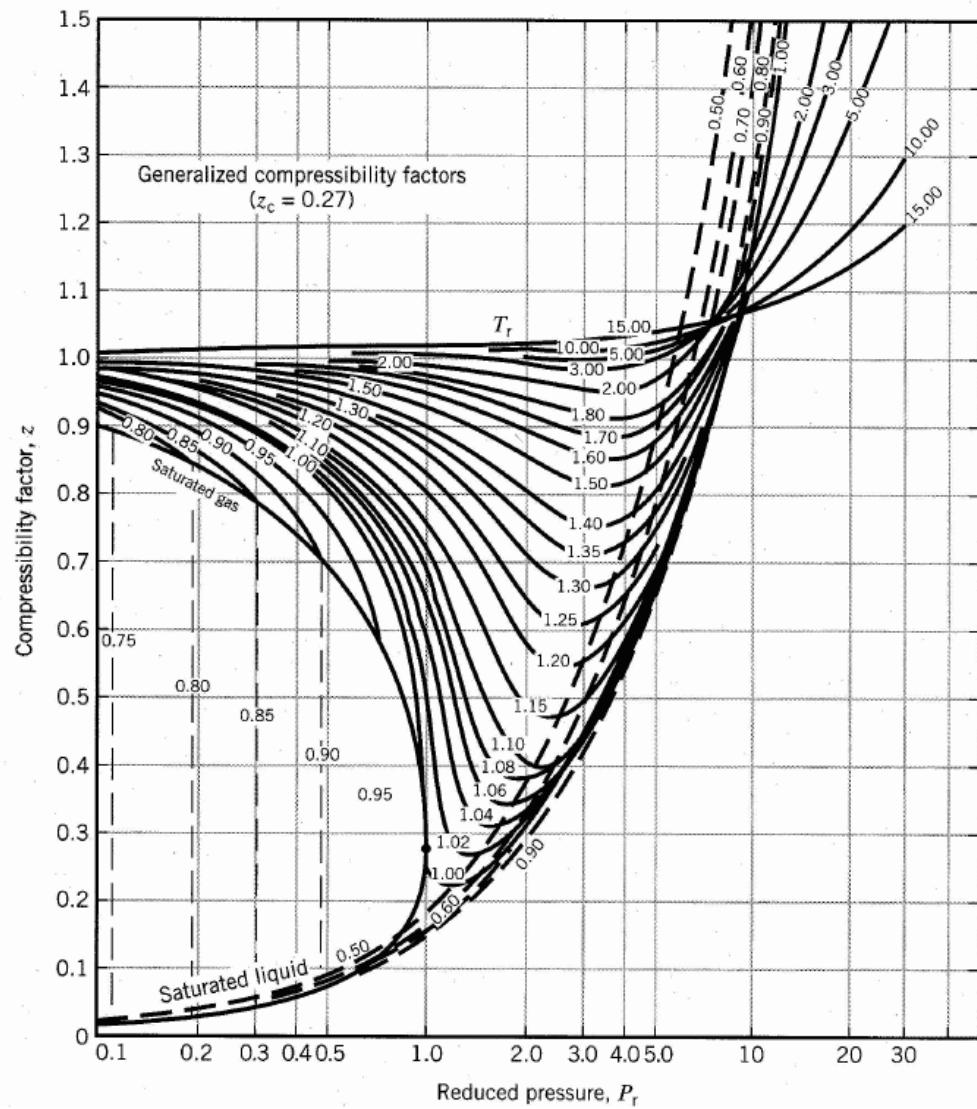
A.5.3 Tilstandsligninger for reelle gasser

Ideell gasslov

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V_m}$$

der $V_m = V/n$ er molvolumet gjelder ved lave trykk og høye temperaturer. Det er utviklet mange modifiserte ligninger for å beskrive reelle gasser og væsker. Den mest kjente er van der Waals tilstandsligning⁵. Van der Waals tok utgangspunkt i ideell gasslov på formen

⁵ Johannes van der Waals fikk i 1910 Nobelprisen i fysikk for sin tilstandsligning. Nobeltalen hans er interessant lesning og gir god innsikt i ligningen; se Nobelkomiteens hjemmeside: <http://www.nobel.se/physics/laureates/1910/>



Figur A.3: Generalisert kompressibilitetsdiagram

Fra: A.L. Lydersen, R.A. Greenkorn, A. Hougen, University of Wisconsin, 1955.

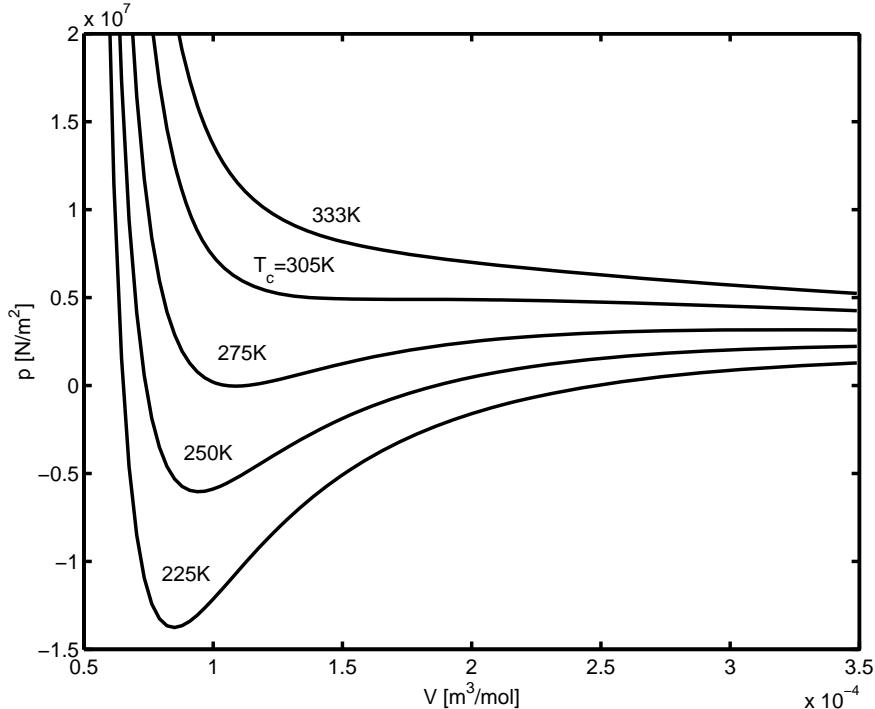
$p = RT/V_m$ og argumenterte slik: (1) Det er tiltrekkende krefter mellom molekylene som gir en reduksjon i trykket proporsjonalt med $1/V_m^2$ som uttrykker sannsynligheten for at to molekyler er nær hverandre. (2) Når man tar hensyn til molekylene volum blir det gjenstående "frie" volumet lik $V_m - b$ der b er volumet av 1 mol molekyler. **Van der Waals tilstandsligning** blir da

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (\text{A.10})$$

der (1) a er en empirisk parameter som beskriver de tiltrekkende kreftene mellom molekylene, og (2) b er en empirisk parameter som uttrykker det volumet selve molekylene opptar. R er uavhengig av sammensetningen, men parameterene a og b er funksjoner av sammensetning. Ved gitt p og T kan (A.10) omformes til en 3.gradsligning ("kubisk ligning") i V_m :

$$pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

For kubiske tilstandsligninger (f.eks. van der Waals) gjelder generelt (se Figur A.2a og

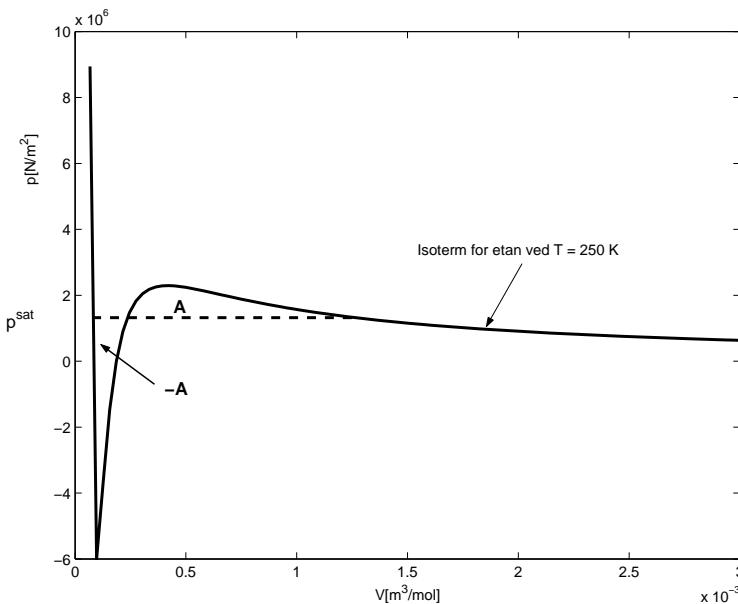


Figur A.4: Isotermer for etan beregnet med SRK tilstandsligning (se Eksempel A.5 for data).

Figur A.4):

- Trykket går mot uendelig når molvolumet V_m nærmer seg verdien b på grunn av de frastøtende kreftene representert ved det første leddet i (A.10). De tiltrekkende kreftene fra det andre leddet i (A.10) reduserer trykket, og det er mulig å få negative trykk. Dette er vist i Figur A.4 som fremstiller isotermer for etan beregnet med en kubisk tilstandsligning. Som nevnt over er ikke negative trykk fysikalsk umulig i kondenserte faser (f.eks. væske), men slike tilstander er vanligvis ustabile (og det er de da også for etan).

- I tofaseområdet der vi har både gass og væske har ligningen 3 reelle, positive løsninger ("røtter") - det minste volumet er væskevolumet, det største er gassvolumet, mens det midtre volumet er en ufysisk (ustabil) løsning.



Figur A.5: Maxwells "likt-areal"-regel for å finne damptrykk $p^{sat}(T)$ fra tilstandsligning (i dette tilfellet med SRK-ligningen)

- For ren komponent i likevekt i tofaseområdet er trykket konstant og lik damptrykket $p^{sat}(T)$ (se de horisontale linjene på Figur A.2a; dette er ikke vist på Figur A.4). Damptrykket kan enkelt finnes fra isotermen ved å bruke Maxwells "likt-areal" regel for rene komponenter (se Figur A.5 og Eksempel A.8 på side 300). Regelen sier at når vi trekker en horisontal linje for trykket gjennom tofaseområdet, skal arealet $-A$ under linjen (i væskeområdet) være like stort som arealet A over linjen (i dampområdet).
- I det kritiske punkt (p_c, T_c, V_c) er det ikke noen forskjell på gass og væske og de tre løsningene faller sammen, dvs. isotermen $T = T_c$ har et vendepunkt (se Figuren A.2a og A.4) og vi har

$$\frac{dp}{dV} = 0; \quad \frac{d^2p}{dV^2} = 0$$

Fra dette og (A.10) kan vi utlede at

$$a = 0.42188 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}; \quad b = 0.125 \frac{RT_c}{p_c}$$

som kan brukes til å beregne a og b for rene komponenter fra data for kritisk temperatur (T_c) og kritisk trykk (p_c).

Eksempel A.4 (fortsettelse av Eksempel A.3). Vi skal bruke van der Waals tilstandsligning til til å beregne tettheten av etan ved $p = 103$ bar og $T = 333$ K (som er over det kritiske punkt). For etan har vi $p_c = 48.8$ bar og $T_c = 305.4$ K, og vi finner $a = 0.42188 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} = 0.557 \text{ Nm}^4$ og $b = 0.125 \frac{RT_c}{p_c} = 0.0650 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Den resulterende kubiske ligningen

i V_m har løsning $V_m = 0.126 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ (se Matlab-kode under). Tettheten er da $\rho = M/V = 30.1 \cdot 10^{-3} / 0.126 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 = 239 \text{ kg/m}^3$, som er et stykke fra den eksperimentelle verdien på 296 kg/m^3 .

```
% Matlab-kode:
b=0.0650e-3; a=0.557; p=103e5; R=8.31; T=333;
C(1)=p; C(2)=-(b*p+R*T); C(3)=a; C(4) = -a*b
roots(C)
```

Forbedrede tilstandsligninger for praktiske beregninger

I praktiske beregninger brukes mye de kubiske tilstandsligningene til Soave-Redlich-Kwong (SRK) og Peng-Robinson (PR). La oss se på SRK-ligningen som har sin opprinnelse i Redlich og Kwong (RK) sitt arbeid fra 1949 der de foreslo en noe modifiserte utgave av van der Waals-ligningen (A.10). **Redlich-Kwong ligningen** er:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (\text{A.11})$$

der Redlich og Kwong opprinnelig foreslo å bruke $a(T) = a_c/\sqrt{T_r}$ der $T_r = T/T_c$. Konstantene a_c og b kan bestemmes fra kritiske data med (A.14). Ved gitt p og T kan (A.11) omformes til en kubisk ligning i V_m ,

$$pV_m^3 - RTV_m^2 + (a - pb^2 - bRT)V_m - ab = 0 \quad (\text{A.12})$$

RK-ligningen (A.11) fikk snart stor utbredelse for beregninger av tettheter og termodynamiske data for reelle gasser.

I teorien kan man bruke en tilstandsligning også på væskefasen, og dersom man bruker samme tilstandsligning for begge faser kan man beregne damptrykket (for eksempel ved å bruke Maxwells "likt-areal" regel, se Figur A.5). Imidlertid viser det seg at damptrykkene beregnet fra RK-ligningen ikke er tilfredsstillende. Dette var bakgrunnen for at Giorgio Soave⁶ i 1972 publiserte en artikkel der han modifiserte temperaturavhengigheten for a og innførte en ekstra parameter slik at ligningens evne til å estimere damptrykk ble sterkt forbedret. **Soaves formel** for a er

$$a(T) = a_c \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (\text{A.13})$$

der a_c er en konstant, $T_r = T/T_c$ er redusert temperatur og m er den nye parameteren. Soave foreslo å estimere m fra korrelasjonen $m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$, der ω er **asentrisk faktor**. Kombinasjonen av (A.11) og (A.13) kalles **SRK-ligningen**.

Hvis vi som over antar at de 1. og 2. deriverte av p hensyn på V er 0 i de kritiske punkt kan parameterene a_c og b uttrykkes ved kritiske data,

$$a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}; \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (\text{A.14})$$

(A.13) og (A.14) gir a og b for renkomponenter. For blandinger foreslo Soave følgende "blandingsregler":

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}); \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{A.15})$$

der k_{ij} er en ekstra interaksjonsparameter for hver binær ij som må bestemmes eksperimentelt.

⁶ G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", (*Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, pp. 1197-1203 (1972)).

Eksempel A.5 (fortsettelse av Eksempel A.3). Vi skal bruke SRK-ligningen til til å beregne tettheten av etan ved $p = 103$ bar og $T = 333$ K. For etan har vi $p_c = 48.8$ bar, $T_c = 305.4$ K og $\omega = 0.099$, og vi finner $a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} = 0.564 \text{ Nm}^4$, $b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} = 0.0451 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ og $m = 0.637$. Dette gir $a(333\text{K}) = 0.564[1 + 0.637(1 - \sqrt{333/305.4})]^2 = 0.533 \text{ Nm}^4$. Den tilhørende kubiske ligningen (3.gradsligning) (A.12) i V_m har løsning $V_m = 0.118 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ (Matlab: $C(1)=p$; $C(2)=-R*T$; $C(3)=a-p*b*b-b*R*T$; $C(4)=-a*b$; $roots(C)$). Tettheten er da $\rho = M/V = 30.1 \cdot 10^{-3} / 0.118 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3 = 255 \text{ kg/m}^3$, som er et stykke fra den eksperimentelle verdien på 296 kg/m^3 . Isoterm for etan fremstilt i pV -diagram beregnet med SRK tilstandslingning er vist i Figur A.4.

Kommentar. SRK-ligningen primært har vært utviklet for å gi gode verdier for damp/væske-likevekt (damptrykk) og ikke for å gi nøyaktige tettheter. Det relativt store avviket i tetthet for overkritisk etan er derfor overraskende. Det neste eksemplet viser at damptrykksprediksjonen for etan med SRK er meget god.

Eksempel A.6 Damptrykk av etan med SRK tilstandslingning. I Figur A.5 er vist isotermen for etan ved $T = 250$ K beregnet med SRK tilstandslingning. Fra Maxwells regel (i praksis beregnes ikke damptrykk på denne måten) finner vi at damptrykket ved denne temperaturen er $p^{sat} = 1.32 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 = 13.2$ bar. Dette stemmer meget bra med verdien på 13.1 bar som beregnes fra damptrykksformelen gitt i Poling, Prausnitz and O'Connell (2001).

Øving A.3 Den eksperimentelle kompressibilitetsfaktoren av mettet ammoniakk ved $T = 325$ K og $p = 21.2$ bar er oppgitt til $z = 0.81$. Sjekk dette ved å bruke (a) det termodynamiske diagrammet for ammoniakk på side 375 (du må ekstrapolere på utsiden av diagrammet), (b) det generaliserte kompressibilitetsdiagrammet i Figur A.3, (c) van der Waals ligning, og (d) Redlich-Kwong ligningen. Data: $T_c = 405.7$ K, $p_c = 111.3$ bar. (Svar. (b) $z = 0.84$, (c) $z = 0.894$, (d) $z = 0.864$.)

Eksempel A.7 3-komponent blanding. Vi betrakter en blanding av 50 mol-% metan (1), 40 mol-% etan (2) og 10 mol-% CO_2 (3). (a) Bestem SRK-parametrene a og b for blandingen ved 200 K (vi må vite temperaturen fordi a avhenger av T_r). (b) En gassbeholder på 20 l inneholder 10 mol av denne blandingen. Hva er tettheten og trykket ved 200 K? (c) Vi slipper gass ut av beholderen slik at trykket synker til 4 bar. Hva er tettheten av gassblandinga (ved 200 K og 4 bar)?

Komponentdata:

Metan: $T_c = 190.6$ K, $p_c = 46.0$ bar, $\omega = 0.008$.

Etan: $T_c = 305.4$ K, $p_c = 48.8$ bar, $\omega = 0.099$.

CO_2 : $T_c = 304.2$ K, $p_c = 73.8$ bar, $\omega = 0.239$.

Binære interaksjonskoeffisienter:

$CH_4 - C_2H_6$: $k_{12} = 0$; $CH_4 - CO_2$: $k_{13} = 0.0973$; $C_2H_6 - CO_2$: $k_{23} = 0.1346$

Løsning. (a) Vi velger her å bruke volum i l (liter) og trykk i bar. Gasskonstanten i disse enhetene er $R = 0.0813 \text{ l bar/K mol}$.

$$m_1 = 0.48508 + 1.55171 \cdot 0.0008 - 0.15613 \cdot 0.008^2 = 0.4975$$

$$m_2 = 0.6372, \quad m_3 = 0.8470$$

$$a_1 = 0.42747 \frac{0.08314^2 \cdot 190.6^2}{46} \cdot [1 + 0.4975(1 - \sqrt{200/190.6})]^2 = 2.2778 \text{ bar (l/mol)}^2$$

$$a_2 = 7.0858 \text{ bar (l/mol)}^2, \quad a_3 = 4.9560 \text{ bar (l/mol)}^2$$

$$b_1 = 0.08664 \frac{0.08314 \cdot 190.6}{46} = 0.02983 \text{ l/mol}$$

$$b_2 = 0.04502 \text{ l/mol}, \quad b_3 = 0.02969 \text{ l/mol}$$

$$b = \sum_i x_i b_i = 0.5b_1 + 0.4b_2 + 0.1b_3 = 0.03589 \text{ l/mol}$$

$$a(200\text{K}) = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + x_3^2 a_3 + 2[x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12}) + x_1 x_3 \sqrt{a_1 a_3} (1 - k_{13}) + x_2 x_3 \sqrt{a_2 a_3} (1 - k_{23})] = 4.0734 \text{ bar (l/mol)}^2$$

(b) Vi har $V_m = 20l/10mol = 2 l/mol$. Molvekten for blandingen er $M = 0.5 \cdot 16 + 0.4 \cdot 30 + 0.1 \cdot 44 = 24.4 \text{ g/mol}$. Tetheten er $\rho = M/V_m = 24.4/2 = 12.2 \text{ g/l} = 12.2 \text{ kg/m}^3$. Trykket i beholderen ved $T = 200 \text{ K}$ er fra (A.11) $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} = \frac{0.0813 \cdot 200}{2 - 0.03589} - \frac{4.0734}{2 \cdot 2.03589} = 7.28 \text{ bar}$.

(c) Med gitt $p = 4 \text{ bar}$ og $T = 200 \text{ K}$ har vi en kubisk ligning (A.12) i V_m som har 3 løsninger (3.94, 0.160 og 0.058 l/mol). Vi bruker den største verdien $V_m = 3.94 \text{ l/mol}$ som er for gass. Tetheten er da $\rho = M/V_m = 24.4/3.94 = 6.2 \text{ g/l} = 6.2 \text{ kg/m}^3$.

Kommentarer til SRK-ligningen. SRK-ligningen gir meget gode verdier av damptrykket for upolare komponenter, og den gir også meget god prediksjon av faselikevekter for blandinger av slike komponenter, for eksempel for hydrokarboner under høye trykk slik man har i oljereservoarer. Ligningen kan også brukes på blandinger med overkritiske komponenter, f.eks. nitrogen løst i tyngre hydrokarboner. Etter introduksjonen i 1973 ble derfor SRK-ligningen raskt meget populær i industrien, og revolusjonerte nesten bruken av teoretiske beregninger for design av prosesser med ikke-polare komponenter (som f.eks. hydrokarboner, luft-separasjon og mange andre). De som ønsker å se litt mer på dette kan lese min utmerkede artikkel fra 1983⁷.

En ulempe med SRK-ligningen er at den gir kritisk kompressibilitet $z_c = 0.33$ for alle rene komponenter. Dette er en noe høy verdi for de fleste komponenter; f.eks. er z_c lik 0.288 for metan, 0.259 for n-oktan, 0.290 for nitrogen, 0.271 for benzen og 0.25 for NO. Dette var bakgrunnen for at Peng og Robinson i 1976 foreslo en noe modifisert versjon av SRK-ligningen som ga $z_c = 0.307$ for rene komponenter. I dag brukes både SRK- og PR-ligningen i praktiske beregninger, men forskjellen i beregningsnøyaktighet er normalt liten (hovedforskjellen mellom de to ligningene er kanskje at SRK er mest populær i Europa, mens PR brukes mye i Nord-Amerika).

Bruk av tilstandsligning til beregning av “alt”

I utgangspunktet gir en tilstandsligning oss sammenhengen mellom trykk, volum og temperatur. Men mer generelt kan en tilstandsligning brukes til å beregne avvik fra ideell gass – både for gass og væske – og vi har allerede nevnt at den kan brukes til å beregne damptrykk og damp/væske-likevekt. Siden en ideell gass er eksakt beskrevet dersom man har data for varmekapasiteten for ideell gass, $C'_p(T)$, følger det at man med en tilstandsligning (som SRK i (A.11-A.15) eller PR) kan beregne “alt” av termodynamiske størrelser (inkludert avvik fra ideell gass entalpi (se side 313), blandingsvarme, entropi, fugasitetskoeffisient, aktivitet, damptrykk, fasefordeling, sammensetning i gass- og væskefase, tethet, etc.) kun med følgende opplysninger for hver komponent (utrolig, men sant!):

- Kritisk temperatur T_c
- Kritisk trykk p_c
- Asentrisk faktor ω (eller konstanten m)
- Ideell gass varmekapasitet $C'_p(T)$ (vanligvis gitt som et polynom i T)

For blandinger trenger man i tillegg

- Interaksjonsparametren k_{ij} for hver binær kombinasjon av komponent i og j i blandingen.

For de fleste upolare blandinger kan man sette $k_{ij} = 0$. Med SRK- og PR-ligningene fås det største avviket i forhold til virkeligheten for væsketetheten (så der anbefales det å bruke en egen korrelasjon), mens de andre størrelsene vanligvis har god nøyaktighet.

Hvordan er det mulig at man kan beregne “alt” kun fra en ligning? For det første må vi ha ideell-gass varmekapasiteter ($C'_p(T)$) for alle komponentene. Disse finnes i

⁷S. Skogestad, “Experience in Norsk Hydro with cubic equations of state”, *Fluid phase equilibria*, Vol. 13, pp. 179-188 (1983).

tabellverk. Derved har vi en nøyaktig beskrivelse av energien til en ideell gass som funksjon av temperatur og sammensetning. I tillegg må vi ha en tilstandsligningen (f.eks. SRK eller PR) som gir p , V , T -sammenhengen for reell gass. Fra tilstandsligningen kan vi ved et gitt trykk (ved hjelp av termodynamiske relasjoner; se f.eks. (A.49) side 313) beregne avviket fra ideell-gass entalpi osv., og derved beregne entalpi, entropi, tetthet, osv. for reell gass. Men hva med væskefasen og energien av denne? Dette kan også beregnes forutsatt at tilstandsligningen beskriver både gass- og væskefase. Man kan da også beregne damp-væske-likevekten som vist prinsipielt med Maxwells likt-areal-regel i figur A.5 for beregning av damptrykk p^{sat} . Fordampningvarmen kan da også finnes fra termodynamiske relasjoner, f.eks. fra Clapeyron-ligningen $\frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta_{vap}V} = \frac{dp^{sat}}{dT}$, se (B.52).

Eksempel A.8 Utledning av Maxwells "likt-areal"-regel for en ren komponent.
Ved en gitt temperatur T er damptrykket $p^{sat}(T)$ av en væske det resulterende likevektstrykket i gassfasen (dampen). Vi har også likevekt mellom gass (g)- og væskefase (l), og trykk og temperatur i de to fasene er likt ($p_g = p_l = p^{sat}(T)$, $T_g = T_l = T$). I tillegg må Gibbs energi i de to fasene være lik (se side 341): $G_g = G_l$. Dette gir likevektsbetingelsen

$$\Delta G = G_g - G_l = \int_{væske}^{gass} dG = \int_{væske}^{gass} V dp = 0$$

hvor den tredje likheten følger fra den fundamentale identiteten $dG = -SdT + Vdp$ (se (B.72) for ren komponent) og vi har $dT = 0$ siden vi velger å integrere langs en isoterm. Dette uttrykket må manipuleres litt for å få den ønskede betingelsen. Delvis integrasjon gir

$$\int_{væske}^{gass} V dp = pV|_{væske}^{gass} - \int_{væske}^{gass} pdV$$

Siden $p_g = p_l = p^{sat}(T)$ kan første ledd på høyre side skrives

$$pV|_{væske}^{gass} = (pV)_g - (pV)_l = p^{sat}(V_g - V_l) = \int_{væske}^{gass} p^{sat} dV$$

og likevektsbetingelsen blir

$$\Delta G = \int_{væske}^{gass} (p^{sat} - p) dV = 0$$

som med ord sier at arealet A over og under linjen p^{sat} må være likt (se Figur A.5).

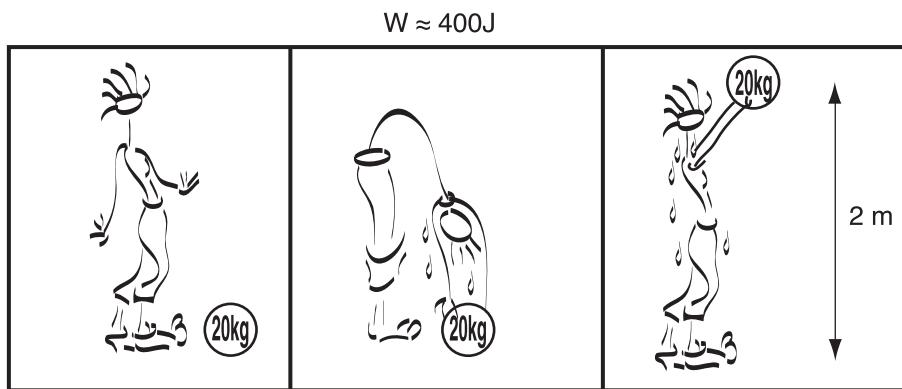
A.6 Arbeid, varme og energi

Arbeid, varme og energi er meget sentrale begreper som man trenger litt tid for å bli fortrolig med (det tok vitenskapen flere hundre år å finne ut av det).

- **Hva er arbeid W ?** Arbeid er et mål for den "organiserte" energioverføringen når et legeme (system) flyttes under påvirkning av en kraft. Arbeid er vanligvis enkelt å observere og derved relativt enkelt å forstå. Hvis vi f.eks. løfter en stein på 20 kg opp 2 m fra bakken så må vi tilføre et arbeid (kraft · vei) $W = Fl = mgl \approx 20 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m s}^{-2} \cdot 2 \text{ m} = 400 \text{ J}$ (se Figur A.6).

Det finnes mange former for arbeid:

- **Volumendringsarbeid** $W_{\Delta V}$ (ofte kalt pV -arbeid) er arbeid til systemets volumendringer.



Figur A.6: Eksempel på mekanisk arbeid

- **Strømningsarbeid** W_{flow} er arbeid som strømmen utfører ved sin volumforflytning.
- **Akselarbeid** W_s (*shaft work*) er mekanisk arbeid relatert til trykkendringer fra/til bevegelig maskineri som kompressor, pumpe eller turbin.
- Videre har vi **elektrokjemisk arbeid** W_{el} i et batteri eller brenselcelle
- og **annet arbeid** W_{annet} , f.eks. overflatearbeid for å endre systemets overflate eller elektromagnetisk arbeid.
- **Det totale arbeidet** er

$$W = W_{\text{flow}} + \underbrace{W_{\Delta V} + W_s + W_{\text{el}} + W_{\text{annet}}}_{W_n} \quad (\text{A.16})$$

der W_n betegner "nyttig" eller *non-flow* arbeid. Vi vil vanligvis se på tilfeller der vi kun har de tre første leddene, dvs.

$$W = W_{\text{flow}} + \underbrace{W_{\Delta V} + W_s}_{W_n}$$

- **Hva er energi E ?** Den klassiske definisjonen av energi er "evne til å utføre arbeid". Men denne definisjonen stammer fra tiden før man forsto sammenhengen mellom varme og arbeid, og er egentlig en meget dårlig definisjon. For eksempel, er energi som foreligger i form av termisk energi ved omgivelsestemperaturen tapt som kilde til arbeid (se termodynamikkens 2. lov). Man burde heller si at energi er "evne til å utføre arbeid eller avgje varme", og at energi er en konservert størrelse (se side 34).

En del energiformer som inngår i energien E er

- **Kinetisk energi E_K :** makroskopisk bevegelse der massemiddelpunktet beveger seg. (Eksempel: Hastigheten av en gass i et rør)
- **Rotasjonsenergi E_R :** makroskopisk bevegelse der massemiddelpunktet er i ro. (Eksempel: Væske som roterer (*swirl*) i en tank)
- **Potensiell energi E_P :** stillingsenergi i forhold til et referansenivå. (Eksempel: En tank med væske som står over bakkenivå)
- **Elektrisk energi E_E .**
- **Overflateenergi (surface) E_s**
- **Indre energi U :** molekylene energi, inklusive deres kinetiske, rotasjons-, elektriske, potensielle og kjemiske energi. Noen ganger er det hensiktsmessig å se på indre energi som summen av *termisk energi* (mikroskopisk kinetisk energi fra molekylene

uordnede bevegelse), *kjemisk bindingsenergi* og *latent energi* (den siste frigjøres ved faseovergang). Indre energi er en tilstandsvariabel som angir (den termodynamiske) energien i et system når vi ser bort fra energi relatert til magnetiske, elektriske og andre felt. Indre energi er den viktigste energiformen for våre systemer.

— Den totale energien for systemet er summen av alle disse energiformene

$$E = U + E_K + E_R + E_P + E_E + E_S + E_{\text{annet}} \quad (\text{A.17})$$

- **Hva er varme Q ?** Varme er energi som overføres ved kontakt av systemer med ulik temperatur. For et lukket system finnes det altså to måter å overføre energi på, nemlig ved varme og arbeid. Forskjellen mellom de to er:

Arbeid - organisert energioverføring mellom omgivelser og system

Varme - kaotisk (termisk) energioverføring mellom omgivelser og system.

Merk at varme ikke er inkludert i systemets energi E , fordi varme har med energioverføring mellom systemer. Riktig nok hender det at man i dagligtale snakker om "varme" i betydningen "termisk energi" (dvs. molekylene kretiske energi som inngår i U og derved i E), men dette er egentlig galt. Det som derimot er riktig er at varme er overføring av termisk energi fra et system til et annet.

- **Hva er sammenhengen mellom energi, arbeid og varme?** Termodynamikkens 1. lov (*energibalansen*) sier at energien er en konservert størrelse. Mer presist er for et **lukket system** endringen (økningen) i systemets energi lik summen av tilført arbeid og tilført varme

$$\Delta E = Q + W \quad (\text{A.18})$$

Her er $\Delta E = E_f - E_0$ der E_0 er energien i initialtilstanden (ved tidspunkt t_0), og E_f er energien i slutt-tilstanden (ved tidspunkt t_f) (f står for *final*).

For våre systemer (termodynamisk system) er ofte indre energi den eneste energiformen som endres slik at $\Delta E = \Delta U$, og **termodynamikkens 1. lov** (energibalansen) for et lukket system blir

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{A.19})$$

For et *isolert* system er det ingen utveksling av varme eller arbeid med omgivelsene, dvs. $Q = 0$ og $W = 0$, og vi får

$$\text{Isolert system: } \Delta U = 0 \quad (\text{A.20})$$

Generaliseringen av energibalansen til åpne systemer er diskutert i Kapittel 4.1 (side 87).

A.7 Arbeid for volumendring for lukket system

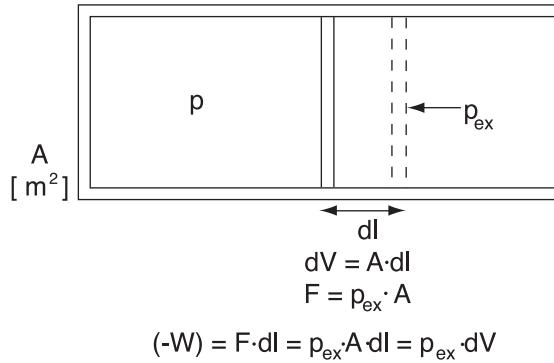
Anta at systemet har trykk p og omgivelsene har trykk p_{ex} (*external*). Vi skal beregne "trykk-volum" arbeidet $W = W_{\Delta V}$ når systemet ekspanderer (volumet øker).

Vi antar at ekspansjonen skjer i en sylinder med et bevegelig stempel (*piston*) med areal A [m^2]; se Figur A.7. For en liten (differensiell) ekspansjon der stemplet flytter seg lengden dl [m] er volumendringen $dV = Adl$. Fra fysikken vet vi at arbeidet som systemet utfører på omgivelsene når stemplet dyrtes ut er kraft · vei, der kraften er $p_{\text{ex}}A$ [N], dvs. utført arbeid er

$$(-dW_{\Delta V}) = p_{\text{ex}}Adl = p_{\text{ex}}dV \quad (\text{A.21})$$

Merk her at:

1. Det negative fortegnet skyldes konvensjonen om at W er *tilført* arbeid. Ved vår ekspansjon utføres det et arbeid, dvs. vi har at det tilførte arbeidet er negativt.



Figur A.7: Arbeid ved flytting av stempel

2. Det er *alltid* omgivelsenes trykk p_{ex} som inngår ved beregning av arbeid for volumendringer. Dette skyldes at arbeid er en energiutveksling med omgivelsene (spesialtilfellet $p = p_{ex}$ forutsetter at volumendringen skjer reversibelt).

Det totale utførte arbeidet for hele ekspansjonen fra initialtilstand til slutttilstand fås ved integrasjon,

$$(-W_{\Delta V}) = \int_{V_0}^{V_f} p_{ex} dV \quad (A.22)$$

der V_0 er volumet i initialtilstanden og V_f er volumet i slutttilstanden (*final*).

For en *reversibel prosess* har vi hele tiden balanse mellom kreftene slik at $p = p_{ex}$, dvs. det reversible arbeidet for volumendringer er

$$W_{\Delta V}^{\text{rev}} = - \int_{V_0}^{V_f} p dV \quad (A.23)$$

For en *irreversibel* (spontan, naturlig) prosess vil det være en forskjell mellom trykkene p og p_{ex} . F.eks. må vi ved en ekspansjon med $\Delta V > 0$ ha at $p > p_{ex}$. Det utførte arbeidet på omgivelsene er da $p_{ex}\Delta V$, mens det arbeidet som vi tar ut fra systemet (og som hadde vært utført på omgivelsene ved en reversibel prosess) er $p\Delta V$. Følgende spørsmål synes betimelig

- Hvor blir det av resten av arbeidet, $|(p - p_{ex})|\Delta V$?

Svaret er at det ved friksjon omdannes til varme. Denne varmen vil, avhengig av hvordan prosessen foregår, tilføres systemet (som økning i indre energi) og/eller omgivelsene (som varme Q).

Reversibelt arbeid for ideell gass.

For en ideell gass blir det reversible volumendringsarbeidet

$$W_{\Delta V}^{\text{rev}} = - \int_{V_0}^{V_f} p dV = - \int_{V_0}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \quad (A.24)$$

Men arbeid er ikke en tilstandsfunksjon, så for å beregne integralet må vi spesifisere prosessen ("veien") i mer detalj. For det enkle tilfellet med **konstant temperatur** T_0 (isoterm prosess) får vi

$$W_{\Delta V}^{\text{rev}} = -nRT_0 \int_{V_0}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT_0 \ln \frac{V_0}{V_f} = nRT_0 \ln \frac{p_f}{p_0} \quad (\text{A.25})$$

hvor $V_0/V_f = p_f/p_0$ siden $pV = \text{konstant}$ for en isoterm prosess.

A.8 Indre energi

At indre energi er en tilstandsfunksjon er helt fundamentalt.

Indre energi. Det finnes en tilstandsfunksjon som vi kaller indre energi U som er entydig bestemt av systemets tilstand. For en ideell gass med konstant sammensetning er U kun en funksjon av temperaturen T . I et *lukket system* er endringen i U lik summen av tilført varme og arbeid,

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{A.26})$$

Den siste ligningen er den differensielle formen av termodynamikkens 1. lov $\Delta U = Q + W$, og hvis du kikker nøye etter ser du at vi bruker "vanlig" differensial for U (dU) og en "krøll" differensial for Q og W (δQ og δW). Dette er en standard måte å vise at U er en tilstandsfunksjon, mens Q og W ikke er tilstandsfunksjoner.

Merk at ovenstående utsagn om at indre energi er en tilstandsfunksjon ikke er bevist, dvs. det må betraktes som et *postulat*⁸. Men utsagnet virker rimelig og til nå er det ingen som har funnet noen tilfeller hvor det ikke holder.

Konstant volum. For å få en fysisk forståelse av hva indre energi er, la oss betrakte et lukket system med konstant volum der det ikke tilføres noe arbeid slik at $W = 0$. Energibalansen (termodynamikkens 1. lov) gir at

$$\Delta U = Q \quad (\text{lukket system med konstant volum}) \quad (\text{A.27})$$

dvs. for et lukket system med konstant volum er endringen i indre energi lik tilført varme (se Figur A.8a). Dette gir en praktisk måte for å måle sammenhengen mellom indre energi og temperatur: Vi måler temperaturen som funksjon av tilført varme i en beholder med konstant volum (*bombekalometri*).

A.9 Entalpi

Entalpi er en avledet men likevel meget hensiktsmessig størrelse. Definisjonen av entalpi er

$$H = U + pV \quad [\text{J}] \quad (\text{A.28})$$

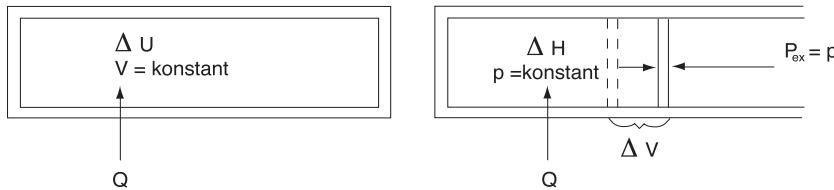
hvor p er systemets trykk [N/m^2] og V er systemets volum [m^3] (La oss sjekke om ledet pV virkelig har enheten [J]: p [N/m^2] · V [m^3] gir enheten [Nm] som er det samme som [J]).

Entalpi er også en tilstandsfunksjon siden U, p og V alle er tilstandsfunksjoner.

Den tilhørende molare ($n = 1$ mol) entalpien er

$$H_m = U_m + pV_m \quad [\text{J}/\text{mol}] \quad (\text{A.29})$$

⁸ Et postulat eller aksiom er en sannhet som ikke bevises; det er kanskje en liten forskjell ved at et aksiom er noe som regnes som opplagt mens et postulat ikke nødvendigvis er opplagt.



$$\Delta U = Q$$

$$\Delta H = Q$$

Figur A.8: Tilført varme til et lukket system er lik (a) endring i indre energi når volumet er konstant, (b) endring i entalpi når trykket er konstant

hvor V_m er molvolumet [m^3/mol]. For en *ideell gass* er $pV_m = RT$ og vi har at

$$H_m = U_m + RT \quad \text{J/mol} \quad (\text{A.30})$$

Siden indre energi kun er en funksjon av temperatur for ideell gass, har vi da at entalpi kun er en funksjon av temperatur for ideell gass (ved konstant sammensetning).

For de fleste faste stoffer og væsker er $H_m \approx U_m$ fordi molvolumet V_m er lite i slike "kondenserte" faser. For eksempel er for vann tettheten $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ og molvekten er $M = 18 \text{ g/mol}$ slik at molvolumet er $V_m = M/\rho = 18 \cdot 10^{-3}/1000 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ som er mer enn en faktor 1000 mindre enn et typisk molvolum for en gass (f.eks. er molvolumet for ideell gass ved 298 K og 1 bar lik $24.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$).

Konstant trykk. For å få en fysisk forståelse av hva entalpi er, la oss betrakte et lukket system med konstant trykk. Systemets volum vil variere som funksjon av temperaturen, og vi betrakter her tilfellet reversibelt trykk-volum arbeid (dvs. $p_{\text{ex}} = p = \text{konstant}$). Vi får da at $W_{\Delta V}^{\text{rev}} = - \int_{V_0}^{V_f} pdV = -p(V_f - V_0) = -p\Delta V$ og energibalansen blir

$$\Delta U = Q^{\text{rev}} - p\Delta V$$

Men fra definisjonen av entalpi gjelder ved konstant trykk

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Energibalansen kan derfor i dette tilfellet skrives

$$\Delta H = Q^{\text{rev}} \quad (\text{lukket system med konstant trykk}) \quad (\text{A.31})$$

der superskript rev angir at pV -arbeidet er reversibelt. Vi konkluderer derfor med at for et lukket system med konstant trykk og reversibelt trykk-volum arbeid er endringen i systemets entalpi lik tilført varme (se Figur A.8b).

Kommentar. En uheldig følge av (A.31) er at mange tror at bruken av entalpi er begrenset til prosesser med konstant trykk. Men dette er helt feil når vi betrakter åpne systemer med inn- og utstrømmer. Her representerer entalpien summen av strømmens indre energi og medfølgende strømningsarbeid, og trykket kan gjerne variere (se side 91).

Øving A.4 Betrakt en prosess der vi varmer opp en ideell gass med varmekapasitet $C_{p,m} = 30 \text{ J/mol K}$ fra 20°C til 80°C samtidig som trykket øker fra 6 bar til 8 bar. Foreslå (a) en lukket prosess, og (b) en åpen (kontinuerlig) prosess som tar systemet mellom de to tilstandene (merk at det kan være mange mulige prosesser). (c) Hva er forskjellen i entalpiendringen, arbeidet og tilført varme [J/mol] for de to prosessene? (Entalpi er en tilstandsfunksjon, så entalpiendringen er den samme i begge tilfeller, men arbeid og varme vil være ulikt).

A.10 Varmekapasitet

Varmekapasiteten C_p [J/K] for et lukket system der det ikke skjer faseovergang eller reaksjon er lik varmemengden (Q) som må tilføres for å øke systemets temperatur med 1 K ved *konstant trykk*. Den tilhørende ekspansjonen antas å foregå reversibelt, slik at samme varmemengde vil frigjøres når temperaturen senkes 1 K. Tilsvarende er varmekapasiteten C_V [J/K] lik varmemengden (Q) som må tilføres for å øke et lukket systems temperatur med 1 K ved *konstant volum*. De matematiske definisjonene er

$$C_p \triangleq \left(\frac{\partial Q^{\text{rev}}}{\partial T} \right)_p ; \quad C_V \triangleq \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad [\text{J/K}] \quad (\text{lukket system}) \quad (\text{A.32})$$

hvor oppvarmingen skjer i et lukket system og det ikke er noe akselarbeid ($W_s = 0$). Men som vist i (A.31) har vi ved konstant trykk at den tilførte varmen er lik endringen i entalpi, $dQ^{\text{rev}} = dH$; og ved konstant volum har vi fra (A.27) at den tilførte varmen er lik endringen i indre energi, $dQ = dU$. Dette leder til følgende ekvivalente definisjoner av varmekapasitetene (og det er disse som er mest nyttige for oss):

$$C_p \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p ; \quad C_V \triangleq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [\text{J/K}] \quad (\text{A.33})$$

som igjen leder til at C_p og C_V er tilstandsfunksjoner siden H og U er tilstandsfunksjoner. For faste stoffer og væsker er V_m vanligvis liten og man kan man sette $C_p \approx C_V$.

Ideell gass. For ideell gass kan det vises at indre energi U kun er en funksjon av temperaturen (dvs. uavhengig av volum og trykk ved konstant temperatur), dvs. vi kan skrive $dU = C_V dT$. Videre er $dH = dU + d(pV)$ hvor for ideell gass $pV = nRT$. Betrakt 1 mol ideell gass. Da gjelder

$$dH = d(U + pV) = dU + RdT = C_{V,m} dT + RdT = \underbrace{(C_{V,m} + R)}_{C_{p,m}} dT$$

som sier at for ideelle gasser er: (1) H kun en funksjon av temperaturen, og (2) differansen mellom $C_{p,m}$ og $C_{V,m}$ (ved en gitt temperatur) lik gasskonstanten R .

A.11 Adiabatisk reversibel ekspansjon av ideell gass

Vi betrakter som vist i Figur A.9 en adiabatisk ($Q = 0$) reversibel ekspansjon av en ideell gass i et lukket system fra et starttrykk p_0 til et slutttrykk p_f . Vi antar at varmekapasiteten C_p er konstant, dvs. at forholdet

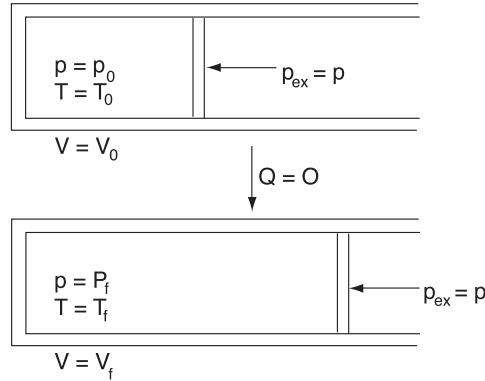
$$\gamma \triangleq \frac{C_p}{C_V} \quad (\text{A.34})$$

er konstant. Vi har da følgende sammenheng mellom p og V ,

$$pV^\gamma = \text{konstant} \quad (\text{A.35})$$

eller ekvivalent følgende sammenheng mellom p og T ,

$$\boxed{\frac{T_f}{T_0} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{R}{C_p}}} \quad (\text{A.36})$$

**Figur A.9:** Adiabatisk reversibel ekspansjon

der C_p [J/K mol] er den molare varmekapasiteten. I tillegg gjelder naturligvis ideell gasslov, dvs. $\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_f V_f}{T_f} = nR$.

Bevis. Termodynamikkens 1. lov (A.19) for et lukket system gir for en adiabatisk prosess ($Q = 0$) med reversibelt pV -arbeid

$$\Delta U = W^{\text{rev}} = - \int_{V_0}^{V_f} pdV$$

dvs. for en liten endring i volumet gjelder

$$dU = -pdV \quad (\text{A.37})$$

La oss her se på 1 mol gass ($n = 1$ mol). For en ideell gass er $p = RT/V$ og U er kun en funksjon av temperaturen, dvs. $dU = C_V dT$. (A.37) gir da

$$C_V dT = -\frac{RT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

Dersom C_V antas uavhengig av temperaturen fås ved integrasjon fra tilstand 0 til f

$$\ln \frac{T_f}{T_0} = -\frac{R}{C_V} \ln \frac{V_f}{V_0} \Rightarrow \frac{T_f}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_f} \right)^{R/C_V}$$

Her er for ideell gass

$$\frac{V_0}{V_f} = \frac{T_0}{T_f} \frac{p_f}{p_0}$$

og vi får

$$\frac{T_f}{T_0} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{R/C_V}{1+R/C_V}} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{R}{C_V+R}} = \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{R}{C_p}}$$

Merk her at

$$\frac{R}{C_p} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

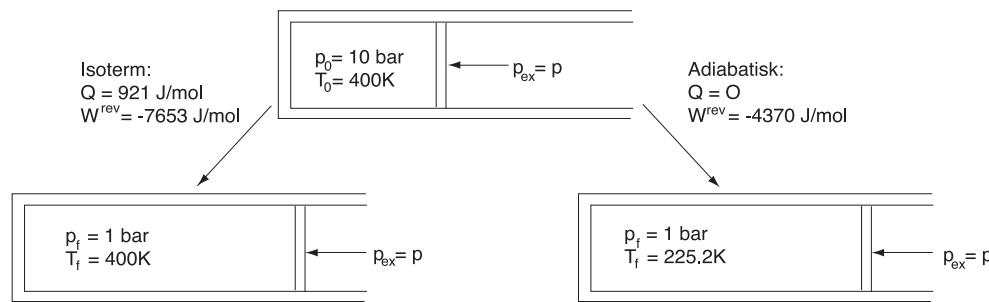
og vi har utledet (A.36) og derved også (A.35). \square

- **Viktig kommentar.** Vi har over utledet sammenhenger mellom p, V og T for en adiabatisk reversibel prosess i et **lukket system**. Men for denne prosessen har vi at $Q^{\text{rev}} = 0$, og fra definisjonen i (B.2) har vi da at $\Delta S = Q^{\text{rev}}/T = 0$, dvs. **entropien er konstant**. Siden entropi er en tilstandsfunksjon (noe som ikke er opplagt, men det kan vises) betyr dette at sammenhengene over, f.eks. (A.36) og (A.35), gjelder for **enhver isentropisk prosess** (inklusive adiabatiske, reversible prosesser som foregår i **åpne systemer**).

La oss til slutt beregne pV -arbeidet W^{rev} for denne prosessen i et *lukket system*.. Fra energibalansen for et lukket system med $Q = 0$ har vi at $W = \Delta U$, og vi får med C_V konstant at

$$W^{\text{rev}} = \Delta U = C_V(T_f - T_0) = C_V T_0 \left(\left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{R/C_p} - 1 \right) \quad (\text{A.38})$$

Eksempel A.9 Ekspansjon i lukket system. Vi har $n = 1$ mol ideell gass ved $T_0 = 400$ K og $p_0 = 10$ bar som skal ekspanderes reversibelt til $p_f = 1$ bar i et lukket system. Beregn utført arbeid og tilførte varme for (a) en isoterm prosess og (b) en adiabatisk prosess (se Figur A.10). Data: $C_{V,m} = 25$ J/mol K kan antas konstant.



Figur A.10: Reversibel ekspansjon i lukket system: (a) Isoterm. (b) Adiabatisk

(a) Ved den reversible **isoterm** prosessen er $T_f = T_0 = 400$ K. Fra (A.25) er det utførte arbeidet

$$(-W^{\text{rev}}) = -RT_0 \ln \frac{p_f}{p_0} = 8.31 \cdot 400 \cdot \ln 10 = 7653 \text{ J/mol}$$

Ved en isoterm prosess er for en ideell gass $\Delta U = 0$ og den tilførte varmen er fra 1. lov lik det utførte arbeidet, dvs.

$$Q = (-W) = 7653 \text{ J/mol}$$

(b) Ved den reversible **adiabatiske** prosessen er $Q = 0$ og slutt-temperaturen fra (A.36) lik

$$T_f = T_0 \left(\frac{p_f}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 400 \cdot \left(\frac{1}{10} \right)^{0.249} = 225.2 \text{ K}$$

Arbeidet som tas ut under ekspansjonen er fra (A.38) lik

$$(-W^{\text{rev}}) = C_V T_0 \left(1 - \frac{T_f}{T_0} \right) = 25 \cdot 400 \left(1 - \frac{225.2}{400} \right) = 4370 \text{ J/mol}$$

Det utførte arbeidet er her vesentlig mindre fordi gassen er kaldere og derved ekspanderes til et mindre sluttvolum.

Vi konkluderer derfor med at det er *gunstig med tilførsel av varme* (isoterm prosess) ved ekspansjonsprosesser der vi ønsker å ta ut mest mulig arbeid. Omvendt er det *gunstig med kjøling ved kompresjon* for å redusere det tilførte kompresjonsarbeidet (NB. Dette gjelder også for kontinuerlige prosesser).

Eksempel A.10 Høydens temperaturvariasjon. I eksempel A.2 (side 288) utledet vi barometerformelen for lufttrykkets avhengighet av høyden over havet. Bruk denne til å beregne temperaturendringen når vi har en "labil" luftmasse der luftlagene stadig bytter plass.

Dette skjer ved en reversibel adiabatisk ekspansjon slik at sammenhengen mellom trykk og temperatur følger (A.36). Hvor mye synker temperaturen pr. 100 m?

Løsning. Barometerformelen er

$$\frac{p}{p_0} = \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0}h\right)$$

Denne ble utledet under antagelsen om konstant temperatur T_0 , og det virker litt rart at vi nå skal bruke den til å beregne temperaturvariasjonen, men det vil holde dersom høydeforskjellen (og derved trykk- og temperaturendringen) er tilstrekkelig liten. Fra (A.36) har vi for en reversibel adiabatisk ekspansjon

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

som innsatt gir

$$\frac{T}{T_0} = \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0}h\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0}\frac{\gamma-1}{\gamma}h\right)$$

Med $h = 100$ m og $T_0 = 273.0$ K får vi

$$T = T_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0}\frac{\gamma-1}{\gamma}h\right) = 273 \cdot \exp\left(-\frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 9.81}{8.31 \cdot 273} \frac{1.4-1}{1.4} 100\right) = 272.0 K$$

dvs. temperaturfallet for en labil luftmasse er ca. 1.0 K pr. 100 m.

Kommentar: Dette er den største temperaturvariasjonen vi kan forvente. Hvis temperaturfallet overstiger denne verdien vil luftens tetthet øke med høyden og vi får en ustabil situasjon med inversjon der den kalde luften i høyden bytter plass med den varme luften lenger ned. Vanligvis er temperaturvariasjonen mindre, typisk ca. 0.6 K pr. 100 m, og vi har en stabil situasjon der luftlagene ligger i ro.

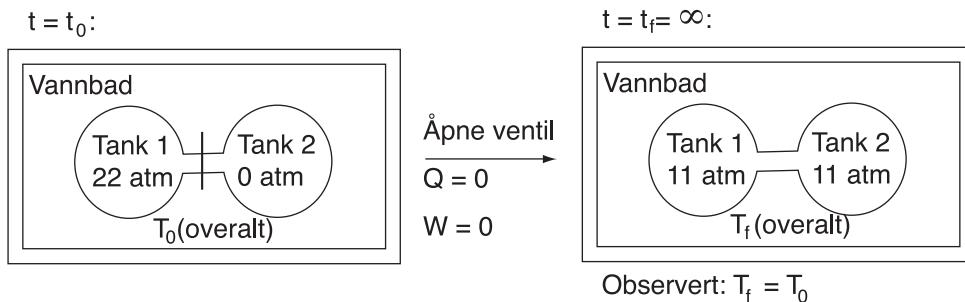
A.12 Trykkuavhengighet av entalpi for ideell gass: Joules eksperiment

Ideell gass. For en ideell gass med konstant sammensetning er som nevnt indre energi og entalpi kun en funksjon av temperaturen, dvs. uavhengig av trykket. Vi skal nå beskrive et forsøk som historisk ble brukt for å bevise dette. Eksemplet er mest tenkt som en tankevekker for de som er litt ekstra interesserte.

Eksempel A.11 Joules eksperiment. Joule plasserte to metallbeholderer i et vannbad som vist i Figur A.11. Den ene beholderen (tank 1) var fylt med gass (luft) ved $p_0 = 22$ atm mens den andre (tank 2) var tom (vakuum; evakuert). Før forsøket startet var temperaturen lik T_0 overalt (i vannbadet og i beholderne). Han åpnet så en ventil og lot luften fylle også den andre beholderen slik at trykket ble likt i de to beholderne. Han observerte ingen temperaturendring i vannbadet etter forsøket.

Dersom forsøket ble nøyaktig utført kan vi konkludere at indre energi er uavhengig av trykket i det aktuelle trykk- og temperaturområdet: Vi betrakter de to beholderne som systemet og vannbadet som omgivelsene. Det er da opplagt at $W = 0$ siden systemets volum (totalvolumet av beholderene) er konstant, og Joules observasjon om at temperaturen var uendret i badet betyr at $Q = 0$. Fra energibalansen $U_f - U_0 = Q + W$ finner vi da at gassens indre energi er uendret

$$U_f = U_0$$



Figur A.11: Joules eksperiment

og siden temperaturen på tross av trykkendringer var uendret ($T_f = T_0$) konkluderer vi med at U for gassen er en funksjon kun av temperaturen.

Vi skal også merke oss at selv om energien er konstant i dette forsøket så har det skjedd en "degradering" av energien i og med at energien som opprinnelig var "konsentrert" i tank 1 (med høyt trykk) er blitt fordelt til begge tankene (med lavere trykk). En slik degradering (økning av entropien) skjer ved alle naturlige (spontane) prosesser.

Dette viser at indre energi er uavhengig av trykket for en ideell gass (strengt tatt gjelder antagelsen om ideell gass kun ved lave trykk, men Joules målinger var for unøyaktige til å oppfange den lille temperaturendringen han reelt skulle ha observert). Det samme gjelder for entalpi siden $H = U + pV = U + nRT$ for ideell gass; så hvis U er uavhengig av p så er H uavhengig av p .

Eksempel A.12 Joules eksperiment (fortsettes): Hva skjer før temperaturlikevekt innstilles? Vi tar her med en liten godbit for de som litt mer spesielt interesserte. Analysen over ser på hva som skjer når tiden t_f går mot uendelig slik at temperaturlikevekt er innstilt. Men før denne er innstilt vil det skje midlertidige temperaturendringer: Når ventilen åpnes vil temperaturen T_1 i tank 1 begynne å falle pga. arbeidet som gassen i tank 1 utfører på tank 2. Mer spesifikt er T_1 gitt som en funksjon av trykket p_1 ved ligningen $T_1/T_0 = (p_1/p_0)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$; se (A.36) og eksempel C.1 på side 349 (senere vil temperaturen stige igjen til T_0 pga. varmeoverføring gjennom veggene). På den annen side vil temperaturen i tank 2 umiddelbart etter åpningen av ventilen stige til γT_0 , se (4.22), men den vil så synke fordi temperaturen i tank 1 synker (og den vil senere synke ytterligere til T_0 pga. varmeoverføringen gjennom veggene). Når tiden går mot uendelig vil som vist over alle temperaturene gå tilbake til den opprinnelige temperaturen T_0 . Men det skjer også midlertidige endringer som også vil kunne gi midlertidige endringer i vannbadtemperaturen (avhengig av hvor god varmeoverføringen fra de to tankene er).

Talleksempel. La oss se på et konkret tilfelle der vi antar at varmeoverføringen gjennom veggene er meget langsom (f.eks. fordi tankene er isolerte). Vi antar at de to tankene er like store, at $T_0 = 300$ K, og at $\gamma = 1.4$. Ved slutten av første del av forsøket (som her refererer seg til tiden før varmeoverføringen til vannbadet har noen effekt) har vi mekanisk likevekt, dvs. $p_1 = p_2$. Men hva er trykket? Energibalansen $U_f - U_0 = 0$ med konstant C_V gir

$$n_1 C_V (T_1 - T_0) + n_2 C_V (T_2 - T_0) = 0 \Rightarrow n_1 T_1 + n_2 T_2 = n_0 T_0$$

Ideell gasslov gir da $p_1 V_1 + p_2 V_2 = p_0 V_0$ og med $V_1 = V_2 = V_0$ kan vi utlede at $p_1 = p_2 = p_0/2 = 11$ atm (som forventet). Temperaturen i tank 1 har da falt fra $T_0 = 300$ K til $T_1 = (11/22)^{0.4/1.4} T_0 = 0.820 T_0 = 246.1$ K. Temperaturen i tank 2 begynner som

nevnt på $\gamma T_0 = 420 \text{ K}$, men den faller så pga. temperaturfallet i tank 1. Fra massebalansen og ideell gasslov har vi ved ethvert tidspunkt at

$$n_1 + n_2 = n_0 \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_0}{T_0}$$

Ved slutten av første del av forsøket er $p_1 = p_2 = p_0/2$ som gir sammenhengen

$$\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} = \frac{2}{T_0}$$

og med $T_0 = 300 \text{ K}$ og $T_1 = 246.1 \text{ K}$ finner vi at $T_2 = 384.1 \text{ K}$ ved slutten av første del av forsøket. Merk også at $n_1/n_2 = T_2/T_1 = 1.56 \neq 1$ på dette tidspunktet, som altså er før varmeoverføringen til vannbadet har begynt. (Etter hvert vil varmeoverføringen bidra til at vi får temperaturlikevekt med 300 K overalt. Dette vil ledsages av at enda mer masse går over til tank 2 slik at vi til slutt har $n_1/n_2 = 1$.)

A.13 Beregning av entalpi

Vi ser her på entalpiens avhengighet av temperatur, trykk, og sammensetning $H(T, p, n_i)$. Vi begynner med avhengigheten av sammensetning.

A.13.1 Sammensetningsavhengighet

For **ideelle blandinger** (både for væske og gass) kan entalpien av blandingen regnes lik summen av bidragene fra komponentene, dvs. ved gitt T og p :

$$H = nH_m = \sum_i n_i H_{m,i}^* = n \sum_i x_i H_{m,i}^* \quad [\text{J}] \quad (\text{A.39})$$

Her er H_m [J/mol] er den molare entalpien, $n = \sum_i n_i$ er totalt antall mol, $H_{m,i}^*$ [J/mol] er entalpien for ren komponent i ved tilsvarende betingelser (trykk og temperatur), n_i [mol] er mengden av komponent i i blandingen, og $x_i = n_i/n$ er molfraksjonen [mol i /mol]. Tilsvarende gjelder om man regner alt på vektbasis.

For ikke-ideelle blandinger må man ta med bidrag fra blandingsvarme (se side 315).

A.13.2 Temperaturavhengighet

For **ideelle gasser** er entalpien en funksjon av temperaturen, $dH = C_p dT$, dvs. entalpien er uavhengig av trykket, og dette gjelder også tilnærmet for **faste stoffer og væsker**. Hvis vi kjenner entalpien ved tilstanden 1, er da entalpien ved tilstanden 2 lik

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (\text{A.40})$$

Polynomform. For mer nøyaktige numeriske beregninger brukes ofte empiriske korrelasjoner for $C_p(T)$ som funksjon av temperaturen, f.eks. på polynomform

$$C_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad [\text{J/mol K}] \quad (\text{A.41})$$

Integrasjon gir

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT =$$

$$A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{D}{4}(T_2^4 - T_1^4) \quad (\text{A.42})$$

Midlere varmekapasitet. Det kan være hensiktsmessig å definere en midlere \bar{C}_p over et visst temperaturintervall, f.eks. fra T_1 til T_2 ,

$$\bar{C}_p \triangleq \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT}{T_2 - T_1} \quad (\text{A.43})$$

og vi har at

$$H(T_2) = H(T_1) + \bar{C}_p(T_2 - T_1) \quad (\text{A.44})$$

Konstant varmekapasitet. For tilfellet der C_p kan antas uavhengig av temperatur har vi $\bar{C}_p = C_p$, og

$$H(T_2) = H(T_1) + C_p(T_2 - T_1) \quad (\text{A.45})$$

Lineær varmekapasitet. For tilfellet der varmekapasiteten kan tilnærmes med en lineær temperaturfunksjon, dvs. $C_p(T) = A + BT$, er den midlere varmekapasiteten lik den aritmetiske middelverdien,

$$\bar{C}_P = \frac{C_p(T_1) + C_p(T_2)}{2} \quad (\text{A.46})$$

Bevis: $C_p(T) = A + BT$ innsatt i (A.40) gir $H(T_2) - H(T_1) = A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2)$. Men her er $(T_2^2 - T_1^2) = (T_2 - T_1)(T_2 + T_1)$ og vi får $H(T_2) - H(T_1) = \frac{(A+BT_1)+(A+BT_2)}{2}(T_2 - T_1) = \frac{C_p(T_1)+C_p(T_2)}{2}(T_2 - T_1)$. \square

Eksempel A.13 Oppvarming av en gass-strøm. $m = 2 \text{ kg/s}$ av en ideell gass skal varmes opp fra $T_{\text{inn}} = 290 \text{ K}$ til $T_{\text{ut}} = 620 \text{ K}$. Spesifikk varmekapasitet er

$$c_p(T) = 862 + 0.43T \quad [\text{J/kg K}]$$

der temperaturen T er i K. Hvor mye varme (entalpi) må tilføres og hva er midlere varmekapasitet?

Energiforbalansen for en stasjonær kontinuerlig prosess gir at tilført varmemengde er

$$Q = H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = m \int_{T_{\text{inn}}}^{T_{\text{ut}}} c_p(T) dT = m\bar{c}_p(T_{\text{ut}} - T_{\text{inn}})$$

Siden varmekapasiteten er lineær i temperatur kan vi bruke middelverdien

$$\bar{c}_p = 862 + 0.43 \frac{290 + 620}{2} = 1058 \text{ J/K kg}$$

og vi får

$$Q = 2\text{kg/s} \cdot 1058 \text{ J/K kg} \cdot (620 \text{ K} - 290 \text{ K}) = 698 \text{ kJ/s}$$

Blandinger. Merk at C_p (og A , B , C , D) gitt over gjelder for hele blandingen. For en ideell blanding gjelder (her på molbasis) er

$$C_p = \sum_i x_i C_{p,i}^* \quad [\text{J/mol K}] \quad (\text{A.47})$$

der x_i er molfraksjonen og $C_{p,i}^*$ [J/mol K] er varmekapasiteten for ren komponent i . Data for rene komponenter, f.eks. på formen

$$C_{p,i}^*(T) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad [\text{J/mol K}]$$

finnes i litteraturen (en god kilde er B.D. Poling, J.M. Prausnitz & J.O. O'Connel, *The properties of gases and liquid*, 5th Ed., McGraw-Hill, 2001). I stedet for å beregne $C_{p,i}^*(T)$ for

hver komponent og så midle med (A.47), er det ofte mer hensiktsmessig å midle koeffisientene først

$$A = \sum_i x_i A_i, \quad B = \sum_i x_i B_i, \quad C = \sum_i x_i C_i, \quad D = \sum_i x_i D_i \quad (\text{A.48})$$

og så beregne $C_p(T)$ for blandingen med (A.41).

Tilsvarende kan man enkelt bestemme C_p for en blanding av flere strømmer som middelet av C_p for enkelt-strømmene, dvs. man kan bruke ligningene over, men la i representer strøm-nummer (i stedet for komponent). Dette følger trivelt ved å evaluere strømmene som summen av sine komponenter.

A.13.3 Trykkhengighet

Ideell gass. For ideell gass er entalpien uavhengig av trykket, se side 310, og vi har

$$H'(T_1) = H'(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} C'_{p,m}(T) dT$$

der C'_p angir ideell gass varmekapasitet som er uavhengig av trykket.

For **reelle gasser** (og til en viss grad også for væsker og faste stoffer) er entalpien en funksjon av trykket. For gasser tar man nesten alltid utgangspunkt i ideell gass som referansestilstand (denne er angitt med ' i det følgende). Siden alle reelle gasser kan beskrives som ideell gass når $p \rightarrow 0$ får vi

$$H(T_1, p_1) = H'(T_1) + \underbrace{\int_0^{p_1} \mu_T(T_1, p) dp}_{=0 \text{ for ideell gass}} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \quad (\text{A.49})$$

der

$$\mu_T \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad [\text{J/mol bar}] \quad (\text{A.50})$$

kalles den isoterme Joule-Thompson-koeffisienten. Fra termodynamiske identiteter kan det vises at⁹

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{A.51})$$

der $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ kan bestemmes fra en tilstandsligning, f.eks. SRK-ligningen. For ideelle gasser er det da lett å vise at $\mu_T = 0$, og μ_T er også liten for de fleste væsker og faste stoffer fordi volumet er relativt mindre for kondenserte faser. Det kan også vises at¹⁰

$$\mu_T = -C_{p,m}\mu \quad [\text{J/mol bar}]$$

hvor $\mu = (\partial T / \partial p)_H$ [K/bar] er **Joule-Thompson koeffisienten**.

⁹ Fra det eksakte differensialet for entalpi, $dH = TdS + Vdp$, se (B.74), utledes $(\partial H / \partial p)_T = V + T(\partial S / \partial p)_T$ der fra Maxwell-relasjonen $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$.

¹⁰ Skriv det totale differensial for entalpi som

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Sett $dH = 0$ og vi finner for 1 mol

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -\mu_T / C_{p,m}$$

I praksis bruker man ikke μ_T til å beregne trykkavhengigheten av entalpien. Ved håndberegninger for rene komponenter brukes i stedet termodynamiske diagrammer (som vist for metan, ammoniakk og vann i vedlegg) til å avlese $H(T, p)$. For andre tilfeller beregnes som nevnt integralet av μ_T i (A.49) numerisk fra en tilstandsligning.

A.14 Termokjemi

Termokjemi er evaluering av entalpiendringen for standard delprosesser som fordampning, blanding og reaksjon. Det er meget viktig å merke seg at entalpi er en tilstandsvariabel slik at entalpiendringen kan evalueres ved å betrakte en tenkt prosess mellom de gitte tilstander og legge sammen entalpibidragene for de ulike delprosessene. Typiske delprosesser kan være:

1. **Endring i temperatur ved konstant trykk (samme fase)**, $\Delta_T H = H(T_2, p_0) - H(T_1, p_0) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$
2. **Endring i trykk ved konstant temperatur (samme fase)**, $\Delta_p H = H(T_0, p_2) - H(T_0, p_1)$ ($= 0$ for ideell gass)
3. **Endring i fase (transition) ved konstant temperatur**, $\Delta_{trs} H$, f.eks.

$$\Delta_{vap} H \text{ for } l \rightarrow g$$

$$\Delta_{fus} H \text{ for } s \rightarrow l$$

$$\Delta_{sub} H \text{ for } s \rightarrow g$$

Merk her at siden entalpi er en tilstandsfunksjon er

$$\Delta_{sub} H = \Delta_{vap} H + \Delta_{fus} H$$

4. **Blanding av to eller flere stoffer ved konstant temperatur og trykk**, $\Delta_{mix} H$ ($= 0$ for ideell gass)
5. **Kjemisk reaksjon ved konstant temperatur og trykk**, $\Delta_r H$

Den totale entalpiendringen er som sagt summen av delprosessene siden entalpi er en tilstandsfunksjon. Generelt kan man gå mange veier mellom to tilstander men entalpiendringen er alltid den samme. Den såkalte Hess' lov (side 318), er et spesialtilfelle av at entalpi er en tilstandsfunksjon anvendt på kjemiske reaksjoner.

A.14.1 Fordampningsvarme

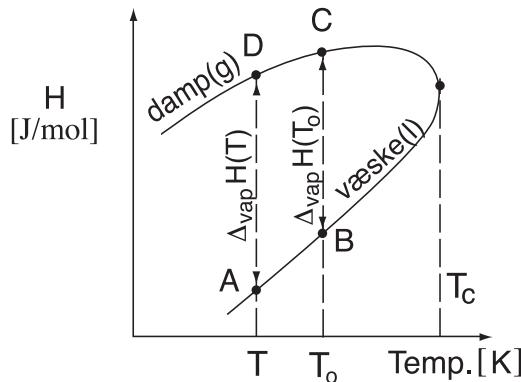
Fordampningsvarmen $\Delta_{vap} H(T)$ er entalpien som trenges for å overføre masse fra væske til gass ved en gitt temperatur T .

$$\Delta_{vap} H(T) = H(g, T) - H(l, T) \quad (\text{A.52})$$

Trykket er lik metningstrykket. Fordampningsvarmen er en funksjon av temperaturen og avtar mot 0 når vi nærmer oss det kritiske punkt. Vi skal illustrere dette ved å se på et eksempel. Vær sikker på at du forstår dette!

Eksempel A.14 Fordampningsvarme Beregn fordampningsentalpien ved temperaturen T når fordampningsvarmen ved temperaturen T_0 er kjent og det antas konstante varmekapasiteter for gass og væske.

Løsning. Vi ønsker å beregne varmen for å ta væske ved temperaturen T til gass ved temperaturen T (fra A til D på Figur A.12). Entalpi er en tilstandsfunksjon og vi kan derfor finne denne som summen av følgende tre delprosesser ("metode 2"):



Figur A.12: Fordampningsvarmen er en funksjon av temperaturen

1. A til B: Varme opp væsken fra T til T_0 . $\Delta_1 H = C_p(l)(T_0 - T)$ [J/mol] eller [J/kg].
2. B til C: Fordampe væsken ved T_0 . $\Delta_2 H = \Delta_{vap} H(T_0)$ [J/mol] eller [J/kg]
3. C til D: Kjøle gassen fra T_0 til T . $\Delta_3 H = C_p(g)(T - T_0)$ [J/mol] eller [J/kg]

Dvs. fordampningsvarmen ved temperaturen T er

$$\Delta_{vap} H(T) = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H = \Delta_{vap} H(T_0) + (C_p(l) - C_p(g))(T_0 - T)$$

Merk at $C_p(l) > C_p(g)$ slik at fordampningsvarmen avtar med økende temperatur. Merk at vi har neglisjert trykkets innflytelse for delprosessene 1 og 3. Dette er i orden når vi ikke er for nær det kritiske punkt (i det kritiske punkt er det ikke lenger noen forskjell på gass og væske og fordampningsvarmen er 0).

Øving A.5 Fordampningsvarme for vann. Gitt for vann: $C_p(l) = 75.4 \text{ J/mol K}$ og $C_p(g) = 33.6 \text{ J/mol K}$ og ved 100°C og 1 atm er $\Delta_{vap} H = 40.6 \text{ kJ/mol}$. (a) Bruk resultatet fra eksempel A.14 til å beregne fordampningsentalpien for vann ved 25°C under antagelse av konstante varmekapasiteter.

(b) Den kritiske temperaturen for vann er 647.3 K . Sammenlign dette med verdien av T som gir $\Delta_{vap} H(T) = 0$ i det forenklede uttrykket der vi har antatt konstante varmekapasiteter

Svar. (a) 43.7 kJ/mol som stemmer bra med den korrekte verdien på 44.0 kJ/mol . (b) 1344 K (så det er åpenbart at antagelsen om konstante varmekapasiteter og neglisjering av trykkeffekter stemmer dårlig når det kritiske punkt).

For blandinger er ikke begrepet fordampningsvarme veldefinert og bør unngås. Dette har sammenheng med at for blandinger er sammensetningen av væskefasen ulik sammensetningen av dampfasen.

A.14.2 Blandingsvarme

La oss betrakte blanding av to eller flere føde(inn)strømmer med samme temperatur T . Entalpien er konstant ved blandeprosessen, men blandingens temperatur T_{mix} vil generelt være ulik T . Blandingsvarmen $\Delta_{mix} H$ (løsningsvarmen, blandingsentalpien) er definert som varmen om må tilføres for å holde konstant temperatur T . Vanligvis oppgis blandingsvarmen pr. mol og i forhold til de rene komponenter, dvs. vi definerer blandingsvarmen som (ved

gitt temperatur T og gitt trykk p)

$$\Delta_{\text{mix}}H(T) = H_m(T) - \sum_i x_i H_{m,i}^*(T) \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{A.53})$$

der H_m [J/mol] er den molare entalpien av blandingen, $H_{m,i}^*$ [J/mol] er den molare entalpien av ren komponent i , og x_i er molfraksjonen av komponent i i blandingen.

Eksempel A.15 Salpetersyre. Beregn blandingsvarmen [kJ/kg løsning] når 40 vekt% salpetersyre lages fra de rene komponenter (HNO_3 og H_2O). Data: se side 373.

Løsning. Vi blander 0.4 kg HNO_3 med 0.6 kg vann for å lage 1 kg 40% salpetersyre. Med molvekter 63 g/mol og 18 g/mol tilsvarer dette $400/63 = 6.35$ mol HNO_3 og $600/18 = 33.33$ mol H_2O . Antall mol H_2O pr. mol HNO_3 (ufortynnet syre) er da $n = 33.33/6.35 = 5.25$. Fra formelen på side 373 har vi da at blandingsvarmen er $\frac{(-37.5) \cdot 5.25}{5.25 + 1.74} = -28.2 \text{ kJ/mol HNO}_3$, dvs.

$$\Delta_{\text{mix}}H = -28.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol HNO}_3} \cdot 6.35 \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{kg løsning}} = -179 \frac{\text{kJ}}{\text{kg løsning}}$$

A.14.3 Reaksjonsvarme

Vi lar en (inn)strøm med temperatur T reagere fullstendig ved konstant trykk p . Reaksjonsvarmen (reaksjonsentalpien) $\Delta_rH(T, p)$ er definert som varmen som må tilføres for å holde konstant reaksjonstemperatur T , når reaktanter og produkter antas å være i sin standard form. For en endoterm reaksjon er reaksjonsvarmen positiv, dvs. vi må tilføre varme for å holde temperaturen konstant. For en eksoterm reaksjon er reaksjonsvarmen negativ, dvs. vi må fjerne varme (kjøle) for å holde temperaturen konstant.

Reaksjonsvarmen oppgis vanligvis pr. mol reagert ifølge den gitte reaksjonsligning $0 = \sum_i \nu_i A_i$ der ν_i er støkiometrisk koeffisient. Dvs. vi definerer standard reaksjonsvarme som (ved gitt temperatur T og trykk $p^\ominus = 1$ bar)

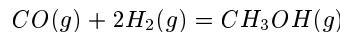
$$\Delta_rH^\ominus = \sum_i \nu_i H_m^\ominus(i) = \sum_{i=\text{produkter}} \nu_i H_m^\ominus(i) - \sum_{i=\text{reaktant}} |\nu_i| H_m^\ominus(i) \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{A.54})$$

der $H_m^\ominus(i)$ [J/mol] er standard entalpi av ren komponent i (subskript m brukes for å vise klart at det er en molar størrelse, men kuttes ofte ut).

Vanligvis velger vi elementene i sin standard tilstand (f.eks. O_2 (g), H_2 (g), N_2 (g), C (s) (grafitt), etc.) som referanse ved beregning av H_m^\ominus og vi har da at $H_m^\ominus(i) = \Delta_fH^\ominus(i)$ [J/mol] som er standard dannelsesentalpi av ren komponent i i forhold til elementene ved temperaturen T . Men det finnes også andre mulige referanser, f.eks. kan vi bruke forbrenningsproduktene som referanse og vi har da at $H_m^\ominus(i) = \Delta_cH^\ominus(i)$ [J/mol] som er standard forbrenningsentalpi (se side 318). Siden entalpi er en tilstandsfunksjon blir naturligvis verdien av reaksjonsvarmen Δ_rH^\ominus den samme uavhengig av valget av referansetilstand.

Reaksjonsvarmen angis ofte pr. mol (f.eks. i kJ/mol), og man kan stille spørsmålet "pr. mol av hva"? Svaret er at de støkiometriske koeffisientene angir hvor mange mol som reagerer av hver komponent.

Eksempel A.16 La oss betrakte reaksjonen



som kan skrives på formen $0 = \sum_i \nu_i A_i$ med

$$\nu(\text{CO}) = -1; \quad \nu(\text{H}_2) = -2; \quad \nu(\text{CH}_3\text{OH}) = 1$$

Reaksjonsvarmen er entalpien av produktene minus entalpien av reaktantene:

$$\Delta_r H = H(CH_3OH) - H(CO) - 2H(H_2)$$

Med komponentene i sin standard tilstand og med elementene som referanse er entalpien av hver komponent lik dannelsesvarmen, f.eks. $H(CH_3OH) = \Delta_f H^\ominus(CH_3OH)$, og vi får

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(CH_3OH) - \Delta_f H^\ominus(CO) - 2\Delta_f H^\ominus(H_2)$$

Ved 298.15 K får vi da med data gitt på side 372:

$$\Delta_r H^\ominus(298) = (-200.66) - (-110.53) - 2 \cdot 0 = -90.13 \text{ kJ/mol}$$

Oppsummert har vi

$$CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g); \quad \Delta_r H^\ominus(298) = -90.13 \text{ kJ/mol}$$

eller

$$\Delta_r H^\ominus(298) = \frac{-90.13 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO reagert}} = \frac{-90.13 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2 \text{ reagert}} = \frac{-90.13 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH dannet}}$$

Merk imidlertid at reaksjonsvarmen er det halve for den "halve" reaksjonen, dvs. vi har

$$0.5 CO(g) + H_2(g) = 0.5 CH_3OH(g); \quad \Delta_r H^\ominus(298) = -45.06 \text{ kJ/mol}$$

Standard reaksjonsvarme er en funksjon av temperaturen (men ikke av trykket siden trykket er 1 bar ved standard betingelser). Hvis vi har data for reaksjonen ved temperaturen T_0 (f.eks. $T_0 = 298.15 \text{ K}$) kan reaksjonsvarmen ved temperaturen T beregnes fra

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\ominus(T) dT \quad (\text{A.55})$$

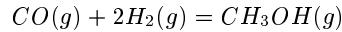
der $\Delta_r C_p^\ominus(T) = \sum_i \nu_i C_p^\ominus(i, T)$ er endringen i varmekapasitet ved reaksjonen. Dette utledes ved å beregne entalpien for hver komponent ved temperaturen T ,

$$H^\ominus(i, T) = H^\ominus(i, T_0) + \int_{T_0}^T C_p^\ominus(i, T) dT$$

og sette dette inn i $\Delta_r H^\ominus(T) = \sum_i \nu_i H_m^\ominus(i, T)$. Hvis varmekapasitetene antas konstant (uavhengig av temperatur) får den forenklede ligningen

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T - T_0) \quad (\text{A.56})$$

Eksempel A.17 Betrakt igjen reaksjonen



Hva er standard reaksjonsvarme ved 270 °C? Vi har $\Delta_r H^\ominus(298) = -90.13 \text{ kJ/mol}$ og de rene komponenters varmekapasiteter ved 298.15 K er

$$C_p^\ominus(CO)(g) = 29.14 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}; \quad C_p^\ominus(H_2)(g) = 28.82 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}; \quad C_p^\ominus(CH_3OH)(g) = 43.89 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

og vi har

$$\Delta_r C_p^\ominus(298) = 43.89 - 29.14 - 2 \cdot 28.82 = -42.89 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

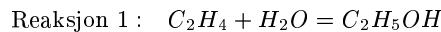
Hvis vi antar at endringen i varmekapasitet er konstant får vi da

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus(T) &= \Delta_r H^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T - 298.15) \\ &= -90130 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 42.89 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} (270 - 25) \text{K} = -100638 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

dvs. $\Delta_r H^\ominus(270^\circ\text{C}) = -100.64 \text{ kJ/mol}$. For mer nøyaktige beregninger bør man bruke data for varmekapasiteten som funksjon av temperaturen og integrere (A.55).

Vi kan også beregne reaksjonsentalpien ved å summere sammen reaksjonsentalpiene til de delreaksjoner som gir totalreaksjonen. Dette er den såkalte **Hess' lov**, som best illustreres ved et eksempel.

Eksempel A.18 Hess' lov. Vi ønsker å beregne reaksjonsentalpien ved 298.15 K for gassfase-reaksjonen der etylen og vann danner etanol,



ved å bruke data for følgende delreaksjoner (alt i gassfase og alt ved 298.15 K):

$$\begin{aligned}\text{Reaksjon 2: } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 &= 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}; \quad \Delta_r H_2^\ominus = -1233.59 \text{ kJ/mol} \\ \text{Reaksjon 3: } \text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 &= 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}; \quad \Delta_r H_3^\ominus = -1322.12 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Vi har at

$$\text{Reaksjon 1} = \text{Reaksjon 3} - \text{Reaksjon 2}$$

og fra Hess' lov har vi da at

$$\Delta_r H_1^\ominus = \Delta_r H_3^\ominus - \Delta_r H_2^\ominus = -1322.12 - (-1233.59) = -88.53 \text{ kJ/mol}$$

Hess' lov kan enkelt bevises ved å skrive reaksjonsentalpien som differensen mellom entalpien av produkter og reaktanter, og gjøre litt algebra. Vi har for reaksjon 1:

$$\Delta_r H_1 = H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - H(\text{C}_2\text{H}_4) - H(\text{H}_2\text{O})$$

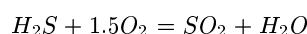
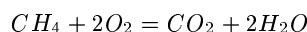
Tilsvarende gjelder for delreaksjonene 2 og 3, og vi får

$$\begin{aligned}\Delta_r H_3 - \Delta_r H_2 &= 2H(\text{CO}_2) + 2H(\text{H}_2\text{O}) - H(\text{C}_2\text{H}_4) - 3H(\text{O}_2) \\ &\quad - [2H(\text{CO}_2) + 3H(\text{H}_2\text{O}) - H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 3H(\text{O}_2)] \\ &= H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - H(\text{C}_2\text{H}_4) - H(\text{H}_2\text{O})\end{aligned}$$

som er lik $\Delta_r H_1$ og Hess' lov er bevist.

A.14.4 Forbrenningsvarme

Ved forbrenningsreaksjoner reagerer føden (fuel) med oksygen til forbrenningsproduktene CO_2 , SO_2 og H_2O . Med fullstendig forbrenning menes at det forbrukes maksimalt med oksygen, dvs. det dannes CO_2 i stedet for CO . Eksempler på fullstendige forbrenningsreaksjoner er



Sammensetningen av forbrenningsgasser kan gis på "våt" basis (når man tar med vann) eller på "tørr" basis (vannfri).

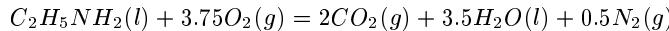
Standard forbrenningsvarmer, $\Delta_c H^\ominus$ ([J/mol] eller [J/kg]) for mange stoffer finnes i litteraturen. Merk at "pr. mol" eller "pr. kg" her refererer til 1 mol eller 1 kg av stoffet. Vanligvis er $\Delta_c H^\ominus$ gitt for fullstendig forbrenning av stoffet ved sin naturlige tilstand til CO_2 (g), SO_2 (g), N_2 (g) og H_2O (l) (alt ved 298.15 K). Merk at vannet som dannes er væske (l), og for å spesifisere dette eksplisitt brukes ofte betegnelsen høyere brennverdi (*higher heating value*). Det er denne verdien (vanligvis i kcal/100 g eller i kJ/100 g) som oppgis f.eks. ved merkingen av matvarer. Enkelte ganger oppgis verdier for forbrenning til H_2O (g). Her vil det frigjøres mindre varme og dette kalles derfor lavere brennverdi (*lower heating value*).

Forbrenningsvarmen (høyere) for de fleste hydrokarboner (inkludert bensin og olje) ligger rundt 48000 kJ/kg (eller ca. 1150 kcal/100 g). Lavere forbrenningsvarme til H_2O (g) er ca. 45000 kJ/kg.

Standard forbrenningsvarmer kan brukes til å beregne standard dannelsesvarme, $\Delta_f H^\ominus$ (se eksemplet under). Følgende data for standard dannelsesvarmer ved 298.15 K kan da brukes:

$$\begin{aligned} O_2(g) &: 0 \text{ kJ/mol}; \quad N_2(g) : 0 \text{ kJ/mol} \\ CO_2(g) &: -393.51 \text{ kJ/mol}; \quad SO_2(g) : -296.83 \text{ kJ/mol} \\ H_2O(g) &: -241.82 \text{ kJ/mol}; \quad H_2O(l) : -285.83 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Eksempel A.19 Dannelsesvarme fra forbrenningsvarme. Du ønsker å finne dannelsesvarmen (=dannelsesentalpien) for etylamin ($C_2H_5NH_2$) væske. I et eldre tabellverk ("Handbook" fra 1977-78) finner du at forbrenningsvarmen (høyere) for etylamin (l) ved 25 °C er 409.5 kcal/mol som omregnet i SI-enheter blir $\Delta_c H^\ominus = 1713.3 \text{ kJ/mol}$. Forbrenningsreaksjonen for 1 mol av stoffet er



Ved å bruke de støkometriske koeffisienter får vi da at standard reaksjonsentalpi er (med dataene gitt over)

$$\Delta_r H^\ominus = 2(-393.51) + 3.5(-285.83) + 0.5 \cdot 0 - 3.75 \cdot 0 - x = -1713.3 \text{ [kJ/mol]}$$

(merk det negative fortegnet på høyre side siden forbrenningsreaksjonen er eksoterm). Her er x dannelsesvarmen for etylamin(l) ved 298.15 K som vi finner er lik -74.1 kJ/mol .

Kommentar. I SI Chemical data finner vi ved 298.15 K at dannelsesvarmen for etylamin(g) er -46 kJ/mol og at fordampningsvarmen er 32 kJ/mol . Dette gir at dannelsesvarmen for etylamin (l) er $-46 - 32 = -78 \text{ kJ/mol}$ som avviker en del fra verdien funnet over; jeg ville nok stole mest på SI Chemical Data.

Øving A.6 Forbrenningsvarmen for metylformiat ($HCOOCH_3$) (l) til H_2O (l) ved 25 °C er i et eldre tabellverk oppgitt til 234.1 kcal/mol. (a) Beregn standard dannelsesvarme for metylformiat. (b) Hvilken verdi finner du fra SI Chemical Data?

Svar. (a) -379.2 kJ/mol . (b) -387 kJ/mol .

Øving A.7 Finn forbrenningsvarmen for noen matvarer og sjekk om dette stemmer med beregnede (teoretiske) verdier.

A.15 Alternative referansestilstander

Det er viktig å være klar over at selv om entalpi er en tilstandsfunksjon, slik at endringen i entalpi mellom to tilstander er entydig gitt, så er ikke den "absolutte" tallverdien av entalpien

en entydig bestemt størrelse. Hvis vi oppgir en (absolutt) entalpi $H(T, p, n_i)$ i en gitt tilstand (f.eks. for en strøm) så må denne alltid oppgis i forhold til en definert *referanse tilstand* som må være den samme for alle strømmene vi betrakter.

A.15.1 Elementer som referanse (“absolutt” entalpi)

Det “tryggeste” (i den forstand at det alltid kan brukes som felles referanse tilstand) er å bruke elementene i standard tilstand ved $p^\ominus = 1$ bar og 298.15 K som referanse, dvs. vi setter $H = 0$ for elementene i sin standard (naturlige) tilstand ved 1 bar og 298.15 K. Den “absolutte” entalpien $H(T, p, n_i)$ er da entalpiendringen når vi (1) tar elementene og reagerer dem for å danne de aktuelle komponentene (dannelsesvarmen $\Delta_f H^\ominus$); (2) så omdanner dem til den rette fasen ($\Delta_{trs} H$), (3) deretter varmer opp blandingen fra 298.15 K til den aktuelle temperaturen T , så (4) lager den aktuelle blandingen (blandingsvarmen), og til slutt (5) komprimerer blandingen fra 1 bar til det aktuelle trykket p . Vi har da at

$$H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H + \Delta_4 H + \Delta_5 H$$

Mer detaljert fremkommer de enkelte leddene som følger (vi regner her på molbasis):

- 1) **kjemisk dannelsesenergi** (danne de aktuelle komponentene i sin standard tilstand ved 1 bar og 298 K fra elementene i sin standard tilstand ved 1 bar og 298 K)

$$\Delta_1 H = \Delta_f H^\ominus(298) = \sum_i n_i \Delta_f H_m^\ominus(i, 298)$$

hvor n_i [mol] er mengden av komponent i og $\Delta_f H_m^\ominus(i, 298)$ [J/mol] (f for *formation*) er entalpien for dannelsen av komponent i standard tilstand (fase).

- + 2) **energi til faseendring** (“latent varme”) (hvis blandingen har annen fase enn den “naturlige” for en eller flere komponenter)

$$\Delta_2 H = \Delta_{trs} H^\ominus = \sum_{\text{komponent med annen fase}} n_i \Delta_{trs} H^\ominus(i)$$

der $\Delta_{trs} H_m^\ominus(i)$ [J/mol] (trs for *transition*) er energien til faseendring fra standard fase til blandingens fase ved 298 K. (dette er f.eks. et positivt tall hvis komponenten er i gassfase mens standardtilstanden er fast stoff).

- + 3) **termisk energi** (“følbar varme”). Dette er for å varme opp komponentene i blandingen fra 1 bar og 298 K til 1 bar og T :

$$\Delta_3 H = H^\ominus(T) - H^\ominus(298) = \sum_i n_i \int_{298}^T C_{p,m}(i, T) dT$$

- + 4) **blandingsvarme** (blande komponenter - lik 0 for ideelle blandinger)

$$\Delta_4 H = \Delta_{mix} H = n \Delta_{mix} H_m$$

hvor $\Delta_{mix} H_m$ [J/mol] er blandingsentalpien (kalles av og til løsningsvarme) (mix for *mixing*). Blandingsvarmen er 0 for ideelle væskeblanding og for ideelle gasser. For reelle gasser inkluderes vanligvis blandingsentalpien i ledet $\Delta_5 H$ for trykk-korreksjon og beregnes ved bruk av en tilstandsligning.

- + 5) **trykk-korreksjon** (gå fra $p^\ominus = 1$ bar til p ved temperaturen T). Fra (A.51) har vi at

$$\Delta_5 H = \Delta_p H = n \int_{1 \text{ bar}}^p \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

hvor V_m [m³/mol] er molvolumet. Leddet $\Delta_p H$ er 0 for ideelle gasser (der $V_m = RT/p$), og er nær 0 for væske og faste stoffer siden de har et svært lite molvolum. For reelle gasser kan trykk-korreksjonen H_5 som nevnt foran beregnes fra kjennskap til tilstandsligningen.

Kommentarer.

1. Dette er en måte å komme fra elementer til den aktuelle blandingen, men siden entalpi er en tilstandsfunksjon (dvs. kun avhengig av start-tilstanden (her: elementene ved 298K og 1 bar) og slutt-tilstanden (her: den ferdige blanding ved T og p) så får vi samme verdi for endringen om vi går andre veier (f.eks. først varme opp elementene og så danne komponentene etc.).
2. Vi kan alltid velge elementene som referanse fordi alle strømmer kan dannes fra dem. En annen felles referansetilstand som de fleste komponenter kan dannes fra er forbrenningsproduktene, CO_2 , H_2O , SO_2 etc. (det gir standard forbrenningsvarmer, $\Delta_c H^\ominus$).
3. Bruk av "absolutte" entalpier i energibalansen er diskutert på side 97.

Den totale entalpien H for strømmen med *elementene ved 1 bar og 298 K som referanse* er som nevnt summen av disse entalpiendringen i disse delprosessene, dvs.

$$H = \Delta_f H^\ominus + \Delta_{trs} H^\ominus + \underbrace{(H^\ominus(T) - H^\ominus(298)) + \Delta_{mix} H + \Delta_p H}_{H^2} \quad [J] \quad (A.57)$$

$\overbrace{\qquad\qquad\qquad}^{H^1}$

Her er H^1 entalpien med komponentene i sin standardtilstand som referanse, og H^2 er entalpien når vi ikke har faseendring. Dette diskuteres nærmere i neste avsnitt. I praktiske beregninger beregnes ofte H^1 numerisk med ideell gass som referanse ved bruk av en tilstandsligning (se side 299), dvs. tilstandsligningen tar hånd om leddene for faseendring, blandingsvarme og trykk-korreksjon, mens den termiske energien beregnes fra $C'p$ -data for ideell gass.

A.15.2 Andre referansetilstand for entalpi

Ofte er det lite hensiktsmessig å velge elementene som referanse fordi tallene blir store eller fordi det er unødvendig:

Ingen reaksjoner. Hvis det ikke skjer noen kjemiske reaksjoner vil leddene som har med dannelsesvarme ($\Delta_f H^\ominus$) falle ut når vi beregner entalpiendringer. Det har da liten hensikt å "dra på" dette leddet blant annet fordi det ofte er meget stort i tallverdi. Man oppgir da heller entalpiinnholdet som $H = H^1$, se ligning (A.57), dvs. med *komponentene i sin standardtilstand som referanse*.

Ingen faseendring. Hvis i tillegg alle strømmene har samme fase vil leddene for latent varme som har med faseendring ($\Delta_{trs} H^\ominus$) falle ut fra energibalansen. Det har da liten hensikt å "dra på" dette leddet (igjen fordi tallverdien ofte er meget stor), og man oppgir da entalpiinnholdet som $H = H^2$, dvs. med *komponentene ved 1 bar og 298 K i den fase som strømmene har som referanse*.

Andre tilfeller. Som man kanskje forstår finnes det ubegrenset med muligheter for valg av referansetilstand. F.eks. kan man velge en annen referansetemperatur enn 298 K, og man kan endog velge ulik referansetemperatur for ulike komponenter dersom dette er hensiktsmessig (f.eks. ved beregning av destillasjonskolonner settes ofte entalpien lik null for komponent som væske ved sitt kokepunkt ved kolonnetrykket). Det viktige er at man har en **felles referansetilstand** som alle blandinger og strømmer i prosessen kan dannes fra.

For numeriske beregninger med datamaskin anbefales det at man bruker elementene ved 298 K og 1 bar som referanse slik at man er sikker på å unngå feil. For håndberegninger evaluerer vi ofte entalpidifferansene direkte ("metode 2", se side 98) slik at man ikke trenger å definere referansetilstand i det hele tatt.

A.15.3 Indre energi

Vi har over vist hvordan man beregner entalpien H . Gitt verdien for H finner vi indre energi fra

$$U = H - pV$$

der V er systemets volum. Merk at vi vanligvis velger $H = 0$ i referansetilstanden (f.eks. elementene ved 298.15K og 1 bar), og siden $pV > 0$ vil vi da ha $U < 0$ (og ikke lik null) i referansetilstanden.

A.15.4 Gibbs energi

Gibbs energi G er definert ved

$$G = H - TS \quad (\text{A.58})$$

og kan derfor beregnes når vi kjenner entalpien H og entropien S . H og S er begge tilstandsfunksjoner, og derved er også G en tilstandsfunksjon (entropien S er definert nærmere i Appendix B). Hvis vi velger $H = 0$ og $S = 0$ i referansetilstanden (f.eks. elementene ved 298.15K og 1 bar) fås at også $G = 0$ i referansetilstanden.

Eksempel A.20 I SI Chemical Data (1994) finner vi følgende data:

	$\Delta_f H^\ominus(298)$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^\ominus(298)$ [kJ/mol]	$S^\ominus(i, 298)$ [J/mol K]
$H_2(g)$	0	0	131
$O_2(g)$	0	0	205
$H_2O(g)$	-242	-229	189

Her er $S^\ominus(i, 298)$ [J/mol K] den "absolitte" entropien med perfekt krystall ved 0 K som referanse. Vi kan fra de gitte absolutte entropier beregne entropien av H_2O med elementene som ideell gass ved 298.15 K som referanse ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$):

$$\Delta_f S^\ominus(298) = \sum_i \nu_i S^\ominus(i, 298) = (-1) \cdot 131 + (-0.5) \cdot 205 + 189 = -44.5 \text{ [J/mol K]}$$

Fra den oppgitte verdien for $\Delta_f H^\ominus(298)$ kan vi beregne $\Delta_f G^\ominus(298)$:

$$\Delta_f G^\ominus(298) = \Delta_f H^\ominus(298) - \Delta_f S^\ominus(298) \cdot 298.15 \text{ [K]} = -242 \cdot 10^3 + 44.5 \cdot 298.15 = -228.7 \cdot 10^3 \text{ [J/mol]}$$

Dette stemmer med den oppgitte verdien på -229 J/mol. Det er derfor egentlig unødvendig at man i SI Chemical Data har oppgitt $\Delta_f G^\ominus(298)$ (alternativt kan man si at det er unødvendig å oppgi $S^\ominus(i, 298)$ siden det er sjeldent vi er spesielt interessert i å kjenne den absolutte entropien).

APPENDIX B

Mer termodynamikk: Entropi og likevekt

For å komme videre med termodynamikken trenger vi tilstandsfunksjonen entropi. Denne er et mål for systemets “uorden” eller mer presist for sannsynligheten av tilstanden. Termodynamikkens 2. lov sier at den totale entropien øker for alle naturlige prosesser, og har sitt maksimum i likevektstilstanden. Fra dette kan vi utlede kvantitative likevektsbetingelser. Vi kan også kvantitativt si noe om muligheten for å ta ut arbeid fra varme. Leseren anbefales å lese raskt igjennom kapitlet for å skaffe seg en oversikt, for så å komme tilbake til de enkelte emner ved behov.

B.1 Entropi og termodynamikkens 2. lov

B.1.1 Innledning

Fra erfaring vet vi følgende:

- Varme overføres fra et legeme med høy temperatur til et annet med lav temperatur (men ikke omvendt);
- En ball som spretter vil til slutt falle til ro (men en ball i ro vil ikke plutselig begynne å sprette);
- Hvis vi blander salt og sukker i en bolle, så vil vi etter hvert få en homogen blanding (det er høyst usannsynlig at vi ved omrøring ender opp med en ordnet tilstand der rent sukker og ren salt ligger i hver sin ende av bollen);
- Ved forbrenning av metan i luft utvikles varme og det dannes CO_2 og vann (men vann og CO_2 i luften vil ikke plutselig av seg selv danne metan).

Alle disse prosessene (og alle andre naturlige eller spontane prosesser) er *irreversible*. Hvis vi kjører en film, så kan vi bruke vår erfaring om naturlige prosesser til å si med sikkerhet om filmen spilles forlengs eller baklengs.

Finnest det et felles kvantifisert mål som forklarer retningen på alle disse prosessene? Ja, vi kan se på *entropien*. Entropien er et mål for “*graden av uorden*” som ifølge termodynamikkens 2. lov øker for alle naturlige prosesser. Merk at det er den *totale* entropien (“graden av uorden”) som øker – vi vet fra dagliglivet at det er mulig få til mer orden i et avgrenset system, men fra termodynamikkens 2. lov må dette skje på bekostning av at det blir enda mer “uorden” et annet sted. Noe mer presist kan man si at entropien er et mål for hvor sannsynlig en tilstand er, dvs.

$$\text{Høyere entropi} \Leftrightarrow \text{Mer sannsynlig}$$

Alle naturlige prosesser går mot en mer sannsynlig tilstand, dvs. entropien øker. Merk at det er den totale entropien i systemet pluss omgivelsene, $S_{\text{total}} = S + S_{\text{sur}}$, som må øke ifølge termodynamikkens 2. lov.

Systemets entropi S er en tilstandsfunksjon, så la oss først minne om hva en (makroskopisk) tilstandsfunksjon er.

En tilstandsfunksjon ("egenskap") er en variabel (funksjon) som kun avhenger av systemets tilstand (trykk, temperatur, sammensetning). Verdien av en tilstandsfunksjon er uavhengig av hvordan systemet har kommet til sin tilstand.

B.2 Definisjon av entropi

To ulike angrepsmåter kan brukes for å definere entropi: den mikroskopiske og den makroskopiske. Vi starter med den mikroskopiske som er mest forståelig. Ved bruk av statistisk mekanikk kan en mikroskopisk tilnærming brukes til å beregne entropien av relativt enkle systemer. Imidlertid er den makroskopiske (termodynamiske) angrepsmåten mest nyttig for våre beregninger. Heldigvis leder de to måtene til den samme verdien av entropien.

B.2.1 Definisjon 1 av entropi: Mikroskopisk

Sannsynligheten for en gitt (makro)tilstand er gitt av antall mikrotillstander som gir den samme makrotillstanden. Fra dette kan vi definere entropien:

Entropien av en gitt (makro)tilstand defineres som

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{B.1})$$

der

$k = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = R/N_A$ = er Boltzmanns konstant (gasskonstanten pr. molekyl)

$\Omega =$ antall mikrotillstander som gir den gitte (makro)tilstanden (inkludert både posisjon og energi av molekylene).

Eksempel B.1 Vi ser på en boks med 4 molekyler: To A-molekyler (A_1 og A_2) og to B-molekyler (B_1 og B_2). Hva er sannsynligheten for en makrotillstand der vi har to like molekyler på den ene siden av boksen (og de to andre på den andre siden)?

Vi betrakter rekkefølgen av molekylene fra venstre til høyre i boksen. Hvert av de 4 molekylene kan være først – og for hver av disse kan 3 molekyler være nr. 2 – og for hver av disse kan 2 molekyler være nr. 3. Totalt finnes det da $4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$ mikrotillstander:

$$\begin{array}{cccccccc} 1.A_1A_2B_1B_2 & 2.A_1A_2B_2B_1 & 3.A_1B_1A_2B_2 & 4.A_1B_1B_2A_2 & 5.A_1B_2A_2B_1 & 6.A_1B_2B_1A_2 \\ 7.A_2A_1B_1B_2 & 8.A_2A_1B_2B_1 & 9.A_2B_1A_1B_2 & 10.A_2B_1B_2A_1 & 11.A_2B_2A_1B_1 & 12.A_2B_2B_1A_1 \\ 13.B_1A_1A_2B_2 & 14.B_1A_1B_2A_2 & 15.B_1A_2A_1B_2 & 16.B_1A_2B_2A_1 & 17.B_1B_2A_1A_2 & 18.B_1B_2A_2A_1 \\ 19.B_2A_1A_2B_1 & 20.B_2A_1B_1A_2 & 21.B_2A_2A_1B_1 & 22.B_2A_2B_1A_1 & 23.B_2B_1A_1A_2 & 24.B_2B_1A_2A_1 \end{array}$$

Vi betrakter to makrotillstander:

Makrotillstand 1. En ordnet tilstand med to like molekyler på hver side av boksen. Det er 8 mikrotillstander (nr. 1, 2, 7, 8, 17, 18, 23, 24) som gir denne makrotillstanden så entropien er $S_1 = k \ln \Omega = k \ln 8 = 2.08k$.

Makrotilstand 2. En uordnet tilstand med ulike molekyler på hver side av bosen. Det er 16 mikrotilstander som gir denne makrotilstanden så entropien er $S_2 = k \ln \Omega = k \ln 16 = 2.77k$.

Som forventet er den “uordnede” makrotilstanden 2 den mest sannsynlige og har høyest entropi. Vår lille boks hadde kun 4 molekyler så forskjellen i entropi var små, men for et virkelig system (med rundt 10^{23} molekyler) er sannsynligheten for en ordnet tilstand forsvinnende liten.

B.2.2 Definisjon 2 av entropi: Makroskopisk (termodynamisk)

Den makroskopiske definisjonen av entropi er:

Det finnes en tilstandsfunksjon S som vi kaller **entropi**. Endringer i S mellom to tilstander kan finnes ved å betrakte en (tenkt) reversibel prosess mellom de to tilstandene, og vi har $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ^{\text{rev}}}{T}$ eller for en liten (differensiell) endring

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} \quad (\text{B.2})$$

Her er Q^{rev} tilført varme i den reversible prosessen og T er systemets temperatur.

La oss prøve å sannsynliggjøre definisjonen:

1. Det virker sannsynlig fra de mikroskopiske betraktninger at “graden av uorden” i et system er en tilstandsfunksjon, så la oss kalle den S .
2. Det virker rimelig at graden av uorden (S) øker når vi tilfører varme (siden varme er “organisert energioverførsel”).
3. Det virker rimelig at vi må dele tilført varme med temperaturen T , fordi endringen i uorden blir størst når T er liten.
4. For en reversibel prosess inngår ikke arbeid i beregningen av entropiendringen i (B.2). Dette virker rimelig siden arbeid er “organisert energioverførsel”, og derved ikke endrer graden av uorden.

La oss ytterligere sannsynliggjøre punkt 3 med et par eksempler.

Eksempel B.2 Uorden i et auditorium. Betrakt et auditorium med studenter der alle sitter i ro (“lav temperatur på forsamlingen”). Graden av uorden (entropien) vil da øke kraftig hvis en av studentene plutselig reiser seg og begynner å gå rundt i auditoriet. Betrakt så en pause der de fleste studentene vandrer rundt i auditoriet (“høy temperatur på forsamlingen”). Graden av uorden er nå i utgangspunktet så stor at det knapt merkes om ytterligere en student reiser og begynner å vandre rundt.

Eksempel B.3 Uorden i gass. For en ideell gass vet vi fra kinetisk gasstteori at temperatur er direkte knyttet til hastigheten på molekylene. Ved lav temperatur beveger gassmolekylene seg langsomt og graden av uorden øker kraftig hvis et av molekylene begynner å fare rundt i stor fart (dette kan vi få til ved å tilføre varme til veggen slik at den begynner å vibrere mer og gir gassmolekylene som treffer den et skikkelig “spark”). Derimot øker graden av uorden vesentlig mindre hvis vi tilfører samme varmemengde til en gassblanding der temperaturen i utgangspunktet er høy.

Det vises i Kapittel B.3 om Carnot-prosessen at entropi virkelig er en tilstandsfunksjon for ideelle gasser.

Viktig. Entropi er i (B.2) definert ved å betrakte en (tenkt) reversibel prosess. For å beregne entropiendringen til en (virkelig) irreversibel prosess utnytter vi det faktum at entropi er en tilstandsfunksjon: *Entropiendringen til en irreversibel prosess kan finnes ved å betrakte varmetilførselen i en tenkt reversibel prosess mellom de samme to tilstander.*

Merk at begrepene "tapsfri" og "friksjonsfri" ofte benyttes for å angi at de mekaniske delprosessene er reversible.

B.2.3 Termodynamikkens 2. lov

Entropien er et mål for systemets uorden, og den "totale uorden" øker ved alle naturlige prosesser. Dette uttrykkes mer eksakt av termodynamikkens 2.lov:

Termodynamikkens 2. lov. *For enhver virkelig prosess er den totale entropiendringen for et system og dets omgivelser positiv. Den totale entropiendringen er null for en reversibel prosess. Matematisk:*

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} \geq 0 \quad (\text{B.3})$$

der ΔS er endringen av systemets entropi og ΔS_{sur} er endringen av omgivelsenes entropi. $\Delta S_{\text{total}} = 0$ for en reversibel prosess.

Loven er her fremstilt som et postulat, men alle observasjoner så langt bekrefter at den er korrekt. Det finnes mange ekvivalente – og mer begripelige – versjoner av termodynamikkens 2. lov. En er følgende:

Varme kan ikke spontant overføres fra et legeme med lav temperatur til et legeme med høyere temperatur.

En annen er *Lord Kelvins postulat* (1851):

Det er umulig å ta varme fra et reservoar med uniform temperatur og overføre denne fullstendig til arbeid uten samtidig å endre tilstanden på et annet legeme.

(Her er ordet "fullstendig" egentlig overflødig fordi hvis det ikke er noen endringer i tilstanden i noen legemer så må vi fra termodynamikkens 1. lov ha at all varme overføres til arbeid.) Kelvins postulat var basert på erfaringer fra varmekraftmaskiner og virker rimelig. For eksempel er det ganske oppagt at det ikke er mulig å ta varme ut av luften eller havet og overføre dette fullstendig til arbeid (hvis så var tilfelle så ville verdens energiproblemer være løst). Fra Kelvins postulat kan man utlede at entropi er en tilstandsfunksjon og at endringer er gitt ved $dS = dQ^{\text{rev}}/T$. Man kan også fra Kelvins postulat utlede at den totale entropien er konstant for en reversibel prosess. Disse utledningene, som går tilbake til arbeidet til Clausius i perioden 1850-1865 (han innførte også begrepet entropi), er greie men likevel relativt omfattende (f.eks. går de over sidene 26-38 i Denbighs utmerkede bok¹), og dette har ført til at mange, slik som oss, foretrekker å starte direkte med å postulere entropifunksjonen.

Beregning av entropien. Den totale entropiendringen (ΔS_{total}) er summen av entropiendringene for systemet vi betrakter (ΔS) og for omgivelsene (ΔS_{sur}) og disse kan beregnes som følger:

- ΔS . Entropiendringen for systemet er en tilstandsfunksjon og kan beregnes fra (B.2), $\Delta S = \int \frac{dQ^{\text{rev}}}{T}$ der T er systemets temperatur og Q^{rev} kan finnes ved å betrakte en (tenkt) reversibel prosess mellom systemets start- og slutt-tilstand. Med utgangspunkt i et tenkt reversibelt lukket system vi vil i neste avsnitt utlede generelle uttrykk for hvordan S avhenger av trykk, temperatur og sammensetning.

¹ K. Denbigh, *The principles of chemical equilibrium*, Cambridge Press, 4th Ed, 1981

- ΔS_{sur} . I utgangspunktet kan også entropiendringen for omgivelsene beregnes fra (B.2), dvs. $dS_{\text{sur}} = \delta Q_{\text{sur}}^{\text{rev}}/T_{\text{sur}}$. Men vi må passe på at eventuelle irreversibiliteter i omgivelsene ikke skal ”hjelpe til” med å få til ”umulige” endringer i systemet vi betrakter. For eksempel, hvis vi forsøker å separere en blanding av etanol og vann (systemet), så hjelper det ikke at noen samtidig et annet sted i verden (omgivelsene) mikser seg en drink og derved foretar en irreversibel blanding av etanol og vann. Entropiendringen for omgivelsene beregnes derfor ved å anta at alle endringer internt i omgivelsene skjer reversibelt, dvs. vi antar derfor alltid at $dQ_{\text{sur}}^{\text{rev}} = -dQ$ der dQ er den virkelige varmemengden som tilføres prosessen fra omgivelsene, og vi har at

$$\Delta S_{\text{sur}} = \int \frac{-dQ}{T_{\text{sur}}} \quad (\text{B.4})$$

Videre antar vi vanligvis at varmeoverføringen til omgivelsene skjer reversibelt slik at $T_{\text{sur}} = T$, der T er systemets temperatur.

Termodynamikkens 2. lov for en prosess kan fra dette skrives

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \int \frac{-dQ}{T_{\text{sur}}} \geq 0 \quad (\text{B.5})$$

der $-Q$ er (den virkelige) varmemengden som overføres fra systemet til omgivelsene, og T_{sur} er omgivelsenes temperatur. Merk at vi noen ganger har flere typer omgivelser, f.eks. et kaldt reservoar og et varmt *reservoar*.²

Merk fra (B.5) at det er mulig å ha prosesser der *systemets entropi* avtar (dvs. $\Delta S < 0$) forutsatt at det avgis varme til omgivelsene (dvs. Q er negativ) slik at omgivelsenes entropi øker enda mer. Derimot for en adiabatisk prosess ($Q = 0$) må systemets entropi alltid øke, dvs. $\Delta S \geq 0$. Hvis den adiabatiske prosessen er reversibel er $\Delta S = 0$, dvs. entropien er konstant (isentropisk prosess).

B.3 Carnot-syklus for ideell gass

Vi skal nå betrakte Carnot-syklusen for en ideell gass som opererer mellom et varmereservoar med temperatur T_H og kuldereservoar med temperatur T_C (se Figur 8.2, side 171), og bruke dette til å vise følgende:

1. Entropi er en tilstandsfunksjon for ideell gass
2. Termodynamikkens 2. lov stemmer for ideell gass
3. Det finnes en syklig prosess som kan oppnå Carnot-virkningsgraden $(1 - T_C/T_H)$ for omsetning av varme til arbeid.

I en Carnot-syklus har vi et lukket system som i hver syklus gjennomløper fire trinn med isotermer og adiabater som illustrert i Figur B.1. Vi vil anta at alle prosesser i systemet skjer reversibelt. For *hvert trinn* gjelder termodynamikkens 1. lov for et lukket system

$$\Delta U = Q + W$$

For prosessens to **isoterme trinn** har vi at $\Delta U = 0$ (ideell gass) som gir

$$W = -Q$$

der vi med antagelse om reversibelt pV -arbeid har at (se (A.25))

$$W = RT \ln \frac{p_f}{p_0}$$

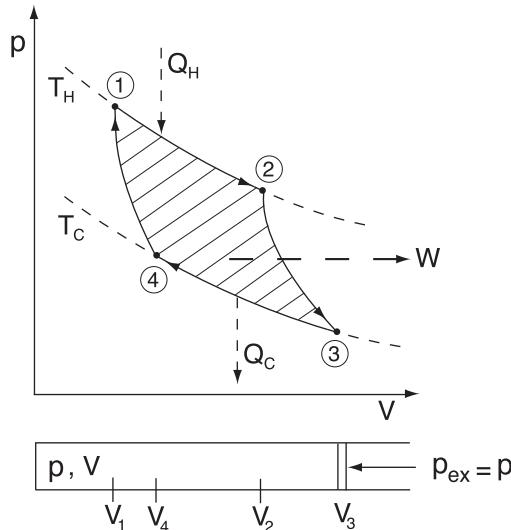
² Et reservoar er et legeme med uendelig varmekapasitet eller et fluid som kondenseres/koker slik at temperaturen er konstant.

For de to **adiabatiske trinnene** i prosessen er $Q = 0$, som med antagelse ideell gass med konstant varmekapasitet gir

$$W = \Delta U = C_V \Delta T$$

Det utførte arbeidet for hele syklusen (som er $(-W)$) er da gitt ved det skraverte arealet på figuren (dette faktum bruker vi ikke i det følgende men det er interessant å vite).

Vi skal nå beregne arbeidene i hvert av de fire trinnene under antagelse om ideell gass.



Figur B.1: Carnot-syklus

1 → 2: Isoterm reversibel ekspansjon ved T_H .

$$W_{12} = RT_H \ln \frac{p_2}{p_1} = -|Q_H| \quad (\text{arbeid utføres})$$

2 → 3: Adiabatisk reversibel ekspansjon fra T_H til T_C .

$$W_{23} = C_V (T_C - T_H) \quad (\text{arbeid utføres})$$

3 → 4: Isoterm reversibel kompresjon ved T_H .

$$W_{34} = RT_C \ln \frac{p_4}{p_3} = |Q_C| \quad (\text{arbeid tilføres})$$

4 → 1: Adiabatisk reversibel kompresjon fra T_C til T_H .

$$W_{41} = C_V (T_H - T_C) \quad (\text{arbeid tilføres})$$

Det totale tilførte arbeidet i alle fire trinnene er

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

Her oppveier arbeidene i de to adiabatiske trinnene hverandre siden $W_{23} = -W_{41}$. Videre får vi fra (A.36) at følgende må gjelde for de to adiabatiske reversible trinnene

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3}$$

Det totale utførte arbeidet er da

$$|W| = (-W) = RT_H \ln \frac{p_1}{p_2} + RT_C \ln \frac{p_3}{p_4} = R(T_H - T_C) \ln \frac{p_1}{p_2}$$

der vi har at $|Q_H| = RT_H \ln \frac{p_1}{p_2}$ og vi får

$$\frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{T_H - T_C}{T_C} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

som er **Carnotvirkningsgraden**. Dette kan også utledes ved å bruke termodynamikkens 2. lov og definisjonen av entropi (se (8.3)), men vi har her utledet dette for en ideell gass uten å bruke verken 2. lov eller begrepet entropi.

La oss også beregne entropiendringene. Vi har at

$$\Delta S_{12} = \frac{|Q_H|}{T_H}, \quad \Delta S_{23} = 0, \quad \Delta S_{34} = -\frac{|Q_C|}{T_C}, \quad \Delta S_{41} = 0$$

og vi får

$$\Delta S = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_C|}{T_C} = 0$$

Dette betyr at entropiendringen er null i en syklig prosess, og vi har dermed vist at entropi virkelig er en tilstandsfunksjon for en ideell gass.

Eksempel B.4 Kontroll av at entropi er en tilstandsfunksjon for ideell gass. La oss se på et konkret eksempel. Vi ser på et lukket system med 1 mol ideell gass og antar konstant varmekapasitet $C_p = 29.1 \text{ J/mol K}$ (som tilsvarer $C_V = C_p - R = 20.8 \text{ J/mol K}$ og $\gamma = C_p/C_V = 1.4$). I start-tilstanden (1) er $T_1 = 300 \text{ K}$ og $p_1 = 1 \text{ bar}$. I slutt-tilstanden (2) er $p_2 = 5 \text{ bar}$ og temperaturen $T_2 = 475 \text{ K}$ er den som oppnås ved en reversibel adiabatisk kompresjon (se prosess A under).

Vi skal betrakte tre reversible prosesser som går mellom tilstandene 1 og 2:

Prosess A. Reversibel adiabatisk kompresjon fra initialtilstand (T_1, p_1) til slutttilstand (T_2, p_2) . Fra (A.36) har vi da at (merk at vi her ikke benytter oss av begrepet entropi):

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (\text{B.6})$$

Innsatt tallverdier får vi her at $T_2 = 475 \text{ K}$.

Prosess B. Denne består av to reversible delprosesser:

- (a) Reversibel isoterm kompresjon fra p_1 til p_2 ved T_1 , etterfulgt av
- (b) Oppvarming fra T_1 til T_2 ved konstant trykk p_2 .

Prosess C. Denne ligner på prosess B, men rekkefølgen på de to delprosessene er byttet om:

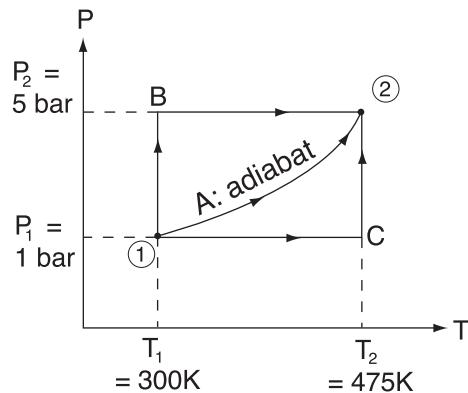
- (a) Oppvarming fra T_1 til T_2 ved konstant trykk p_1 , etterfulgt av
- (b) Reversibel isoterm kompresjon fra p_1 til p_2 ved temperatur T_2 .

Opgave:

1. Beregn tilført arbeid og varme for de tre prosessene
2. Beregn entropiendringene og vis at entropi er en tilstandsfunksjon

Løsning. 1. Vi skal først beregne tilført arbeid og varme for de tre prosessene. Fra termodynamikkens 1. lov for et lukket system har vi

$$\Delta U = Q + W$$



Figur B.2: Indre energi er en tilstandsfunksjon

der ΔU er lik for de tre prosessene siden indre energi er en tilstandsfunksjon. For ideell gass er indre energi kun en funksjon av temperaturen, og vi finner

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1) = 20.8 \cdot (475 - 300) = 3640 \quad [J/mol]$$

Med andre ord er summen av tilført energi og arbeid lik $\Delta U = 3640 \quad [J/mol]$ for de tre prosessene.

Prosess A skjer adiabatisk og vi har at $Q_A = 0$ og arbeidet som må tilføres er da fra 1. lov gitt ved

$$W_A = \Delta U = 3640 \quad [J/mol]$$

For prosess B skjer først (a) en isotermt ekspansjon der for ideell gass $dU = 0$ og vi får $dQ_a^{\text{rev}} = -dW^{\text{rev}} = pdV = -RTdp/p$. Denne etterfølges (b) av en isobar oppvarming der vi har at $dQ_b = C_p dT$. Total tilført varme blir

$$Q_B^{\text{rev}} = \underbrace{-RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}}_{Q_{B,a}} + \underbrace{C_p(T_2 - T_1)}_{Q_{B,b}} = -4012 + 5093 = 1081 \quad [J/mol]$$

Arbeidet som må tilføres er

$$W_B = 3640 - 1081 = 2559 \quad [J/mol]$$

Årsaken til at vi trenger å tilføre mindre arbeid enn for prosess A er at kompresjonen foregår ved en lavere temperatur.

Tilsvarende fås for prosess C

$$Q_C = C_p(T_2 - T_1) - RT_2 \ln \frac{p_2}{p_1} = 5093 - 6353 = -1260 \quad [J/mol]$$

Her skjer kompresjonen ved en høy temperatur som er ugunstig slik at arbeidet blir større:

$$W_C = 3640 + 1260 = 4900 \quad [J/mol]$$

Resultatene er oppsummert i tabellen

	Q^{rev}	W^{rev}	ΔU	ΔS
Prosess A	0	3640	3640	0
Prosess B	1081	2559	3640	0
Prosess C	-1260	4900	3640	0

2. Disse tre prosessene var alle reversible og vi konkluderer altså med at Q^{rev} ikke er en tilstandsfunksjon. La oss nå sjekke om det kan være riktig at $\Delta S = \int dQ^{\text{rev}}/T$ (se side 325) er en tilstandsfunksjon.

Prosess A er adiabatisk så her gjelder naturligvis at

$$\Delta S_A = \int \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} = 0$$

For prosess B har vi en isoterm kompresjon etterfulgt av en isobar oppvarming og vi får at

$$\Delta S_B = -R \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{B.7})$$

Ved å sette inn for T_2/T_1 fra (B.6) og bruke at $\frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{R}{C_p}$ utleder vi at

$$\Delta S_B = 0$$

For prosess C fås tilsvarende

$$\Delta S_B = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

Vi har altså funnet for dette eksemplet at $\Delta S_A = \Delta S_B = \Delta S_C = 0$ og vi finner igjen at det for ideell gass er riktig at entropien definert ved $dS = dQ^{\text{rev}}/T$ er en tilstandsfunksjon.

B.4 Beregning av systemets entropi

Vi betrakter her systemets entropi S , og vi vil i det følgende beregne entropiendringen ΔS for tre viktige prosesser:

1. Faseovergang
2. Temperaturendring
3. Trykkendring

Vi skal nå utlede ΔS for prosessene over ved å betrakte tenkte reversible prosesser i et lukket system, men la oss understreke at siden entropi er en tilstandsfunksjon vil systemets entropiendring ΔS være den samme for en irreversibel kontinuerlig prosess mellom de samme tilstander. Før vi går videre la oss kort repetere det vi vet om et reversibelt lukket system.

Reversibelt lukket system. Energibalansen for et lukket system er $U_2 - U_1 = Q + W$ der for en reversibel prosess $W = -\int_1^2 pdV$. For en liten (differensiell) endring blir da energibalansen $dU = \delta Q^{\text{rev}} - pdV$ eller

$$\delta Q^{\text{rev}} = dU + pdV \quad (\text{B.8})$$

Entalpien $H = U + pV$, så hvis trykket er konstant gir dette at

$$\delta Q^{\text{rev}} = dH$$

(se også (A.31), dvs. den reversible varmetilførselen er like entalpiendringen, som er en tilstandsfunksjon.

B.4.1 Entropiendring ved faseovergang

Når en væske fordamper øker graden av uorden så vi forventer at entropien øker. Tilsvarende gjelder for et stoff som smelter. Vi skal her utlede entropiendringen for en faseovergang (se side 314) ved *gitt trykk*.

Siden entropi er en tilstandsfunksjon har det ikke noe å si hvilken prosess vi betrakter, og som nevnt velger vi å betrakte en reversibel faseovergang i et lukket system. Siden trykket er konstant gjelder fra (B.8) eller (A.31) at $Q^{\text{rev}} = \Delta_{\text{trs}}H$ [J/mol], og fra (B.2) er entropiendringen for faseovergangen

$$\boxed{\Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}} \quad (\text{B.9})$$

Vi finner som forventet at entropien øker ved endoterme ($\Delta_{\text{trs}}H > 0$) faseoverganger som smelting og fordampning. Merk at det ved faseovergang er likevekt mellom de to fasene og temperaturen T_{trs} er bestemt fra det gitte trykket. For eksempel, er temperaturen 0°C når is er i likevekt med vann ved 1 atm, og temperaturen er 100°C når vann er i likevekt med sin damp ved 1 atm.

Fordampningsentropien ved det normale kokepunkt (1 atm) ligger ofte i området

$$\Delta_{\text{vap}}S \approx 85 \text{ J/K mol} \quad (\text{Troutons regel})$$

Dette skyldes at økningen i uorden ved overgang fra væske til gass ved 1 atm er omrent den samme for alle stoffer.

Eksempel B.5 For *n*-butan er det normale kokepunktet (1 atm) lik $T_{\text{vap}} = 272.7 \text{ K}$ (vi bruker oftest betegnelsen T_b for kokepunktet), og fordampningsvarmen ved denne temperaturen er $\Delta_{\text{vap}}H = 22.41 \text{ kJ/mol}$. Fordampningsentropien er da

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} = \frac{22.41 \cdot 10^3}{272.7} = 82.17 \text{ J/mol K}$$

som stemmer brukbart med Troutons regel.

Vi har størst avvik fra Troutons regel for stoffer der det er unormale strukturelle organiseringer, spesielt i væskefasen. Dette gjelder for eksempel for vann der det er sterke hydrogenbindinger som gjør at det er "mer orden" i væskefasen enn det man normalt har, og det forventes at for vann er økningen i uorden ved fordampning større enn det normale. Dette stemmer siden fordampningsentropien for vann ved sitt kokepunkt er $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H/T_b = (40.68 \cdot 10^3 \text{ J/mol})/(373.15 \text{ K}) = 109.0 \text{ J/mol K}$.

Eksempel B.6 Smelteentropi. For vann er smeltevarmen (heat of fusion) for faseovergangen mellom is (s) og vann (l) lik 6.01 kJ/mol. Entropiendringen ved smelting av is er da $\Delta S_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ/mol} / 273.15 \text{ K} = 22.00 \text{ J/mol K}$.

Men om vinteren fryser vann spontant (det omvendte av smelting) når temperaturen faller under 0 °C, og entropiendringen for vannet er da $\Delta S = -22.00 \text{ J/mol K}$, dvs. systemets entropi avtar. Hvordan kan dette være forenlig med termodynamikkens 2.lov? Forklaringen er at entropien for omgivelsene (luften) øker enda mer. Luften må nødvendigvis være litt kaldere for å få vannet til å fryse, og hvis vi antar at luftens temperatur er -2 °C blir entropiendringen for luften (omgivelsene) ifølge (B.4) lik $\Delta S_{\text{sur}} = 6.01 \text{ kJ/(mol is)} / 271.15 \text{ K} = 22.16 \text{ J/(mol is) K}$. Den totale entropiendringen er da $\Delta S_{\text{total}} = (-22.00 + 22.16) \text{ J/mol K} = +0.16 \text{ J/mol K}$ som er positiv som forventet.

B.4.2 Entropiendring ved temperaturendring

Ved temperaturøkning (oppvarming) beveger molekylene seg fortare og vi forventer at entropien øker. La oss betrakte oppvarming ved *konstant trykk* uten faseovergang. For en liten temperaturendring dT er da tilført varmemengde (i et lukket system) $\delta Q^{\text{rev}} = dH = C_p dT$ [J/mol] (se (A.32)) og fra (B.2) er entropiendringen

$$dS = C_p \frac{dT}{T} \quad (\text{konstant } p)$$

som integrert gir

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \frac{dT}{T} \quad (\text{konstant } p) \quad (\text{B.10})$$

For det forenkla tilfellet at *varmekapasiteten er konstant* (uavhengig av temperaturen) fås

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{J/molK}] \quad (\text{konstant } p) \quad (\text{B.11})$$

B.4.3 Entropiendring ved trykkendring for ideell gass

La oss betrakte en trykkøkning (kompresjon) ved konstant temperatur. Volumet vil da bli mindre slik at molekylene får mindre plass å bevege seg i, og vi forventer at det blir "mer orden" slik at entropien avtar. La oss utlede dette for **ideell gass**. For ideell gass er indre energi kun en funksjon av temperaturen, dvs. $dU = 0$ når T er konstant, og energibalansen (B.8) for et lukket system gir $\delta Q^{\text{rev}} = pdV$ og entropiendringen er følgelig

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \frac{pdV}{T}$$

For 1 mol av en ideell gass har vi at $V = RT/p$ som ved konstant T gir $dV = -(RT/p^2)dp$ som innsatt gir $dS = -Rdp/p$. Integrert får vi

$$\Delta S = S(p_2) - S(p_1) = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{ideell gass; konstant } T) \quad (\text{B.12})$$

B.4.4 Entropiendring for ideell gass

Entropiendringen fra tilstand 1 til tilstand 2 er for 1 mol ideell gass med konstant sammensetning

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{J/mol K}] \quad (\text{B.13})$$

La oss anvende (B.13) til å utlede sammenhengen mellom trykk og temperatur for en **isentropisk prosess** ($\Delta S = 0$). For en ideell gass med konstant varmekapasitet C_p er fra (B.13) entropiendringen ved en samtidig endring i temperatur og trykk

$$\Delta S = S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{B.14})$$

For en *isentropisk* prosess er $\Delta S = 0$ og vi får at

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

som gir

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_p} \quad (\text{B.15})$$

som siden $R/C_p = \frac{\gamma-1}{\gamma}$ er identisk med uttrykket (6.8) som vi har benyttet mange ganger (men i den "opprinnelige" utledningen på side 307 benyttet vi ikke at entropien er konstant).

B.5 Blanding (variabel sammensetning)

Vi skal nå betrakte hva som vi skjer om vi blander strømmer med ulik sammensetning.

Vi betrakter en prosess der vi fra de rene komponenter ved T og p lager en blanding ved samme T og p . Molfraksjonen av hver komponent etter blandingen er x_i . Ved en slik blandeprosess skjer det generelt en endring av egenskapene. For å kvantifisere disse la oss innføre følgende notasjon (her for volumet V):

- V_i^* : molart volum av ren komponent i [m^3/mol]
- \bar{V}_i (eller bare V_i): partielt molart volum = molart volum av komponent i i blandingen [m^3/mol]
- $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$: blandingens totale molare volum [m^3]
- $\Delta_{\text{mix}}V = V - \sum_i n_i V_i^* = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_i^*)$: blandingsvolum (volumendring ved blanding av 1 mol) [m^3]

Alt gjelder ved en gitt T og p . Tilsvarende definisjoner gjelder for andre ekstensive variable som entalpi og entropi:

$$\Delta_{\text{mix}}H \triangleq H - \sum_i n_i H_i^* = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_i^*) \quad [\text{J}] \quad (\text{B.16})$$

$$\Delta_{\text{mix}}S \triangleq S - \sum_i n_i S_i^* = \sum_i n_i (\bar{S}_i - S_i^*) \quad [\text{J/K}] \quad (\text{B.17})$$

For en *ideell blanding* (gass eller væske) gjelder at både blandingsvolum og blandingsvarme er lik null, dvs.

$$\bar{V}_i = V_i^* \Rightarrow \Delta_{\text{mix}}V = 0 \quad (\text{B.18})$$

$$\bar{H}_i = H_i^* \Rightarrow \Delta_{\text{mix}}H = 0 \quad (\text{B.19})$$

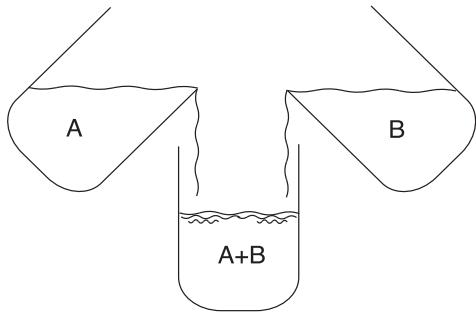
Dvs. for en ideell blanding er volum og entalpi for en komponent i blandingen lik volum og entalpi for ren komponent ved samme trykk og temperatur³.

Men hva skjer med entropien? Erfaringsmessig er blanding en entydig irreversibel prosess (har du noensinne sett at luft magisk skiller seg slik at man får oksygen i den ene enden av rommet og nitrogen i den andre?). Så det er ingen tvil om entropiendringen ved blanding er positiv – selv for en ideell blanding.

Vi ønsker å utlede blandingsentropien for en ideell blanding ved å se på tilfellet med **ideell gass**. En ideell gass kjennetegnes ved at hver komponent i blandingen oppfører seg som om ingen andre komponenter var tilstede. En konsekvens av dette er (*Gibbs teorem*):

For en ideell gass er entropien for komponent i i *blanding* (ved partialtrykk $p_i = x_i p$) lik entropien for *ren komponent* i ved trykk p_i , dvs. $\bar{S}_i(p) = S_i^*(p_i)$.

³ For reelle blandinger er blandingsvolum og blandingsvarme forskjellige fra null. For eksempel fant vi på side 46 at $\Delta_{\text{mix}}V$ er negativ når vi blander vann og etanol, dvs. volumet reduseres. Videre så vi på side 104 at $\Delta_{\text{mix}}H$ er negativ når vi blander vann i syre, dvs. varme utvikles. For andre blandinger kan verdiene være positive.



Ideell blanding:

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

men:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum x_i \ln x_i > 0$$

Figur B.3: Blanding er en irreversibel prosess

Kommentar. En konsekvens av (eller kanskje snarere utgangspunktet for) dette er at for en ideell (reversibel) membran som kun slipper igjennom komponent A, vil trykket p_A^* på siden med kun A være lik partialtrykket av A på den andre siden, dvs.

$$p_A^* = x_A p$$

Trykkforskjellen over en ideell membran er kjent som det *osmotiske trykk* Π , og vi har for en ideell gass at

$$\Pi = p - p_A^* = (1 - x_A)p$$

For en binær blanding har vi da at $\Pi = x_B p$ og innføres konsentrasjonen $c_B = n_B/V = x_B n/V$ fås

$$\Pi = c_B p V/n = c_B RT \quad (\text{B.20})$$

Ligningen er her utledet for en gassfasemembran. En identisk ligning kan også utledes for ideell blansing og væskefasemembraner og er da kjent som *van't Hoff's ligning*. La oss som eksempel beregne det osmotisk trykk av saltvann ved 300K når det antas av vi har en væskefasemembran som kun slipper igjennom vann. Vi antar at konsentrasjonen av NaCl (salt; komponent B) er 0.5 mol/l = 500 mol/m³. Det osmotiske trykk er da fra van't Hoff's ligning

$$\Pi = c_B RT = 500 \cdot 8.31 \cdot 300 N/m^2 = 1246500 N/m^2 = 12.4 bar$$

Fra (B.12) kjenner vi entropiens avhengighet av trykket, og vi får da fra Gibbs teorem at entropien for 1 mol av komponent i i blandingen er:

$$\bar{S}_i(p) = S_i^*(p_i) = S_i^*(p) - R \ln \frac{p_i}{p} = S_i^*(p) - R \ln x_i \quad [\text{J/mol K}] \quad (\text{B.21})$$

der $x_i = p_i/p$ er molfraksjonen av komponent i i blandingen og $S_i^*(p)$ er entropien av ren komponent i ved trykk p . Entropien for en ideell gassblanding ved T og p er da

$$S(T, p) = \sum_i n_i \bar{S}_i(T, p) = \sum_i n_i S_i^*(T, p) - \underbrace{\sum_i n_i R \ln x_i}_{\Delta_{\text{mix}} S} \quad [\text{J/K}] \quad (\text{B.22})$$

Vi har derved utledet at blandingsentropien for en ideell blanding er

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad [\text{J/K}] \quad (\text{konstant } T \text{ og } p)$$

(B.23)

Siden $\ln x_i$ er negativ gir (B.23) som forventet at entropien øker når vi blander sammen rene komponenter.

Tilsvarende uttrykk gjelder for en ideell væskeblanding (*ideal solution*).⁴

Eksempel B.7 For en ekvimolar to-komponent ideell blanding med $x_1 = x_2 = 0.5$ er

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \cdot 2 \cdot 0.5 \cdot \ln 0.5 = 0.69R \quad [\text{J/mol K}]$$

For en ekvimolar fem-komponent blanding med $x_i = 0.2$ er

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \cdot 5 \cdot 0.2 \cdot \ln 0.2 = 1.61R \quad [\text{J/mol K}]$$

For en ekvimolar c -komponent blanding med $x_i = 1/c$, fås

$$\Delta_{\text{mix}}S = c \left(-R \frac{1}{c} \ln \frac{1}{c} \right) = R \ln c \quad [\text{J/mol K}]$$

som kan bli vilkårlig stor om vi har mange nok komponenter.

Kommentar. Ligningen (B.23) for ideell blandingsentropi er av fundamental betydning, og er faktisk grunnlaget for alle reaksjons- og damp/væske-likevektsberegninger.

B.6 Likevekt

Vi nevnte at den totale entropien (i universet) alltid øker. Mer generelt har vi at **entropien i ethvert isolert system alltid øker** (et isolert system er et lukket system uten utveksling av varme og arbeid med omgivelsene, og universet kan betraktes som et spesialtilfelle av et isolert system). Men i et isolert system er det begrenset hvor mye entropien kan øke, og man vil etter hvert nærme seg en **likevektsstilstand**:

Overlatt til seg selv vil et isolert system gå mot en likevektsstilstand der entropien har et maksimum.

I et system i likevekt vet vi fra erfaring at temperatur og trykk er uniform og sammensetningen er også uniform innenfor hver fase (men det kan være flere faser med ulik sammensetning). Vi vet også at kjemisk likevekt vil innstilles (men her kan enkelte reaksjoner gå så langsomt at man i praksis må se bort fra dem). Disse observasjonene kan utledes matematisk ved at vi søker tilstanden med maksimum entropi.

Eksempel B.8 Temperaturlikevekt. Vi betrakter et isolert system som består av to legemer; et legeme (f.eks. et varmt badekar) med temperatur T_1 og et annet legeme (f.eks. luft) med temperatur T_2 , og vi har initielt at $T_1 > T_2$. Den totale entropien i systemet er gitt ved $S = S_1 + S_2$. Hvis vi overfører varmemengden $|\delta Q|$ fra badekaret til luften vil entropien i badekaret endres med $dS_1 = -|\delta Q|/T_1$ (den avtar), mens entropien i luften vil endres med $dS_2 = |\delta Q|/T_2$ (den øker). Så lenge $T_1 > T_2$ vil $|dS_2| > |dS_1|$ og den totale entropiendringen $dS = dS_1 + dS_2$ er positiv. Ved likevekt vil entropien ha nådd sin maksimale verdi og $dS = 0$, og vi har at $T_1 = T_2$, som stemmer med våre observasjoner.

⁴ Inspiret av termodynamikken benytter man også innen kommunikasjonsteknikken begrepet entropi, definert tilsvarende (B.23) men med x_i erstattet av sannsynlighet. Informasjon er det negative av entropien, og ved kommunikasjon avtar alltid informasjonsinnholdet, dvs. entropien øker.

B.6.1 Likevekt ved konstant temperatur og trykk: Gibbs energi

Det var den amerikanske fysikeren Josiah Williard Gibbs (1839-1903) ved Yale University som på slutten av 1800-tallet la grunnlaget for den moderne kjemiske termodynamikken. Selv om han var den første i USA til å ta en doktorgrad i teknologi (*engineering*), var han en teoretiker som arbeidet for seg selv uten mye kontakt med praktiske problemstillinger. Hans arbeider har imidlertid i ettertid hatt enorm praktisk betydning.

Man kan alltid bestemme likevektstilstanden ved å maksimere den totale entropien. Men ofte er man interessert i likevektstilstanden ved en gitt verdi av T og p og da er det hensiktsmessig å skrive likevektsbetingelsen på en annen form ved å innføre Gibbs energi G . Vi skal utlede denne betingelsen ved å betrakte et lukket system (men siden G er en tilstandsfunksjon vil den gjelde generelt). Termodynamikkens 2. lov sier at for alle virkelige prosesser er

$$\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} \geq 0$$

der ΔS er en tilstandsfunksjon. Vi antar at interaksjonen med omgivelsene skjer reversibelt. Siden temperaturen antas konstant har vi da fra (B.4) at

$$\Delta S_{\text{sur}} = -\frac{Q}{T_{\text{sur}}} = -\frac{Q}{T}$$

Siden trykket p er konstant er videre $Q = \Delta H$ (gjelder for lukket system med konstant trykk og reversibelt pV -arbeid, se (A.31)). Fra termodynamikkens 2. lov har vi da at alle virkelige prosesser ved konstant T og p må tilfredsstille $\Delta S - \Delta H/T \geq 0$ eller

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (\text{B.24})$$

Vi innfører systemets "Gibbs energi" definert ved $G = H - TS$, og siden T er konstant ser vi fra (B.24) at vi for alle naturlige prosesser må ha

$$\Delta G \leq 0 \quad (\text{konstant } T \text{ og } p) \quad (\text{B.25})$$

Med andre ord vil alle naturlige prosesser ved gitt T og p gå i en slik retning at G reduseres. Til slutt vil vi nå en (intern) likevektstilstand der systemets Gibbs energi G har nådd sitt minimum, og vi har at

$$\Delta G = 0 \quad (\text{likevekt ved konstant } T \text{ og } p) \quad (\text{B.26})$$

eller på differensiell form $(dG)_{T,p} = 0$.

B.6.2 Kjemisk likevekt

Vi betrakter her kjemisk likevekt ved gitt temperatur og trykk. Anta at reaktantene A og B reagerer til produktene C og D etter følgende generelle reaksjonsligning:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i = \nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D \quad (\text{B.27})$$

der ν_i er den støkiometriske koeffisienten for komponent i som er negativ for reaktanter. Vi skal nå anvende likevektsbetingelsen (B.26) på kjemisk likevekt, dvs. vi antar at endringer i G skyldes at det skjer en kjemisk reaksjon. Likevektsbetingelsen blir at endringen i Gibbs energi for hver reaksjon⁵ er 0, dvs.

$$\Delta_r G = 0 \quad (\text{konstant } T \text{ og } p) \quad (\text{B.28})$$

⁵ La ξ [mol] være reaksjonsomfanget for en reaksjon. Da har vi ved likevekt ved gitt T og p at $(dG)_{T,p} = \Delta_r G \cdot d\xi = 0$ der $\Delta_r G$ [J/mol] er endringen i Gibbs energi for reaksjonen. Siden dette må gjelde for enhver verdi av $d\xi$ blir likevektbetingelsen at $\Delta_r G(T,p) = 0$.

Her er

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \bar{G}_i \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{B.29})$$

der $\bar{G}_i = \bar{G}_i(T, p)$ er (partiell) Gibbs energi for komponent i i blandingen (\bar{G}_i kalles også det *kjemiske potensial* og gis symbolet μ_i). Vi kan videre skrive $\mu_i = \bar{G}_i(T, p) = \bar{H}_i(T, p) - T \bar{S}_i(T, p)$. Endringen i Gibbs energi ved reaksjonen er da (ved gitt T og p)

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \bar{G}_i = \underbrace{\sum_i \nu_i \bar{H}_i}_{\Delta_r H} - T \underbrace{\sum_i \nu_i \bar{S}_i}_{\Delta_r S} \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{B.30})$$

For **ideell gass** har vi fra (B.19) og (B.21) at

$$\bar{H}_i(T, p) = H_i^*(T, p^\ominus) \quad (\text{B.31})$$

$$\bar{S}_i(T, p) = S_i^*(T, p^\ominus) - R \ln(p_i/p^\ominus) \quad (\text{B.32})$$

Fordi vi betrakter kjemiske reaksjoner er det hensiktsmessig å velge elementene som referanse, dvs. $H_i^*(T, p^\ominus) = H_i^\ominus(T)$ (standard dannelsesentalpi ved temperatur T) og $S_i^*(T, p^\ominus) = S_i^\ominus(T)$ (standard dannelsesentropi ved temperatur T). Vi får da at det kjemiske potensial for ideell gass kan skrives

$$\mu_i = \bar{G}_i(T, p) = G_i^\ominus(T) + RT \ln(p_i/p^\ominus) \quad (\text{B.33})$$

der $G_i^\ominus(T) = H_i^\ominus(T) - TS_i^\ominus(T)$ er standard Gibbs (dannelses)energi for komponent i (dvs. Gibbs energi for å danne komponent i i sin standardtilstand som ideell gass fra elementene i deres standardtilstand — alt ved temperatur T og standard trykk $p^\ominus = 1$ bar).

For reelle gasser, væsker og faste stoffer kan vi mer generelt i (B.33) innføre aktiviteten a_i i forhold til en definert standardtilstand ved T og 1 bar (for gasser er standardtilstanden ideell gass). Vi kan da skrive det kjemiske potensial som

$$\mu_i = \bar{G}_i(T, p) = G_i^\ominus(T) + RT \ln a_i \quad (\text{B.34})$$

Fra (B.29) og (B.34) har vi for reaksjonen (B.27)

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \bar{G}_i = \sum_i (\nu_i G_i^\ominus(T) + \nu_i RT \ln a_i)$$

$$= \Delta_r G^\ominus + RT (\nu_A \ln a_A + \nu_B \ln a_B + \nu_C \ln a_C + \nu_D \ln a_D)$$

Her gjelder for logaritmer at

$$n \ln a = \ln a^n \quad \text{og} \quad \ln a^n + \ln b^m = \ln(a^n b^m)$$

så dette kan skrives

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \prod_i a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \quad (\text{B.35})$$

der $\Delta_r G^\ominus$ er standard endring i Gibbs energi for reaksjonen ved T og $p^\ominus = 1$ bar, og Q er definert ved

$$Q \triangleq \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (\text{B.36})$$

Ved kjemisk likevekt er fra (B.28) $\Delta_r G(T, p) = 0$ og vi utleder likevektsbetingelsen ved gitt T og p :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q = 0 \quad (\text{B.37})$$

Vi innfører nå *likevektskonstanten* K definert ved

$$\boxed{\ln K(T) \triangleq -\frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT}} \quad (\text{B.38})$$

Likevektsbetingelsen for reaksjonen (B.27) kan da skrives $\ln Q = \ln K$ eller $K = Q$ eller

$$\boxed{K = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}} \quad (\text{gitt } T, p) \quad (\text{B.39})$$

der vi i den siste likheten har antatt at A og B er reaktanter.

- a_i er aktiviteten i forhold til komponentens standardtilstand som er benyttet ved beregningen av likevektskonstanten K . Merk at vi for hver komponent har frihet til å velge den standardtilstanden som er mest hensiktsmessig. For eksempel, for gassfasereaksjoner velger vi vanligvis ideell gass som standardtilstand for alle komponenter (selv om enkelte av komponentene kanskje er væske ved 298.15 K). Aktiviteten er generelt en funksjon av T , p og sammensetning.
- For gasskomponenter er standardtilstanden ideell gass ved T og $p^\ominus = 1$ bar.
 - For *ideell gass* har vi da som vist i (B.33) at

$$a_i = \frac{p_i}{p^\ominus} = x_i \frac{p}{p^\ominus} \quad (\text{B.40})$$

der p_i er partialtrykket og $p^\ominus = 1$ bar, dvs. aktiviteten er direkte proporsjonal med partialtrykket og uavhengig av temperaturen.

- For **reelle gasser** erstatter vi partialtrykket med fugasitet og skriver $a_i = f_i/p^\ominus$ der f_i [bar] er komponentens fugasitet, eller vi skriver $a_i = \phi_i p_i/p^\ominus$ der ϕ_i er fugasitskoeffisienten. For en ideell gass er fugasitskoeffisientene lik 1.

For væskekomponenter er vanligvis standardtilstanden ren væske ved T og 1 bar og vi skriver ofte $a_i = \gamma_i x_i$ der γ_i er aktivitetskoeffisienten. For en ideell væskeblanding er aktivitetskoeffisientene lik 1.

- Vanligvis beregner vi $\Delta_r G^\ominus(T)$ fra

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\ominus(i, T) \quad [\text{J/mol}]$$

der $\Delta_f G^\ominus(i, T)$ [J/mol] er Gibbs dannelsesenergi for komponent i (i forhold til elementene i sin standard tilstand ved 298.15 K og 1 bar), og ν_i er støkometrisk koeffisient for komponent i i reaksjonen. I referanseverk (f.eks. SI Chemical Data) finner vi oppgitt Gibbs dannelsesenergi ved 298 K, dvs. vi kan enkelt finne standard Gibbs reaksjonsenergi ved 298 K,

$$\Delta_r G^\ominus(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\ominus(i, 298)$$

For å beregne $\Delta_r G^\ominus(T)$, og derved likevektskonstanten, ved andre temperaturer kan vi bruke

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(298) + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p^\ominus(T) dT \quad (\text{B.41})$$

$$\Delta_r S^\ominus(T) = \Delta_r S^\ominus(298) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_p^\ominus(T)}{T} dT \quad (\text{B.42})$$

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) - T \Delta_r S^\ominus(T) \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{B.43})$$

der $\Delta_r C_p^\ominus(T) = \sum_i \nu_i C_p^\ominus(i, T)$ er endringen i varmekapasitet ved reaksjonen.

Litt mer om likevektskonstantens temperaturavhengighet

Likevektskonstanten $K(T)$ er en funksjon av temperaturen, og for å studere dette nærmere tar vi utgangspunkt i definisjonen av likevektskonstanten:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\ominus(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus(T)}{R} \quad (\text{B.44})$$

Hvis vi differensierer (B.44) får van't Hoff's ligning⁶

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus(T)}{RT^2} \quad (\text{B.45})$$

eller

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^\ominus(T)}{R} \quad (\text{B.46})$$

dvs. når vi plotter $\ln K$ som funksjon av $1/T$ er stigningen lik $-\Delta_r H^\ominus(T)/R$.

I praktiske beregninger kan man tenke seg fire alternative antagelser ved beregning av likevektskonstantens temperaturavhengighet:

1. *Meget grov antagelse:* Anta at K er uavhengig av T (dette er kun OK hvis reaksjonsvarmen $\Delta_r H^\ominus$ er nær 0).
2. *Mindre grov antagelse:* Anta at $\Delta_r H^\ominus$ er uavhengig av temperaturen. Integrasjon av (B.45) gir da den "integrerte formen" av van't Hoff's ligning

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{B.47})$$

3. *"Liten" antagelse:* Anta at varmekapasitetene er konstante, eller mer eksakt at endringen i varmekapasitet ved reaksjonen, $\Delta_r C_p^\ominus = \sum_i \nu_i C_p^\ominus(i)$, er uavhengig av temperaturen. Med denne antagelsen forenkles (B.41) og (B.42) til

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T - 298.15) \quad (\text{B.48})$$

$$\Delta_r S^\ominus(T) = \Delta_r S^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot \ln \frac{T}{298.15} \quad (\text{B.49})$$

og vi beregner $\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) - T \Delta_r S^\ominus(T)$ og fra dette $K(T) = \exp\{-\Delta_r G^\ominus(T)/RT\}$.

4. *Ingår antagelse:* Vi bruker data for varmekapasiteten $C_p^\ominus(T)$ sin avhengighet av temperaturen fra referanseverk⁷ for eksempel på formen

$$C_p^\ominus(T) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3$$

Integrasjon av ligningene (A.40) og (B.10) gir da entalpien og entropien for hver komponent ved temperaturen T ,

$$\Delta_f H_i^\ominus(T) = \Delta_f H_i^\ominus(T_0) + A_i(T - T_0) + \frac{B_i}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{C_i}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{D_i}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (\text{B.50})$$

$$\Delta_f S_i^\ominus(T) = \Delta_f S_i^\ominus(T_0) + A_i \ln \frac{T}{T_0} + B_i(T - T_0) + \frac{C_i}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{D_i}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (\text{B.51})$$

⁶ Utledningen av (B.45) som er antydet her, der vi differensierer (B.44), forutsetter egentlig konstante $\Delta_r H^\ominus$ og $\Delta_r S^\ominus$ (uavhengig av temperatur). Imidlertid gir en mer komplisert utledning, der vi bruker Gibbs-Helmholtz-ligningen, se (B.76), at van't Hoff's ligning (B.45) er eksakt, dvs. den gjelder også når $\Delta_r H^\ominus(T)$ og $\Delta_r S^\ominus(T)$ ikke er konstante.

⁷ En god kilde for ideell-gass-varmekapasiteter er: Poling, Prausnitz and O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th Ed., McGraw-Hill (2001).

Fra dette kan vi for reaksjonen bestemme

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\ominus(T)$$

$$\Delta_r S^\ominus(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f S_i^\ominus(T)$$

og vi beregner $\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) - T \Delta_r S^\ominus(T)$ og fra dette den eksakte verdien av $K(T) = \exp\{-\Delta_r G^\ominus(T)/RT\}$. Alternativt fås samme resultatet ved å bruke $\Delta_r C_p^\ominus(T) = \Delta_r A + \Delta_r B \cdot T + \Delta_r C \cdot T^2 + \Delta_r D \cdot T^3$ og integrere ligningene (B.41) og (B.42).

For bruk av metodene over vises det til ammoniakk-eksemplet på side 165.

B.7 Kort introduksjon til damp/væske-likevekt

Damp/væske-likevekt er viktig i mange praktiske beregninger. Det termodynamiske grunnlaget for faselikevekt er det samme som for kjemisk likevekt, dvs. at ved gitt T og p skal Gibbs energi G minimeres, som gir den nødvendige (men ikke tilstrekkelige) likevektsbetingelsen $(dG)_{T,p} = 0$ (se side 337). Her er $dG = G_g - G_l$, og likevektsbetingelsen blir $G_g = G_l$, dvs. Gibbs energi i de to fasene gass (g) er væske (l) er lik.

B.7.1 Damptrykk av ren komponent

Damptrykket $p^{\text{sat}}(T)$ av en væske ved en gitt temperatur er det resulterende likevektstrykket i gassfasen (dampen). Når temperaturen øker vil molekylene bevege seg raskere og det blir vanskeligere å holde dem i væskefasen og damptrykket øker. Men etter som damptrykket øker kommer gassmolekylene tettere sammen og til slutt nås det *kritiske punkt* (ved temperatur T_c og trykk p_c) der det ikke lenger er noen forskjell på væske og gass. Den kritiske temperaturen T_c er den høyeste temperaturen der en gass kan kondenseres til væske, og damptrykket er kun definert opp til T_c . Det kritiske trykket er typisk rundt 50 bar, men det kan variere fra 2.3 bar (helium) og opp til 1500 bar (kvikkolv).

For eksempel er damptrykket for vann 0.0061 bar ved 0 °C, 0.03169 bar ved 25 °C, 1.013 bar ved 100 °C, 15.54 bar ved 200 °C og $p_c = 220.9$ bar ved $T_c = 374.1^\circ\text{C}$ (kritisk punkt).

Den *eksakte Clapeyron-ligningen* gir følgende sammenheng mellom damptrykk og temperatur for en ren komponent

$$\frac{dp^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{\Delta_{\text{vap}} V} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V} \quad (\text{B.52})$$

der $\Delta_{\text{vap}} H = H_g - H_l$ [J/mol] er fordampningsvarmen ved temperaturen T og $\Delta_{\text{vap}} V = V_g - V_l$ [m³/mol] er forskjellen i molvolum mellom fasene. Tilsvarende uttrykk gjelder for damptrykk over faste stoffer.

Utledning av (B.52): Likevektsbetingelsen er $(dG)_{T,p} = 0$ der $dG = dG_g - dG_l$ er forandringen i Gibbs energi ved fordampningen fra væske (l) til damp (g), dvs. likevektsbetingelsen er $dG_g = dG_l$. Anta at det skjer en liten endring i T og p . Fra (B.72) er da $dG_l = V_l dp - S_l dT$ og $dG_g = V_g dp - S_g dT$, men siden vi antar at fasene fremdeles er i likevekt er $dG_l = dG_g$ og vi får $(V_g - V_l)dp - (S_g - S_l)dT$ og Clapeyron-ligningen følger.

I de fleste tilfeller er $V_g \gg V_l$ og for ideell gass er $V_g = p/RT$ og vi utleder fra (B.52) ved å bruke $\frac{1}{p}dp = d \ln p$ den *tilnærmede Clausius-Clapeyron ligningen*:

$$\frac{d \ln p^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (\text{B.53})$$

Denne gjelder ved lave trykk – typisk mindre enn 10 bar. Hvis fordampningsvarmen $\Delta_{\text{vap}}H$ antas konstant (uavhengig av T ; noe som riktignok er urealistisk siden den avtar med temperaturen og er 0 i det kritiske punkt) fås fra (B.53) den integrerte Clausius-Clapeyron-ligningen,

$$p^{\text{sat}}(T) = p^{\text{sat}}(T_0) \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{B.54})$$

der $p^{\text{sat}}(T_0)$ er damptrykket ved en gitt temperatur T_0 . En mer nøyaktig damptrykksligning er den empiriske **Antoine-ligningen** med tre konstanter

$$\ln p^{\text{sat}}(T) = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{B.55})$$

Merk at (B.54) er på formen (B.55) med $A = \ln p^{\text{sat}}(T_0) + \Delta_{\text{vap}}H/RT_0$, $B = \Delta_{\text{vap}}H/R$ og $C = 0$. Tallverdier for Antoine-konstantene A , B og C finnes i mange oppslagsbøker, f.eks. Poling, Prausnitz and O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th Ed., McGraw-Hill (2001).

Eksempel B.9 For vann finner vi oppgitt Antoine-konstantene $A = 18.3036$, $B = 3816.44$ og $C = -46.13$ når enheten for trykk er [mm Hg] og for temperatur [K]. Damptrykket ved 100°C blir da

$$p^{\text{sat}}(373.15\text{ K}) = e^{18.3036 - \frac{3816.44}{(373.15 - 46.13)}} = 759.94 \text{ mmHg} = \frac{759.94}{750.1} \text{ bar} = 1.013 \text{ bar}$$

som stemmer bra med den eksperimentelle verdien på 1 atm = 1.01325 bar. **Merk:** Antoine-konstanten A med trykk i [bar] er $A[\text{bar}] = A[\text{mmHg}] - \ln 750.1 = A[\text{mmHg}] - 6.6202$, dvs. med trykk i [bar] får vi for vann: $A = 11.6834$, $B = 3816.44$, $C = -46.13$.

Øving B.1 Anta at luftrykket typisk varierer mellom 960 mbar (lavtrykk) og 1040 mbar (høytrykk). Hvor mye endres kokepunktet for vann? (Svar. 2.24 K)

Kommentar. Vi merker oss likheten mellom (B.53) for temperaturavhengigheten av damptrykket og van't Hoff's ligning (B.45) for temperaturavhengigheten av den kjemiske likevektskonstanten K . Dette er naturligvis ikke tilfeldig, og vi kan tenke oss fordampningen som et spesialtilfelle av en endoterm "kjemisk reaksjon". For å beregne likevektskonstanten K for denne "reaksjonen" må vi kjenne $\Delta_r G^\ominus$ for en standard endring, dvs. fra væske i standard tilstand ved T og 1 bar til damp i standard tilstand ved T og 1 bar. Vi kan tenke oss tre trinn: 1) Væske fra 1 bar til p^{sat} (neglisjerbare endringer i G siden V_i er liten) 2) Fordampning av væske til damp ved T og p^{sat} (her har vi likevekt så $\Delta G = 0$). 3) Damp fra p^{sat} til 1 bar (for ideell gass er for denne prosessen $\Delta G = RT \ln(p^\ominus/p^{\text{sat}})$). Vi har da at $K = p^\ominus/p^{\text{sat}}$ og Clausius-Clapeyrons ligning følger som et spesialtilfelle av (B.45).

B.7.2 Ideell blanding: Raoults lov

Damp/væske-likevekt for blandinger er et stort fagfelt i seg selv. Det enkleste tilfellet er **ideell blanding** der Raoults lov sier at partialtrykket p_i er likt damptrykket av ren komponent i multiplisert med molfraksjonen x_i av komponenten i væskefasen, dvs.

$$p_i = x_i p_i^{\text{sat}}(T) \quad (\text{B.56})$$

Her er partialtrykket definert ved $p_i = y_i p$, der p er (total)trykket og y_i er molfraksjon i gassfasen. Vi kan da skrive Raoults lov på formen

$$y_i p = x_i p_i^{\text{sat}}(T) \Leftrightarrow \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^{\text{sat}}(T)}{p} \quad (\text{B.57})$$

Relativ flyktighet

La oss betrakte to komponenter i en blanding; en "lett" (L) og en "tung" (H). Den **relative flyktigheten** α er definert ved

$$\alpha \triangleq \frac{y_L/x_L}{y_H/x_H} \quad (B.58)$$

For en **ideell blanding** som følger Raoult's lov har vi da fra (B.57) at

$$\alpha = \frac{y_L/x_L}{y_H/x_H} = \frac{p_L^{\text{sat}}(T)}{p_H^{\text{sat}}(T)} \quad (B.59)$$

dvs. α er her lik forholdet mellom de rene komponenters damptrykk. Hvis fordampningsvarmen for de to komponentene er ganske lik så vil α endres lite med temperaturen.

Approksimasjonen om **konstant relativ flyktighet** (uavhengig av sammensetning og temperatur) brukes ofte i beregninger, og baserer seg altså på følgende antagelser

- Ideell væskeblanding slik at Raoult's lov gjelder (da er α uavhengig av sammensetningen)
- Komponentene har omrent lik fordampningsvarme (da er α uavhengig av temperaturen)

Disse antagelsene holder ofte godt for separasjon av "like" komponenter.

Antagelsen om konstant α er dårlig for mange ikke-ideelle blandinger. F.eks. for blandinger som danner azeotroper vil endog rekkefølgen mellom lett og tung komponent endres når sammensetningen endres, dvs. vi har $\alpha = 1$ i azeotroppunktet mens $\alpha > 1$ på den ene siden av azeotroppunktet og $\alpha < 1$ på den andre siden (der den "tunge" komponenten (H) har blitt den letteste).

Estimering av relativ flyktighet. For en ideell blanding gjelder følgende tilnærmede uttrykk for sammenhengen mellom relativ flyktighet α og kokepunktstforskjellen $T_{bH} - T_{bL}$ mellom komponentene:

$$\ln \alpha \approx \underbrace{\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_b}}_{\text{Typisk } \approx 10.2} \cdot \frac{T_{bH} - T_{bL}}{T_b} \quad (B.60)$$

der $T_b = \sqrt{T_{bH} \cdot T_{bL}}$ er det geometrisk midlere kokepunkt, fordampningsvarmen $\Delta_{\text{vap}}H$ (ved kokepunktet) antas omrent lik for de to komponentene, og den typiske verdien $\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_b} \approx \frac{85\text{J/mol K}}{8.31\text{J/mol K}} = 10.2$ følger av Troutons regel (se side 332). For eksempel, hvis kokepunktstforskjellen er 10 K og kokepunktet er 350 K så er typisk $\alpha \approx e^{10.2 \cdot 10/350} = 1.34$. **Utleddning av (B.60).** Hvis vi antar at fordampningsvarmen er konstant gir (B.54) når vi betrakter lett komponent og velger $T_0 = T_{bL}$:

$$p_L^{\text{sat}}(T_{bH}) = \underbrace{p_L^{\text{sat}}(T_{bL})}_{1 \text{ atm}} \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_{bH}} - \frac{1}{T_{bL}} \right) \right]$$

Den relative flyktigheten hvis vi antar Raoult's lov er da

$$\alpha = \frac{p_L^{\text{sat}}(T_{bH})}{p_H^{\text{sat}}(T_{bH})} = \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_{bH}} - \frac{1}{T_{bL}} \right) \right]$$

hvor den siste likheten gjelder fordi ved kokepunktet er $p_L^{\text{sat}}(T_{bL}) = p_H^{\text{sat}}(T_{bH}) = 1 \text{ atm}$ (vi har her valgt kokepunktet ved 1 atm, men vi kunne gjerne velge et annet trykk). \square

Eksempel B.10 La oss bruke (B.60) til å bestemme en tilnærmet verdi for relativ flyktighet for blandingen metanol (L) - etanol (H). Vi finner følgende data for de to komponentene

$$\text{Metanol : } T_{bL} = 337.8\text{K}; \Delta_{\text{vap}}H(T_{bL}) = 35.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Etanol : } T_{bH} = 351.5\text{K}; \Delta_{\text{vap}}H(T_{bH}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$$

Geometrisk midlere kokepunkt er da $T_b = 344.6\text{ K}$ og midlere fordampningsvarme er $\Delta_{\text{vap}}H = 37.9\text{ kJ/mol}$ og vi får $\Delta_{\text{vap}}H/RT_b = 13.25$ (som er en del høyere enn verdien på 10.2 ifølge Troutons regel). Kokepunktfsorskjellen er 13.7 K og vi estimerer $\alpha \approx \exp \frac{12.90-13.7}{344.6} = 1.69$. Den eksperimentelle verdien er ca. 1.73.

Det understrekkes at den forenklede formelen (B.60) primært er for å gi innsikt, og man bør alltid søke å fremskaffe eksperimentelle data for damp/væske-likevekten.⁸

B.7.3 Ikke-ideell blanding

I dette avsnittet oppsummeres ligningene som brukes for beregning av damp/væske-likevekt for ikke-ideelle blandinger. Det er tatt med for oversiktens skyld, og du må konsultere andre bøker for å kunne bruke det i praktiske beregninger. Tre grunnleggende forskjellige metoder er i bruk

1. Basert på K-verdier
2. Basert på aktivitetskoeffisienter (for lave trykk og subkritiske komponenter)
3. Basert på samme tilstandsligning for begge faser (for moderat ikke-ideelle blandinger og høye trykk)

K-verdi

Tidligere var metoder basert på K-verdier mye i bruk. K-verdien er definert for hver komponent som forholdet

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{B.61})$$

der x_i er molfraksjonen i væskefasen og y_i er molfraksjonen i gassfasen i likevekt. Generelt er "K-verdien" en funksjon av temperatur T , trykk p og sammensetning (x_i og y_i). For ideelle blandinger har vi fra (B.57) at $K_i = p_i^{\text{sat}}(T)/p$, dvs. K-verdien er uavhengig av sammensetningen. Mer generelt kan K-verdien beregnes fra en av de to metodene gitt under.

Aktivitetskoeffisient

For en ikke-ideell blanding skriver vi ofte damp/væske-likevekten på formen

$$\underbrace{\phi_i^V \cdot y_i \cdot p}_{f_i^V} = \underbrace{\gamma_i \cdot x_i \cdot \phi_i^{\text{sat}} \cdot p_i^{\text{sat}}(T) \cdot \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p \bar{V}_i^L dp \right]}_{f_i^L} \quad (\text{B.62})$$

der f_i^V er fugasiteten i dampfasen og f_i^L er fugasiteten i væskefasen. Videre er $\phi_i^V(T, p, y_i)$ og $\phi_i^{\text{sat}}(T)$ fugasitetskoeffisientene som bestemmes fra en tilstandsligning for gassfasen, og $\gamma_i(x_i, T)$ er aktivitetskoeffisienten for væskefasen som kan bestemmes fra eksperimentelle data eller fra en gruppebidragsmetode som UNIFAC. Det siste eksponsialleddet er den såkalte Poynting-faktoren som korrigerer for trykkets innflytelse på væskefasen (dette ledet neglisjeres vanligvis, dvs. settes lik 1). For det ideelle tilfellet er videre $\phi_i^V = 1$, $\phi_i^{\text{sat}} = 1$ (ideell gass) og $\gamma_i = 1$ (ideell væskeblanding) og vi utleder Raoults lov: $y_i p = x_i p_i^{\text{sat}}$.

⁸ Et anerkjent referanseverk for eksperimentelle damp/væske-likevektsdata for blandinger er: J. Gmehling og U. Onken, *Vapor-liquid equilibrium data collection*, Dechema Chemistry Data Series (1977-)

Samme tilstandslegning for begge faser

For blandinger som ikke viser alt for stort avvik fra idealitet (f.eks. hydrokarbonblandinger) kan man bruke samme tilstandslegning for begge faser (f.eks. SRK-legningen), og vi får

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \quad (\text{B.63})$$

der fugasitetskoeffisientene ϕ_i^V og ϕ_i^L bestemmes fra tilstandslegningen. K-verdien er da $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$.

B.7.4 Henrys lov

Raoults lov kan ikke brukes for "overkritiske" komponenter ("gasser") der T er over kritiske temperatur T_c for komponenten. Dette skyldes at damptrykket $p^{\text{sat}}(T)$ kun er definert for $T \leq T_c$. Men også overkritiske komponenter har en løselighet i væske, for eksempel kan CO_2 løses i vann ved 50 °C selv om den kritiske temperatur for CO_2 er 31 °C. "Heldigvis" er konsentrasjonen i væskefasen av overkritiske (og andre "lette") komponenter vanligvis lav og man kan ofte bruke **Henrys lov**. Henrys lov er basert på at det ved tilstrekkelig lav konsentrasjoner, selv for ikke-ideelle blandinger, er en lineær sammenheng mellom en komponents fugasitet ("termodynamisk partialtrykk") i gassfasen og væskekonsentrasjonen:

$$f_i^V = H_i(T) \cdot x_i \quad (x_i \rightarrow 0) \quad (\text{B.64})$$

Henrys konstant H_i [bar] er kun en funksjon av temperatur (i alle fall for ved trykk under ca. 50 bar; ved svært høye trykk må man ta med "Poynting-faktoren" for trykkets innflytelse på væskefasen). Hvis trykket p er tilstrekkelig lavt, kan man anta ideell gassfase der $f_i^V = p_i = y_i p$ (partialtrykket), og Henrys lov blir

$$y_i = \frac{H_i}{p} x_i \quad (x_i \rightarrow 0, \text{ lavt } p) \quad (\text{B.65})$$

Området for gyldigheten av Henrys lov varierer, men typisk holder den for x_i lik 0.03 eller lavere, og trykk p ca. 20 bar eller lavere.

Vann. Henrys konstant for løseligheten av noen gasser i vann ved 0 °C og 25 °C er:

Komponent	H_i [bar] (0 °C)	H_i [bar] (25 °C)
i		
H_2	58200	71400
N_2	53600	84400
CO	35700	60000
O_2	25800	44800
CH_4	22700	41500
C_2H_4	5570	11700
CO_2	740	1670
Cl_2	—	635
H_2S	270	545

For en ideell blanding (væskefasen) er Henrys konstant lik komponentens damptrykk (se B.57), og Henrys konstant vil derfor normalt øke med økende temperatur. For eksempel, for løseligheten av CO_2 i vann varierer Henrys konstant fra 740 bar ved 0 °C til 3520 bar ved 60 °C.

Ammoniakk. Men det finnes unntak fra regelen om at Henry's konstant øker med T . Et unntak er løseligheten av N_2 og H_2 i ammoniakk:

Komponent	H_i [bar]	H_i [bar]
i	($-25^\circ C$)	($25^\circ C$)
H_2	48000	15200
N_2	26000	8900

Generelt anbefales det å bruke tilstandsligninger for beregning av gassløslighet. Verdiene for løseligheten i ammoniakk er beregnet med SRK tilstandsligning med interaksjonsparameter $k_{ij} = 0.226$ mellom ammoniakk og nitrogen, og $k_{ij} = 0$ mellom ammoniakk og hydrogen.

Eksempel B.11 Trykket av CO_2 over en vannløsning ved $25^\circ C$ er 3 bar. Oppgave: (a) Beregn konsentrasjonen av CO_2 i løsningen [mol/l]. (b) Hvilket gassvolum av CO_2 ved 1 atm og $25^\circ C$ er løst i 1 l løsning?

Løsning. (a) Vi antar ideell gass og fortynnet løsning. Fra Henrys lov har vi at $p_i = H_i x_i$ der $H_i = 1670$ bar og $p_i = 3$ bar. Dette gir $x_i = 3/1670 = 0.0018$ [mol CO_2 / mol] (som bekrefter at vi har fortynnet løsning). I 1 l løsning er det da (regner som for rent vann): $(1 \text{ kg}) / (18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}) = 55.5 \text{ mol}$. Dvs. konsentrasjonen av CO_2 er $c_i = x_i \cdot 55.5 \text{ mol/l} = 0.10 \text{ mol/l}$.

(b) Molvolumet av en ideell gass ved 1 atm og $25^\circ C$ er $V_m = RT/p = 8.31 \cdot 298.15 / 1.01325 \cdot 10^5 = 0.02445 \text{ m}^3/\text{mol} = 24.45 \text{ l/mol}$. I 1 l vannløsning er det 0.10 mol CO_2 , og volumet av dette som gass ved 1 atm er da 2.45 l.

B.8 Termodynamikkens fundamentale ligning og totale differensialer

Vi holder oss i denne boka unna de fleste av termodynamikkens tilsynelatende mystiske sammenhenger av partiell deriverte, men la oss likevel oppsummere noe av det.

Utgangspunktet er at et termodynamisk system i intern likevekt har $2 + c$ uavhengige variable (se side 289), der c er antall komponenter. For eksempel kan vi angi T , p + mengdene av de c komponentene. Disse variablene beskriver tilstanden i systemet, og man kan så beregne fra disse alle andre tilstandsvvariable (f.eks. V , U , S , etc.). Hovedgrunnen til det tilsynelatende mylderet av formler er at det er mange måter å spesifisere de to frihetsgradene på, i stedet for å angi T og p . De "naturlige" (kanoniske, mest hensiktsmessige) variable avhenger av hvilken termodynamiske funksjon vi betrakter.

La oss starte med indre energi der de "naturlige" variable viser seg å være S og V (+ molmengdene), dvs. vi har den *fundamentale ligningen*

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (\text{B.66})$$

Vi er interessert i endringer i U og uttrykker det totale differensialet

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_c} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_c} dV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_k (k \neq i)} dn_i \quad (\text{B.67})$$

Men fra termodynamikkens 1. lov er for et lukket system $dU = dQ + dW$ og for en reversibel prosess er $dQ = TdS$ og $dW = -pdV$ (ved konstant sammensetning), og ved å legge til

bidraget for moltallsendringer (uttrykt ved kjemisk potensial μ) får vi den *fundamentale ligningen*:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (B.68)$$

Denne er her utledet for en reversibel prosess i et lukket system, men siden U er en tilstandsfunksjon gjelder (B.68) for alle systemer i intern likevekt. En sammenligning av (B.67) og (B.68) gir da følgende eksakte sammenhenger mellom temperatur, trykk og kjemisk potensial og de partielle deriverte av U :

$$\text{Temperatur : } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots, n_c} \quad (B.69)$$

$$\text{Trykk : } p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, \dots, n_c} \quad (B.70)$$

$$\text{Kjemisk potensial : } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_k (k \neq i)} \quad (B.71)$$

Dette er de termodynamiske definisjoner av trykk og temperatur. De stemmer heldigvis med våre "vanlige" definisjoner av trykk og temperatur fra dagliglivet.

I uttrykket (B.68) for indre energi er de uavhengige variable S og V , mens vi for praktiske beregninger ofte ønsker å spesifisere p og T . Er det noen funksjon som har p og T som "naturlige" variable? Ja, det er Gibbs energi definert ved

$$G = U + pV - TS$$

For å vise dette differensierer vi denne ligningen og får $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$ som kombinert med (B.68) gir

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (B.72)$$

som er et totalt differensial i variablene T , p og molmengder. Differensierer vi funksjonen $G(T, p, n_i)$ ser vi at

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_c}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, \dots, n_c}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k (k \neq i)} \quad (B.73)$$

Tilsvarende er for H de "naturlige" variable S og p og vi har

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (B.74)$$

og

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_1, \dots, n_c}; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_1, \dots, n_c} \quad (B.75)$$

Med ulike kombinasjoner og innføring av andre variable som varmekapasitet kan man utlede mange andre sammenhenger mellom de ulike partiell deriverte som nok synes mer eller mindre mystiske for de fleste, men som egentlig har et ganske enkelt grunnlag.

Eksempel B.12 Som et eksempel på en av disse "mystiske" sammenhengene la oss utlede Gibbs-Helmholtz-ligningen som sier at temperaturavhengigheten av funksjonen G/T er bestemt av entalpien (antar konstant sammensetning):

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad (B.76)$$

Bevis: Venstre side kan skrives $\frac{1}{T}(\partial G/\partial T)_p - \frac{G}{T^2}$, dvs. vi ønsker å vise at $(\partial G/\partial T)_p = (G - H)/T$. Men $(G - H)/T = -S$ som ifølge (B.73) er identisk med $(\partial G/\partial T)_p$ og ligningen er bevist.

APPENDIX C

Differensielle balanser: Eksempler

Vi har samlet noen vanskeligere eksempler der man må løse differensielle balanser som enten inneholder tid eller en romlig variabel.

C.1 Tømming av gassbeholder

Eksempel C.1 Tømming av gassbeholder. *Dette er det samme som eksempel 4.3 vist i Figur 4.5(b) (side 97): En beholder inneholder en gass ved 10 bar og 300 K (tilstand 1). Beholderen tømmes slik at slutt-trykket blir 1 bar. Beregn slutt-temperaturen (tilstand 2) når det antas adiabatisk prosess og $\gamma = C_p/C_V = 1.4$.*

Vi ga opp å løse denne oppgaven tidligere, men den kan løses ved å bruke den differensielle energibalansen. La volumet av beholderen være V . Antall mol på beholderen er n [mol] som varierer med tiden. Utstrømmen er \dot{n}_{ut} [mol/s]. Den totale materialbalansen gir

$$\frac{dn}{dt} = -\dot{n}_{\text{ut}} \quad [\text{mol/s}]$$

La oss se på energibalansen. Volumet av beholderen er konstant slik at $dV/dt = 0$. Videre er systemet adiabatisk slik at $\dot{Q} = 0$ og det tilføres ikke noe mekanisk arbeid dvs. $\dot{W}_s = 0$. Det er ingen innstrøm dvs. $\dot{H}_{\text{inn}} = 0$. Energibalansen tar da formen

$$\frac{dU}{dt} = -\dot{H}_{\text{ut}} \quad [\text{J/s}]$$

Vi har her at

$$U = nU_m = n(H_m - pV_m) \quad [\text{J}]$$

hvor $pV_m = RT$ (ideell gass), n og H_m [J/mol] varierer med tiden (dvs. de varierer med temperaturen). Tilsvarende er

$$\dot{H}_{\text{ut}} = \dot{n}_{\text{ut}}H_m$$

hvor vi har antatt perfekt blanding slik at ved ethvert tidspunkt $H_{m,\text{ut}} = H_m$. Innsatt i energibalansen fås nå

$$\frac{d}{dt}[n(H_m - RT)] = -\dot{n}_{\text{ut}}H_m$$

som etter innsetting av materialbalansen gir

$$n\frac{dH_m}{dt} - nRT\frac{dT}{dt} = -RT\dot{n}_{\text{ut}}$$

Vi har her at $\frac{dH_m}{dT} = C_{p,m}\frac{dT}{dt}$ og vi får

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{R}{C_{p,m} - R} T \frac{\dot{n}_{\text{ut}}}{n} = -(\gamma - 1) T \frac{\dot{n}_{\text{ut}}}{n}$$

hvor $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$. Vi er egentlig ikke så interessert her i selve tidsforløpet så la oss gange over med dt og innføre $\dot{n}_{ut}dt = -dn$ (fra materialbalansen). Vi får¹

$$\frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dn}{n} \quad (C.1)$$

Integrasjon fra tilstand 1 til tilstand 2 gir

$$\ln(T_2/T_1) = (\gamma - 1) \ln(n_2/n_1)$$

eller

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{\gamma-1}$$

Siden gassen er ideell har vi at

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (C.2)$$

Sammen med $p_2/p_1 = 0.1$, $T_1 = 300K$ og $(\gamma - 1)/\gamma = 0.286$ gir dette

$$T_2 = 0.1^{0.286} \cdot 300K = 155.38 K$$

(som er et kraftig temperaturfall, men det er riktig.) **Kommentar:** Det er interessant å merke seg at tilstandsendringen i prosessen følger den for en isentropisk prosess. Det sees ved å sammenligne (C.2) med (B.15).

C.2 Logaritmisk midlere temperaturforskjell

Vi skal her utlede uttrykket for logaritmisk midlere temperaturdifferanse for en ideell motstrøms varmeveksler ved å (1) sette opp differensielle energibalanser for de to sidene av varmeveksleren, (2) kombinere disse og (3) integrere den resulterende differensialligningen i $T_h - T_c$.

(1) Vi betrakter en liten (differensiell) del av varmeveksleren med areal dA , se Figur C.1. Varme overført er

$$dQ = (T_h - T_c)UdA \quad (C.3)$$

og en differensiell energibalanse på kald og varm side gir

$$m_c C_{p,c} (T_c - (T_c + dT_c)) = m_c C_{p,c} (-dT_c) = dQ \quad (C.4)$$

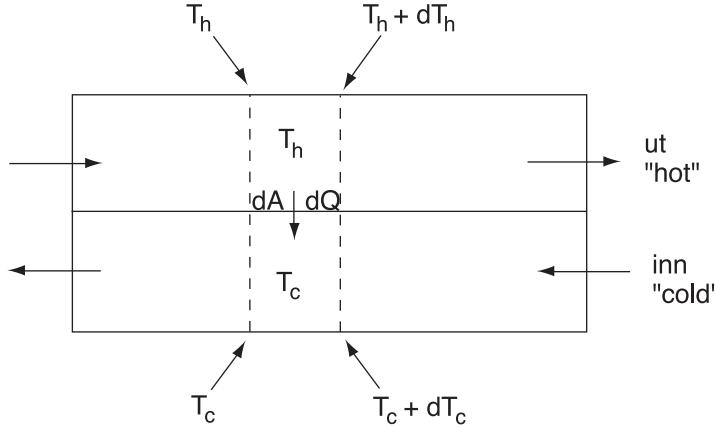
$$m_h C_{p,h} ((T_h + dT_h) - T_h) = m_h C_{p,h} dT_h = -dQ \quad (C.5)$$

hvor det negative tegnet på venstre side i (C.4) skyldes at vi går "mot strømmen" på kald side (se figuren).

(2) Fra (C.4)· $m_h C_{p,h}$ + (C.5)· $m_c C_{p,c}$ utleder vi

$$\begin{aligned} m_h C_{p,h} m_c C_{p,c} (dT_h - dT_c) &= (m_h C_{p,h} - m_c C_{p,c}) \underbrace{(T_h - T_c)UdA}_{dQ} \\ \Rightarrow \frac{d(T_h - T_c)}{T_h - T_c} &= \frac{m_h C_{p,h} - m_c C_{p,c}}{m_h C_{p,h} m_c C_{p,c}} UdA = -RUdA \end{aligned}$$

¹ En enklere utledning er å bruke energibalansen på formen $dU = -dH_{ut} = H_m dn$ (merk at dn er negativ). Videre er $dU = d(U_m n) = U_m dn + n dU_m$ og vi får $ndU_m = (H_m - U_m)dn = RTdn$ som med $dU_m = C_{V,m}dT$ gir (C.1).



Figur C.1: Energibalanse over liten (differensiell) del av motstrøms varmeveksler

hvor vi har innført

$$R = \frac{m_c C_{p,c} - m_h C_{p,h}}{m_h C_{p,h} m_c C_{p,c}}$$

(3) Vi integrerer langs varmeveksleren (fra 1 til 2) under antagelse om konstante varmekapasiteter

$$\ln \frac{(T_h - T_c)_2}{(T_h - T_c)_1} = \ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = -RUA \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = RUA \quad (\text{C.6})$$

Her er fra energibalansen over hele varmeveksleren

$$m_h C_{p,h} (T_{h,\text{inn}} - T_{h,\text{ut}}) = m_c C_{p,c} (T_{c,\text{ut}} - T_{c,\text{inn}}) = Q$$

som gir

$$\frac{Q}{m_h C_{p,h}} = T_{h,\text{inn}} - T_{h,\text{ut}}; \quad \frac{Q}{m_c C_{p,c}} = T_{c,\text{ut}} - T_{c,\text{inn}}$$

Differansen av disse er

$$Q \underbrace{\left(\frac{1}{m_h C_{p,h}} - \frac{1}{m_c C_{p,c}} \right)}_R = \underbrace{(T_{h,\text{inn}} - T_{c,\text{ut}})}_{\Delta T_1} - \underbrace{(T_{h,\text{ut}} - T_{c,\text{inn}})}_{\Delta T_2} \quad (\text{C.7})$$

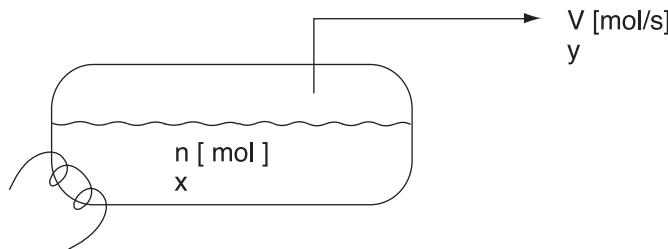
som kombinert med (C.6) gir

$$Q = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{R} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} UA \quad (\text{C.8})$$

□

C.3 Satsvis (Rayleigh) destillasjon

Et ett-trinns satsvis (eller mer eksakt semi-satsvis siden produkt tas av kontinuerlig) destillasjonsapparat er vist i figur C.2. Dette kalles ofte *Rayleigh destillasjon* eller åpen



Figur C.2: Ett-trinns satsvis destillasjon

destillasjon. Det som skjer er rett og slett at vi “koker av” en blanding, kondenserer dampen, og samler opp kondensatet. Vi vil få en separasjon av komponentene siden de letteste komponentene anrikes i gassfasen.

Anta at mengden væske i apparaturen er n [mol] og at vi fjerner mengden V [mol/s] ved oppvarming (V er her *vapor rate*, $V = Q/\Delta_{\text{vap}}H$ hvor Q er tilført varmemengde). La oss betrakte en komponent som har molfraksjon x i væskefasen og molfraksjon y i dampfasen. Vi neglisjerer holdup av gass i tanken, og setter opp massebalansene for beholdningen i væskefasen. Total massebalanse:

$$\frac{dn}{dt} = -V \quad [\text{mol/s}] \quad (\text{C.9})$$

Massebalanse for komponent (“beholdningen” av lett komponent ved et gitt tidspunkt er xn)

$$\begin{aligned} \frac{d(xn)}{dt} &= -yV \\ \Rightarrow n \frac{dx}{dt} + x \frac{dn}{dt} &= -yV \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Innsatt for dn/dt fra (C.9)

$$n \frac{dx}{dt} = -V(y - x) \quad (\text{C.11})$$

For en “lett” komponent vil $y - x$ være positiv og dx/dt negativ, dvs. x (molfraksjon av komponenten i væsken) avtar over tid.

(C.11) kan være litt vanskelig å løse siden n avhenger av tiden. Men ofte er vi egentlig ikke interessert i x som funksjon av tid, men snarere i x som funksjon av n . Et lite triks er da å dele (C.11) på (C.9) som gir

$$n \frac{dx}{dn} = y - x$$

som kan omordnes til

$$\frac{dn}{n} = \frac{dx}{y - x} \quad (\text{C.12})$$

som kalles *Rayleigh-ligningen*. Ligningen kan integreres hvis vi kjenner y som funksjon av x fra damp/væske-likevekten.

APPENDIX D

Oppsummering av hele boka

Vi oppsummerer her en del av de viktigste konseptene og formlene fra boka (det er kanskje vel mye formler, men det kan være greit å samle dem på ett sted).

Det viktigste grunnlaget for prosesstekniske beregninger er å definere et kontrollvolum og anvende balanseprinsippet på:

- masse totalt [kg]
- mol komponent [mol A] (inkl. støkiometri)
- energi [J] (hvis vi er interessert i temperaturendringer)
- impuls eller mekanisk energi (hvis vi er interessert i trykkendringer)

Her er en del viktige punkter å merke seg:

1. En strøm (og tilstanden av et system) er generelt spesifisert ved at man gir $c + 2$ uavhengige opplysninger (f.eks. c komponentmengder, temperatur og trykk). Her er c antall komponenter.
2. For ethvert kontrollvolum kan man generelt sette opp $c + 2$ uavhengige balanser. Disse er: c uavhengige massebalanser (f.eks. 1 total massebalanse og $c - 1$ uavhengige komponentbalanser), 1 energibalanse og 1 impulsbalanse eller mekanisk energibalanse.
3. Energibalansen for et **lukket system** der vi neglisjerer endringer i kinetisk og potensiell energi (termodynamikkens 1. lov) er

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{D.1})$$

der $\Delta U = U_f - U_0$ er endringen i systemets indre energi fra tidspunkt t_0 til t_f .

4. Indre energi U [J/mol] er en tilstandsfunksjon, dvs. en funksjon av sammensetning, temperatur og trykk. For en *ideell gass* er indre energi kun en funksjon av temperaturen.
5. Entalpi $H = U + pV$ [J/mol] er også en tilstandsfunksjon. dvs. en funksjon av sammensetning, temperatur og trykk. For en *ideell gass* er entalpien kun en funksjon av temperaturen.
6. Tilført varme Q og tilført arbeid W er *ikke* tilstandsfunksjoner, men *summen* er altså entydig bestemt av de to tilstandene, se (D.1).
7. Varmekapasiteten er definert som varmemengden som må tilføres et lukket system for å øke temperaturen 1 grad ved en reversibel prosess (dvs. samme varmemengde vil frigjøres ved avkjøling 1 grad). Ved oppvarming under *konstant volum* definerer vi da

$$C_V \triangleq \left(\frac{\partial Q^{\text{rev}}}{\partial T} \right)_V \quad [\text{J/K}] \quad (\text{lukket system})$$

For et lukket system med konstant volum fås fra energibalansen (1.lov; $dU = \delta Q + \delta W$) at $dU = \delta Q$ som gir følgende alternative (ekvivalente) definisjon

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [\text{J/K}]$$

Ved oppvarming under *konstant trykk* definerer vi tilsvarende

$$C_p \triangleq \left(\frac{\partial Q^{\text{rev}}}{\partial T} \right)_p \quad [\text{J/K}] \quad (\text{lukket system})$$

For et lukket system med konstant trykk fås fra energibalansen $dU = \partial Q - pdV$, dvs. $dH = dU + pdV = \partial Q$ som gir følgende alternative (ekvivalente) definisjon

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [\text{J/K}]$$

8. På molbasis gjelder for en ideell gass

$$C_p = C_V + R \quad [\text{J/mol, K}]$$

(Dette følger fordi for 1 mol ideell gass er $d(pV) = d(RT) = RdT$.)

9. Arbeidet W kan skrives som $W = W_{\Delta V} + W_s$ der $W_{\Delta V}$ er arbeid knyttet til volumendringer og W_s er nyttig mekanisk arbeid (akselarbeid). For et lukket system er pV -arbeidet for volumendringer gitt ved $\delta W_{\Delta V} = -p_{\text{ex}}dV$ [J], og vi får

$$W_{\Delta V} = - \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV$$

der p_{ex} er omgivelsenes trykk. For en reversibel prosess er $p_{\text{ex}} = p$.

10. For et **åpent system** (kontinuerlig prosess) gjelder følgende generaliserte versjon av termodynamikkens 1. lov (energibalansen) i (D.1) :

$$E_f - E_0 = E_{\text{inn}} - E_{\text{ut}} + Q + W \quad (\text{D.2})$$

der $W = W_{\Delta V} + W_s$ og $E = U + E_K + E_P + \dots$ er energien. I mange tilfeller er det tilstrekkelig å betrakte endringer i indre energi og vi har at $E = U$. Merk at i $W_{\Delta V}$ inngår også det pV -arbeidet som strømmene utfører pga. "inntrengningen" av sitt volum, dvs.

$$W_{\Delta V} = p_{\text{inn}} V_{\text{inn}} - p_{\text{ut}} V_{\text{ut}} - \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV$$

Her er ifølge definisjonen av entalpi

$$H_{\text{inn}} = U_{\text{inn}} + p_{\text{inn}} V_{\text{inn}}$$

$$H_{\text{ut}} = U_{\text{ut}} + p_{\text{ut}} V_{\text{ut}}$$

og energibalansen for et åpent system kan skrives

$$U_f - U_0 = H_{\text{inn}} - H_{\text{ut}} + Q + W_s - \int_{V_0}^{V_f} p_{\text{ex}} dV \quad (\text{D.3})$$

11. For et åpent stasjonært system (kontinuerlig prosess uten akkumulering) er $U_0 = U_f$ og $V_0 = V_f$ og energibalansen blir

$$H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}} = Q + W_s$$

(NB. Denne er **meget viktig** i prosessteknikken!). Ved å skrive $\Delta H = H_{\text{ut}} - H_{\text{inn}}$ skrives denne på formen

$$\Delta H = Q + W_s \quad (\text{D.4})$$

men merk at "Δ" her representerer forskjellen mellom inn- og utstrøm, mens "Δ" i (D.1) representerer forskjellen mellom start- og slutt-tidspunkt.

12. For et åpent system (kontinuerlig prosess) er det reversible akselarbeidet ved *trykkendringer* gitt ved:

$$\partial W_s^{\text{rev}} = V dp \quad [\text{J}]$$

(Ikke bland den sammen med $\partial W^{\text{rev}} = -pdV$ som altså er det reversible pV -arbeidet ved *volumendringer*). Integrert fra inntilstand 1 til uttilstand 2 fås

$$W_s^{\text{rev}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad [\text{J}]$$

På massebasis gir dette ($m = \rho V$)

$$\frac{W_s^{\text{rev}}}{m} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} \quad [\text{J/kg}]$$

13. Ligningene over brukes til å beregne kompresjonsarbeider for kontinuerlige prosesser. For 1 mol ideell gass er $V = RT/p$ og vi får

$$dW_s^{\text{rev}} = RT \frac{dp}{p} \quad [\text{J/mol}]$$

14. For *isoterm* reversibel kompresjon (som krever kjøling) fås ved integrasjon akselarbeidet (ideell gass):

$$W_s^{\text{rev}} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{J/mol}]$$

15. Ved *adiabatisk* reversibel kompresjon vil temperaturen stige. Hvis vi antar at $\gamma = C_p/C_V$ er konstant kan vi utlede $pV^\gamma = \text{konstant}$, eller ekvivalent (se side 306) at

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_p, m}$$

Akselarbeidet ved kompresjonen er fra energibalansen

$$W_s = C_p(T_2 - T_1) \quad [\text{J/mol}]$$

Merk at for en adiabatisk reversibel prosess er entropien konstant, og man kan utlede uttrykket for T_2/T_1 også fra denne forutsetning (se side 334).

16. Ovenfor har vi neglisjerte kinetisk og potensiell energi, men hvis dette ikke er riktig kan vi ganske enkelt "legge dem til" ved å erstatte indre energi U med $E = U + E_P + E_K$, der den potensielle energien for en masse m er

$$E_P = mgz \quad [\text{J}]$$

og den kinetiske energien er

$$E_K = \alpha \cdot m \frac{v^2}{2}$$

der vi definerer $v \text{ [m/s]} = \frac{q[\text{m}^3/\text{s}]}{A[\text{m}^2]}$ og faktoren α korrigerer for at hastighetsprofilen ikke er flatt (vi har $\alpha \approx 1$ for det mest vanlige tilfellet med turbulent strømning, mens $\alpha = 2$ for laminær rørstrømning).

Med potensiell og kinetisk energi inkludert blir den stasjonære energibalansen (D.4):

$$H_2 + m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 = H_1 + m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + Q + W_s \quad [\text{J}] \quad (\text{D.5})$$

(1 er her "inn" mens 2 er "ut"). Denne kan for eksempel brukes til å beregne temperaturfallet dersom en gass akselereres til en høyere hastighet i en dyse. (Merk at vi bruker energibalansen med kinetisk energi inkludert dersom vi ønsker å beregne hvilken effekt hastighetsendringer har på temperaturen).

17. I en varmeveksler overføres varme gjennom en vegg fra en varm til en kald strøm. Varmen overført er proporsjonal med arealet og med temperaturforskjellen, dvs. vi får

$$Q = UA\Delta T$$

der U [W/m²,K] er varmeovergangstallet. Her vil ΔT variere gjennom varmeveksleren, men hvis man antar konstant varmekapasitet kan man for ideell motstrøms (og også medstrøms) varmeveksling bruke det logaritmiske middel av temperaturforskjellene ved de to endene (1 og 2),

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}}$$

18. Entropi er en tilstandsfunksjon, og endringer kan beregnes for en (tenkt) reversibel prosess fra $dS = \delta Q^{\text{rev}}/T$.
19. For en ideell gass er

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{J/mol K}]$$

Merk at entropien for en ideell gass er en funksjon av trykket (mens entalpien for en ideell gass er uavhengig av trykket).

20. For en ideell blanding er blandingsentropien (som alltid er positiv) lik

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad [\text{J/mol K}]$$

21. Entropien og entalpien for en ideell gass-strøm beregnes da etter følgende formler

$$S(T, p) = \underbrace{\sum_i n_i S_{m,i}^*(T_0, p_0)}_{S^*(T_0, p_0)} + \int_T^{T_0} C_p(T) \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{p}{p_0} - R \sum_i n_i \ln x_i \quad [J/K]$$

$$H(T, p) = \underbrace{\sum_i n_i H_{m,i}^*(T_0, p_0)}_{H^*(T_0, p_0)} + \int_T^{T_0} C_p(T)T \quad [J]$$

der $C_p[J/K] = \sum_i n_i C_{p,m}(i)$ er blandingens varmekapasitet. Vanligvis velges elementene ved $T_0 = 298.15$ K og $p_0 = 1$ bar som referanse, og vi har

$$S^*(T_0, p_0) = \sum_i n_i \Delta_f S_m^\ominus(i, 298)$$

$$H^*(T_0, p_0) = \sum_i n_i \Delta_f H_m^\ominus(i, 298)$$

Samme formler gjelder for en ideell væskeblanding, bortsett fra at entropiens trykkavhengig neglisjeres (dvs. vi tar ikke med ledet $-nR \ln \frac{p}{p_0}$).

22. Termodynamikkens 2. lov sier at den totale entropien $S_{\text{total}} = S + S_{\text{sur}}$ alltid øker (for en tenkt reversibel prosess er økningen null). Her er S systemets entropi og S_{sur} er omgivelsenes entropi.
23. Ved likevekt når den totale entropien sitt maksimum.
24. At den totale entropien går mot sitt maksimum, er ved en gitt p og T ekvivalent med at systemets Gibbs energi $G = H - TS$ går mot et minimum, dvs. $(dG)_{T,p} = 0$ (se side 337).

25. For kjemisk likevekt ved T og p kan dette uttrykkes $\Delta_r G = 0$ og ved å innføre "likevektskonstanten"

$$\ln K \triangleq -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

kan likevektsbetingelsen for reaksjonen

$$0 = \nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D = 0$$

(der A og B er reaktanter) skrives på formen

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{|\nu_A|} a_B^{|\nu_B|}} \quad (\text{gitt } T, p)$$

For en ideell gass er aktiviteten $a_i = p_i/p^\ominus$ der $p^\ominus = 1$ bar er trykket i standardtilstanden. $\Delta_r G^\ominus$ er endringen i standard Gibbs energi for reaksjonen ved T .

26. Følgende uttrykk kan brukes for å bestemme $\Delta_r G^\ominus(T)$ og likevektskonstanten $K(T)$ fra data ved 298K når varmekapasiteten antas konstant:

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r S^\ominus(T) = \Delta_r S^\ominus(298) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T) - T \Delta_r S^\ominus(T)$$

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT}}$$

(se eksemplet for ammoniakknytelsen på side 165).

27. Hvis vi har tilgjengelig varme ved temperatur T_H og kjøling ved temperatur T_C så gjelder for en reversibel prosess

$$\Delta S_{\text{total}} = -\frac{|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C} = 0$$

Her tar vi ut arbeidet $|W| = |Q_H| - |Q_C|$ og vi har at er den maksimale andelen vi kan ta ut som arbeid er gitt ved Carnotvirkningsgraden

$$\frac{|W|_{\text{max}}}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

28. I den **mekaniske energibalansen** konsentrerer vi oss om leddene for mekanisk energi. Hvis vi ikke har friksjon kan mekanisk energi overføres reversibelt fra den ene formen til den andre (men i virkeligheten er alltid friksjonen Φ [J] positiv). For en stasjonær prosess kan den mekaniske energibalansen skrives (1 er her "inn" mens 2 er "ut").

$$m\alpha_2 \frac{v_2^2}{2} + mgz_2 + m \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + \Phi = m\alpha_1 \frac{v_1^2}{2} + mgz_1 + W_s \quad [J; J/s]$$

Et spesialtilfelle av den mekaniske energibalansen er Bernoulli-ligningen

$$p + \rho gz + \rho \frac{v^2}{2} = \text{konst}$$

som gjelder for tilfeller med konstant tetthet (inkompressibel strømning) dersom vi ikke har friksjon ($\Phi = 0$) eller akselarbeid ($W_s = 0$). Den mekaniske energibalansen brukes når vi ønsker å beregne trykkendringer.

358

PROSESSTEKNIKK

MASSE- OG ENERGIBALANSER

3. UTGAVE

APPENDIX E

Eksamensoppgaver

E.1 Prøveeksamen

PRØVE - EKSAMEN I PROSESSTEKNIKK

Ca. Fredag 8. mai 1998

Tid: kl. 0900 - 1500

Tillatte hjelpeemidler : Godkjent lommekalkulator. Godkjent matematisk formelsamling. SI Chemical Data. (Ingen andre trykte eller håndskrevne hjelpeemidler tillatt.)

For alle oppgavene gjelder: Angi klart ytterligere antagelser du gjør. Begrunn alle svar.

Eksamensoppgave 1

500 g CO_2 (s) (tørris) glemmes i en tett beholder på 2 L ved 35 °C.

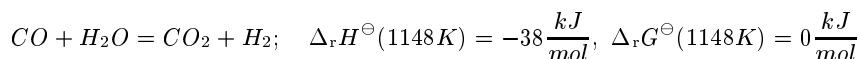
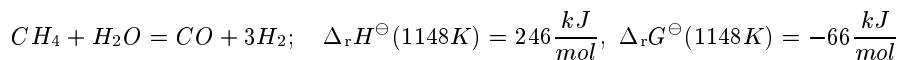
(a) Hva blir trykket i beholderen hvis den ikke eksploderer?

(b) Anta at beholderen eksploderer ved et trykk på 70 bar. Hvor stort arbeid utfører gassen på omgivelsene (lufta omkring) når beholderen eksploderer? Omgivelsene har samme temperatur som beholderen, dvs. det kan regnes isotermt. Omgivelsenes trykk er 1 bar.

Data: Konstanter for CO_2 i van der Waals tilstandslegning: $a = 3.640 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$, $b = 0.04267 \text{ L mol}^{-1}$. Molvekten for CO_2 er 44 g mol^{-1} .

Eksamensoppgave 2

I en dampreformer lages syntesegass (en blanding av CO , CO_2 og H_2) ved at metan omsettes etter følgende reaksjoner



(det siste er shift-reaksjonen). Dette kan tenkes å være første trinn i Hydros nye prosess for CO_2 -fritt gasskraftverk.

(a) Innfør reaksjonsomfanget ξ_j for reaksjonene og sett opp massebalansene (du kan betegne føden med n^0 og produktet med n).

(b) Føden inn på dampreformeren er 10000 mol/s og består av 30 mol% metan og 70 mol% vanndamp. Beregn sammensetningen av produktet når det antas at 80% av metanet omsettes og det dannes 770 mol/s CO_2 .

(c) Sett opp ligningen som beskriver energibalansen. Føden er ved 300 °C og produktet ved 875 °C. Hvor mye varme må tilføres reaktoren?

- (d) Hva er trykket i reaktoren hvis det antas at den første reaksjonen er i likevekt? Hvor langt er shiftreaksjonen fra likevekt?
- (e) Hvordan endres omsetningsgraden av metan hvis trykket senkes?

Eksamensoppgave 3

Komponentene A og B reagerer i væskefase ved reaksjonen $A + B \rightarrow 2P$. Reaksjonen følger hastighetsligningen $r_A = -k \cdot c_A \cdot c_B$ [$kmol/m^3 \cdot s$] der hastighetskonstanten k følger Arrhenius' ligning, $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$. Aktiveringsenergien er $E = 16.67$ kJ/mol. Ved $50^\circ C$ er $k = 0.166$ [$m^3/kmol \cdot s$].

Reaksjonen utføres i en kontinuerlig blandetanksreaktor (CSTR) med konstant volum $V = 0.3$ m^3 . Total volumetrisk fødehastighet er 3.6 m^3/h og reaktantene A og B fødes i støkiometrisk forhold, $c_{A0} = c_{B0} = 0.5$ $kmol/m^3$. Tettheten av væsken antas konstant.

- (a) Hva blir hastighetskonstanten for reaksjonen ved $60^\circ C$?
- (b) Formulér massebalansene for systemet (utled designligningen for reaktoren).
- (c) Hva blir omsetningsgraden dersom reaktoren opererer isotermt ved $60^\circ C$?

Eksamensoppgave 4

Det skal lages 2 kg/s av et produkt med 2 vekt% kalium (K) og 3 vekt% fosfor (P). I trinn 1 blandes strøm 1 (som inneholder 2 vekt% K og resten vann) og strøm 2 (som inneholder 2 vekt% P og resten vann) sammen og i trinn 2 fjernes rent vann (strøm 3) ved avdampning. Beregn mengden av de tre strømmene.

Eksamensoppgave 5

Du har tilgjengelig vann ved $100^\circ C$ og 1 bar som skal brukes til å lage 1 kg/s overhettet vanndamp ved 5 bar og $300^\circ C$ i en kontinuerlig prosess. Følgende to alternativer vurderes

- (i) Fordampning ved 1 bar, (ii) Adiabatisk tapsfri kompresjon fra 1 bar til 5 bar, (iii) Oppvarming av dampen til $300^\circ C$.
- (i) Pumping fra 1 bar til 5 bar (ii) Oppvarming av væsken til kokepunktet ($152^\circ C$) og fordampning ved 5 bar, (iii) Oppvarming av dampen til $300^\circ C$.
 - Tegn et enkelt flytskjema for de to alternativene.
 - Beregn for de to alternativene tilført varme og arbeid i hvert trinn.
 - Sammenlign summen av tilført arbeid og varme for de to alternativene. Hvorfor vil man i praksis velge alternativet med pumping?

Data. Du kan regne ideell gass og bruke følgende data. Varmekapasiteten for vann er $C_p(l) = 4.18$ kJ/kg K (væske) og $C_p(g) = 1.87$ kJ/kg K (damp). Fordampningsvarmen er 2260 kJ/kg ved $100^\circ C/1$ bar og 2140 kJ/kg ved $152^\circ C/5$ bar. For dampen er $\gamma = C_p/C_V = 1.33$. Tettheten av vann er $\rho = 1000$ [kg/m^3].

E.2 Løsning prøveeksamen

Løsning eksamensoppgave 1

Merk at CO_2 er en gass ved $35^\circ C$. Antall mol gass i beholderen

$$n = \frac{m}{M} = \frac{500g}{44g/mol} = 11.36 \text{ mol}$$

(a) Innsatt tallverdier i van der Waals tilstandsligning fås ($T = 308K$, $V = 2l$; husk at $1l = 10^{-3}m^3$)

$$p = 192.0 - 117.4 = 74.5 \text{ bar}$$

(b) Arbeid som utføres er

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV = p_{\text{ex}}(V_2 - V_1)$$

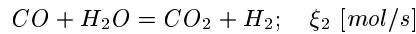
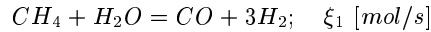
der $p_{\text{ex}} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$, $V_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ og V_2 er (vi antar at gassen er ideell ved 1 bar og temperaturen i sluttilstanden er $T_2 = 35^\circ\text{C} = 308K$)

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_{\text{ex}}} = 0.291 \text{ m}^3$$

som gir at utført arbeid er $W = p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) = 10^5(0.291 - 0.002) = 28900 \text{ J}$. (hvis vi bruker van der Waals ligning får vi at $p = 0.995 \text{ bar}$ som er svært nær 1 bar, så antagelsen om ideell gass er OK).

Kommentar: Hvis beholderen veier 10 kg og vi antar isoterme forhold så skulle dette være nok til å kaste den 289 m opp i luften, $W = mgh$. Men dette forutsetter at gassen forlater beholderen ved 35°C (isotermt) noe som ikke realistisk. I praksis faller temperaturen inni beholderen; for ideell gass med adiabatiske forhold vil vi ha at $T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$. Dette betyr at gassen som forlater sylinderen har mindre volum og derved at arbeidet som utføres idet gassen forlater beholderen er mindre enn beregnet over. Men det totale arbeidet blir som gitt over og det resterende arbeidet frigjøres etterpå ved at gassen som har forlatt beholderen ekspanderer når den varmes opp til 35°C (men dette arbeidet vil kun gi "litt vind" og kan ikke brukes til å løfte opp beholderen).

Løsning eksamensoppgave 2



(a) Komponentbalanser gir (mol/s):

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= n_{CH_4}^0 - \xi_1 \\ n_{H_2O} &= n_{H_2O}^0 - \xi_1 - \xi_2 \\ n_{CO} &= n_{CO}^0 + \xi_1 - \xi_2 \\ n_{CO_2} &= n_{CO_2}^0 + \xi_2 \\ n_{H_2} &= n_{H_2}^0 + 3\xi_1 + \xi_2 \end{aligned}$$

(b) Gitt $n_{tot}^0 = 10000 \text{ mol/s}$ og videre $n_{CH_4}^0 = 3000 \text{ mol/s}$ og $n_{H_2O}^0 = 7000 \text{ mol/s}$. 80% av metanet omsettes $\Rightarrow \xi_1 = 0.8 \cdot 3000 = 2400 \text{ mol/s}$. Det dannes 770 mol/s $CO_2 \Rightarrow \xi_2 = 770 \text{ mol/s}$. Vi får da [mol/s]:

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= 3000 - 2400 = 600 \\ n_{H_2O} &= 7000 - 2400 - 770 = 3830 \\ n_{CO} &= 2400 - 770 = 1630 \\ n_{CO_2} &= 770 \\ n_{H_2} &= 3 \cdot 2400 + 770 = 7970 \\ n_{tot} &= 14800 \end{aligned}$$

Sammensetningen blir da

$$x_{CH_4} = 0.0405, x_{H_2O} = 0.2588, x_{CO} = 0.1101, x_{CO_2} = 0.0520, x_{H_2} = 0.5385$$

(c) Energibalansen for en kontinuerlig stasjonær prosess er $H_{ut} = H_{inn} + Q + W_s$ [J/s]. Her er $W_s = 0$ og vi får

$$Q = H_{ut} - H_{inn}$$

For å evaluere $H_{ut} - H_{inn}$ ser vi på en tenkt prosess som tar innstrømmen (foden) til utstrømmen (produktet):

- Oppvarming av innstrømmen fra 300 °C til 875 °C (vi antar konstant varmekapasitet og tar C_p -data fra tabellen på side 372):

$$\begin{aligned} \Delta_1 H &= n_{CH_4}^0 \cdot C_{p,CH_4} \cdot (875 - 300) + n_{H_2O}^0 \cdot C_{p,H_2O} \cdot (875 - 300) \\ &= 3000 \cdot 35.31 \cdot 575 + 7000 \cdot 33.58 \cdot 575 = 196.1 \cdot 10^6 \text{ J/s} = 196.1 \text{ MW} \end{aligned}$$

- Reaksjon ved 875 °C:

$$\begin{aligned} \Delta_2 H &= \xi_1 \cdot \Delta_r H_1^\ominus + \xi_2 \cdot \Delta_r H_2^\ominus \\ &= 2400 \cdot 246 \cdot 10^3 + 770 \cdot (-38 \cdot 10^3) = 561.1 \cdot 10^6 \text{ J/s} = 561.1 \text{ MW} \end{aligned}$$

Vi får da at varmen som må tilføres er

$$Q = H_{ut} - H_{inn} = \Delta_1 H + \Delta_2 H = 757.2 \text{ MW}$$

- (d) Likevektskonstanter ved 1148 K (875 °C)

$$K_1 = e^{\frac{-\Delta_r G_1^\ominus}{RT}} = 1011$$

$$K_2 = e^{\frac{-\Delta_r G_2^\ominus}{RT}} = 1$$

Reaksjon 1 er i likevekt (antar ideell gass)

$$\frac{\frac{p_{CO}}{p^0} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^3}{\frac{p_{CH_4}}{p^0} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p^0}} = K_1$$

Her er $p^0 = 1$ bar og partialtrykket er $p_i = x_i p$ der p er totaltrykket. Dette gir

$$\frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} \left(\frac{p}{p^0}\right)^2 = K_1$$

Innsatt tallverdier fås da at trykket er

$$p = 1 \text{ bar} \cdot \sqrt{\frac{1011}{1.64}} = 24.8 \text{ bar}$$

For shiftreaksjonen har vi at

$$Q_2 = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}} = 0.98$$

som er omtrent likt likevektskonstanten $K_2 = 1$, dvs. reaksjonen er i likevekt.

- (e) Fra Le Chateliers prinsipp: Det dannes flere mol ved reaksjon nr. 1 og den vil derfor være favorisert av lavere trykk, dvs. omsetningsgraden av metan vil øke ved å senke trykket (dette gjelder likevektsmessig; men reaksjonen vil gå langsommere ved lavere trykk og dette vil ha motsatt effekt). (Kommentar. Vi kan også regne på dette ved å anta likevekt og bruke likevektskonstantene funnet over. Vi finner at omsetningsgraden av metan blir 84% ved 20 bar, 94% ved 10 bar og 98% ved 5 bar.)

Løsning eksamensoppgave 3

(a) Hastighetskonstanten k følger Arrhenius ligning

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{e^{-E/RT_2}}{e^{-E/RT_1}}$$

som med $T_1 = 323\text{K}$, $T_2 = 333\text{K}$, $E/R = 2000\text{K}^{-1}$ og $k(T_1) = 0.166 \text{ m}^3/\text{kmol s}$ gir

$$k(T_2) = 0.200\text{m}^3/\text{kmol s}$$

(b) Massebalansen for komponent A (Ut = Inn + Dannet) [kmol A/s]:

$$n_A = n_{A0} + r_A V$$

som løst med hensyn på V gir "designligningen" $V = \frac{n_{A0} - n_A}{-r_A}$. Her er $n_A = \dot{V}c_A$ der \dot{V} [m^3/s] er volumstrømmen, og siden vi har støkiometrisk føde er $c_B = c_A$. Massebalansen gir

$$\dot{V}c_A = \dot{V}c_{A0} - kc_A^2 V$$

(c) Innsatt tallverdier ($\dot{V} = 0.001 \text{ m}^3/\text{s}$, $V = 0.3 \text{ m}^3$, $c_{A0} = 0.5 \text{ kmol/m}^3$, $k = 0.200 \text{ m}^3/\text{kmol s}$). Vi får annengradsligningen

$$0.06c_A^2 + 0.001c_A - 0.0005 = 0$$

som gir $c_A = 0.083 \text{ kmol/m}^3$, og omsetningsgraden av A er

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} = \frac{0.5 - 0.083}{0.5} = 0.834 \quad (83.4\%)$$

Løsning eksamensoppgave 4

Her bør det først tegnes et enkelt flytskjema. Vi tar massebalanser over hele prosessen med to innstrømmer (strøm 1 og 2) og to utstrømmer (strøm 3 og produkt) [kg/s].

$$\text{Total : } m_1 + m_2 = m_3 + m \quad (\text{E.1})$$

$$\text{Kalium : } 0.02m_1 = 0.02m \quad (\text{E.2})$$

$$\text{Fosfor : } 0.02m_2 = 0.03m \quad (\text{E.3})$$

Løsning:

$$(\text{E.2}) \text{ gir : } m_1 = m = 2\text{kg/s}$$

$$(\text{E.3}) \text{ gir : } m_2 = \frac{0.03}{0.02}m = 3\text{kg/s}$$

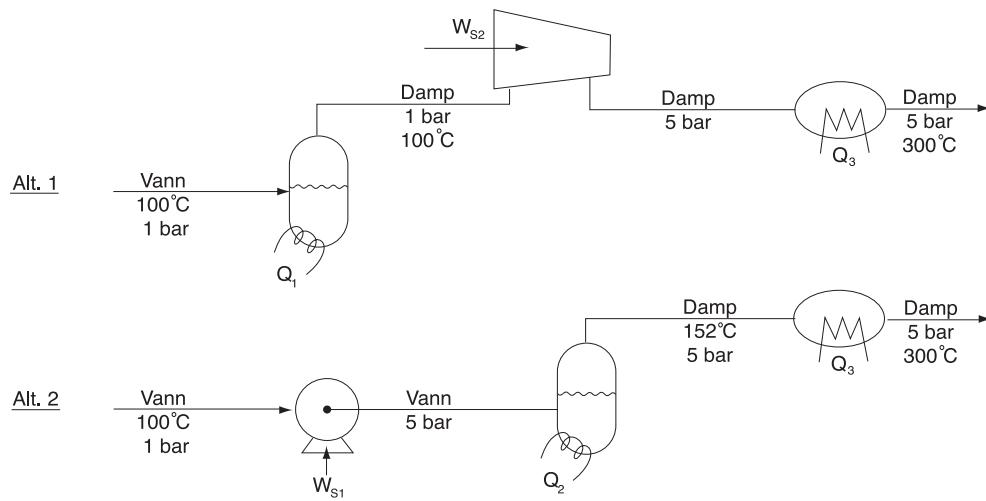
$$(\text{E.1}) \text{ gir : } m_3 = m_1 + m_2 - m = 3\text{kg/s}$$

Løsning eksamensoppgave 5

(a) Flytskjema er vist i Figur E.1.

(b) Vi antar konstante varmekapasiteter, $C_p(l) = 4.18 \text{ kJ/kg K}$ og $C_p(g) = 1.87 \text{ kJ/kg K}$. Massestrømmen er $m = 1 \text{ kg/s}$.

Alternativ 1.



Figur E.1: Alternative prosesser for å lage overhevet vanndamp (eksamensoppgave 5)

(i) Fordampning ved 1 bar

$$Q_1 = \Delta_{\text{vap}} H(100^\circ\text{C}) \cdot m = 2260 \text{ kJ/s}$$

(ii) Adiabatisk kompresjon fra 1 til 5 bar

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 5^{0.248} = 1.49$$

som gir $T_2 = 1.49T_1 = 556K = 283^\circ\text{C}$. Tilført arbeid

$$W_{s2} = C_p(g)(T_2 - T_1) \cdot m = 1.87 \cdot 183 \cdot 1 = 342 \text{ kJ/s}$$

(iii) Varme opp gassen

$$Q_3 = 1.87 \cdot (300 - 283) \cdot 1 = 32 \text{ kJ/s}$$

Sum energi tilført i de tre trinnene er

$$Q_1 + W_{s2} + Q_3 = 2260 + 342 + 32 = 2634 \text{ kJ/s}$$

Alternativ 2.

(i) Pumping fra 1 til 5 bar. Pumpearbeid

$$W_{s1} = \dot{V} \cdot \Delta p = \frac{1 \text{ kg/s}}{1000 \text{ kg/m}^3} \cdot (5 - 1)10^5 \text{ N/m}^2 = 400 \text{ J/s} = 0.4 \text{ kJ/s}$$

(dette gir en temperaturstigning på ca. 0.1°C som vi kan neglisjere).

(ii) Oppvarming av vannet fra 100°C til 152°C og fordampning ved 152°C (5bar):

$$Q_2 = 4.18 \cdot 52 \cdot 1 + 2140 \cdot 1 = 2357 \text{ kJ/s}$$

- (iii) Oppvarming av dampen fra 152 °C til 300 °C

$$Q_3 = 1.87 \cdot 148 \cdot 1 = 277 \text{ kJ/s}$$

Sum energi tilført i de tre trinnene

$$W_{s1} + Q_2 + Q_3 = 0.4 + 2357 + 277 = 2634 \text{ kJ/s}$$

- (c) Sum energi tilført er det samme for de to alternativene fordi entalpi er en tilstandsfunksjon og den totale energibalansen i begge tilfeller er

$$H_{ut} - H_{inn} = Q + W$$

der inn- og ut-tilstandene er de samme for de to alternativene. Pumping (alternativ 2) velges fordi det tilførte mekaniske arbeidet W_s er mye mindre (0.4 kW i pumpearbeid mot 342 kW i kompresjonsarbeid). Men merk at vi for pumpealternativet må tilføre varmen til fordamping ved en *høyere* temperatur (152 °C i stedet for 100 °C).

E.3 Flere gamle eksamensoppgaver

Massebalanser

Øving E.1 Metanol fjernes fra en gass-strøm der den er blandet med en annen inert gass. Dette gjøres ved å oppløse metanolen i vann i en absorpsjonskolonne (se Figur 1.3). 100 mol/s av en gass-strøm med 7 mol% metanol behandles med en væskestrøm med 500 mol/s rent vann slik at den rensede gass-strømmen er fri for metanol. Inertgassen løses ikke i vann.

- (a) Sett opp tre uavhengige massebalanser.
 (b) Beregn mengde og sammensetning av de to produktstrømmene. (Svar. 507 mol/s væske ut)

Øving E.2 Det skal lages 3 kg/s av en vannløsning med 20 vekt% etanol og temperatur 50 °C. Du har tilgjengelig ren etanol ved 20 °C, rent vann ved 20 °C og rent vann ved 100 °C.

- (a) Formulér masse- og energibalansene.
 (b) Hvor mye trengs av hver av de tre strømmene? (Data: Varmekapasitet for vann er $c_p = 4.2 \text{ kJ/kg, K}$ og for etanol $c_p = 2.6 \text{ kJ/kg, K}$. Blandingsvarme kan neglisjeres). (Svar. 0.6, 1.36 og 1.04 kg/s)

Energibalanser og kompresjon

Øving E.3 (i) Beregn endringen i U, V, H, S og B når vi tar 1 mol ideell gass med $C_p = 30 \text{ J/K, mol}$ fra $400\text{K}/10 \text{ bar}$ (tilstand 1) til $300\text{K}/4 \text{ bar}$ (tilstand 2). (ii) For et åpent system foreslå en kontinuerlig stasjonær prosess som tar oss fra tilstand 1 (innstrøm) til tilstand 2 (utstrøm) (det kan være mange mulige prosesser). Hva er Q , W_s og $Q + W_s$ (pr. mol inn) for din foreslalte prosess? (iii) For et lukket system foreslå en prosess som tar oss fra tilstand 1 (ved start) til tilstand 2 (ved slutt) (det kan være mange mulige prosesser). Hva er Q , W og $Q + W$ for din foreslalte prosess? (iv) Er det mulig å lage en prosess uten kjøling (dvs. med $Q = 0$)?

Svar. (i) $-2170 \text{ J, } 2.91 \text{ l, } -3000 \text{ J, } -1.02 \text{ J/K, } -2696 \text{ J, }$ (ii) $Q + W_s = -3000 \text{ J, }$ (iii), $Q + W = -2170 \text{ J, }$ (iv) Umulig.

Kommentar: Ovenstående oppgave er fra eksamen i faget prosessteknikk ved NTNU i desember 2002. For flere oppgaver fra dette ganske krevende eksamenssettet se bokas hjemmeside.

Øving E.4 En gass-strøm på 30800 kmol/h med temperatur 76°C skal komprimeres fra 99 til 104 bar . Varmekapasiteten kan antas konstant og lik $c_p = 31 \text{ J/mol, K}$.

- (a) Hva er arbeidet og temperaturen etter en tapsfri adiabatisk kompresjon? (80.7°C)
- (b) Hva er det virkelige arbeidet og temperaturen med en adiabatisk virkningsgrad på 0.74 ? (82.3°C)

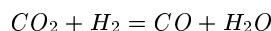
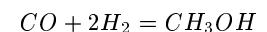
Noen med kjemisk reaksjon

Øving E.5 Formaldehyd (HCHO) dannes fra metanol (CH_3OH) ved forbrenning over sølvkatalysator i en gassfasereaktor



- (a) Innfør reaksjonsomfanget ξ for reaksjonen og sett opp ligningene som beskriver materialbalansen (du kan betegne føden med N^0 og produktet med N).
- (b) Beregn produktsammensetningen når føden består av 27 mol\% metanol, 36 \% vann, 7 \% oksygen og 30 \% nitrogen og det antas fullstendig omsetning av den begrensende reaktanten.
- (c) Sett opp ligningen som beskriver energibalansen. Hva er fødetemperaturen dersom reaktoren opererer adiabatisk og temperaturen på produktet er 700°C . (Svar. 396.8 K)
- (d) I praksis er det ikke fullstendig omsetning, men reaksjonen er i likevekt ved 700°C og 1.5 bar . Beregn fraksjonen av oksygen i produktet (Svar. 1.45 e-24).
- (e) Beregn reaksjonsvarmen og likevektskonstanten ved 600°C .

Øving E.6 I en kontinuerlig metanolreaktor som opererer ved 100 bar skjer følgende gassfasereaksjoner



(den siste er "shiftreaksjonen").

- (a) Innfør reaksjonsomfanget ξ_j for reaksjonene og sett opp massebalansene (du kan betegne føden med N^0 og produktet med N).

- (b) Føden er 5000 mol/s og har følgende sammensetning (i mol\%)

$\text{CO} : 7.0\%$

$\text{CO}_2 : 2.0\%$

$\text{H}_2 : 75.0\%$

$\text{CH}_4 : 16.0\%$

Beregn produktsammensetningen når $2/3$ av tilført CO og CO_2 omsettes til metanol og det dannes 40 mol/s vann (Svar. 90 mol/s CO).

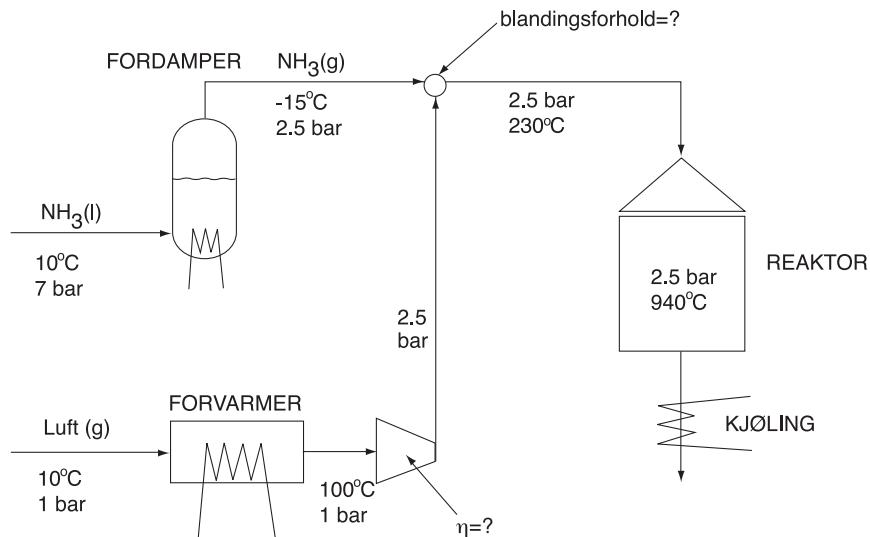
- (c) Sett opp ligningen som beskriver energibalansen. Føden er ved 150°C og produktet ved 270°C . Hvor mye kjøling trengs i reaktoren? (Bruk komponentdata som gitt på side 372) (Svar. 10.5 MW)

- (d) Hva blir produktsammensetningen om det dannes 300 mol/s metanol og shiftreaksjonen er i likevekt ved 270°C . Anta at likevektskonstanten for shiftreaksjonen er $K = 0.016$. (Svar. 86.5 mol/s CO)

- (e) Beregn likevektskonstanten for den første reaksjonen ved 270°C og sjekk hvor nært den er likevekt i delspørsmål (d).

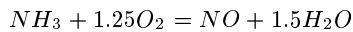
(Svar. $K = 0.00076$ og $Q = 0.00069$, dvs. nesten likevekt).

Øving E.7 Forbrenning av ammoniakk til NO



Figur E.2: Første trinn i fremstilling av salpetersyre

Salpetersyre fremstilles vanligvis i en prosess der man forbrenner ammoniakk med luft (med platina som katalysator) og danner nitroøse gasser som deretter avkjøles og absorberes i vann. Vi skal betrakte første del av prosessen (se Figur E.2) der vi antar at ammoniakk forbrennes fullstendig etter følgende gassfasereaksjon:



Data: Anta at luften inneholder 21% oksygen. Standard reaksjonsvarme er $\Delta_rH^\ominus(298K) = -227 \text{ kJ/mol}$ og $\Delta_rH^\ominus(1213K) = -223 \text{ kJ/mol}$. Anta følgende konstante midlere varmekapasiteter:

$$C_p(NH_3)(g) = 37 \text{ J/K mol (opp til } 230^\circ\text{C); } = 54 \text{ J/K mol (230 }^\circ\text{C til } 940^\circ\text{C)}$$

$$C_p(luft)(g) = 29 \text{ J/K mol (opp til } 230^\circ\text{C); } = 32 \text{ J/K mol (230 }^\circ\text{C til } 940^\circ\text{C)}$$

(a) Reaktorføden er en gassblanding av luft og ammoniakk. Innfør reaksjonsomfanget for reaksjonen og sett opp massebalansene for reaktoren.

(b) Beregn sammensetningen av reaktorføden og reaktorproduktet når det antas adiabatisk reaktor.

(c) Beregn virkningsgraden for luftkompressoren ut fra dataene som er gitt i figuren.

(d) Vi har neglisjert dannelsen av NO_2 . For å se om dette er en rimelig antagelse skal du beregne forholdet mellom NO_2 og NO som man teoretisk kunne ha fått dersom reaksjonen

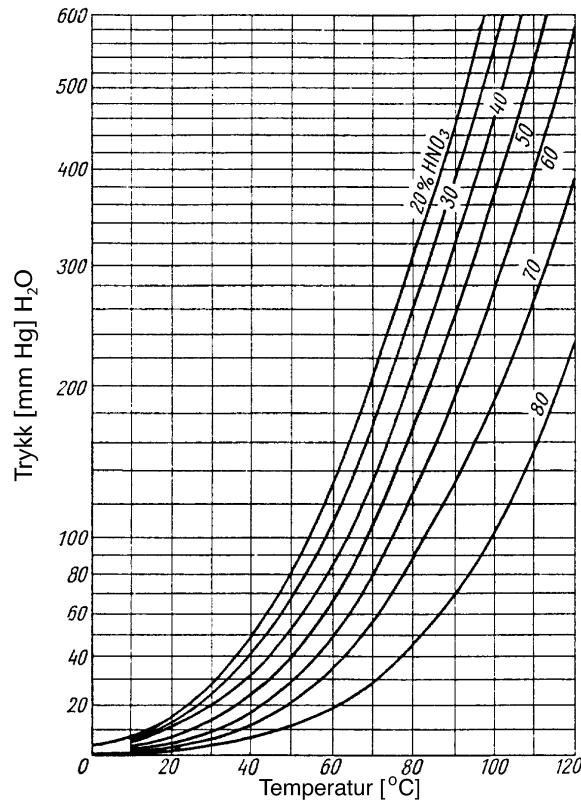
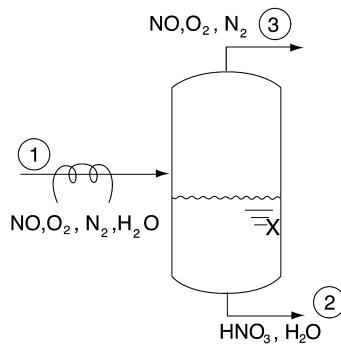


var i likevekt ved 940°C og 2.5 bar (bruk SI Chemical data til å bestemme likevektskonstanten).

Svar. (b) Føde: 11% NH_3 og 89% luft. Produkt: 11% NO , 16% H_2O , 5% O_2 , 68% N_2 .

(c) 67.9%. (d) $K = 0.033$; $NO_2/NO = 0.012$.

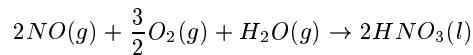
Øving E.8 Utkondensering av salpetersyre



Figur E.3: (a) Prosess for utkondensering av salpetersyre. (b) Partialtrykk av vann over salpetersyreløsninger som funksjon av temperatur

Vi ser her på 2. trinn i prosessen for fremstilling av salpetersyre. En gass-strøm (strøm 1) ved $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ har følgende sammensetning (molprosent): 9% NO, 7% O₂, 70% N₂ og 14% H₂O. Strømmen kjøles til $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ slik at det utkondenseres en væske (strøm 2) som viser seg å være 40% salpetersyre (dvs. 40 vekt-% HNO₃ og resten H₂O). Trykket i prosessen er 1 atm.

Data: Reaksjonsligningen er



Partialtrykket av vann (i strøm 3) i likevekt med salpetersyren (strøm 2) er gitt i Figur E.3 (merk at 1 atm = 760 mm Hg). Partialtrykket av HNO₃ kan neglisjeres. Blandingsvarme: se side 373 (øvrige data tas fra SI Chemical Data).

(a) Beregn mengde og sammensetning av de tre strømmene med 100 mol i strøm 1 som basis. Beregn sammensetningen av avgassen (strøm 3) samt omsetningsgraden av NO til HNO₃.

(b) Beregn standard reaksjonsentalpi for reaksjonen. Er reaksjonen eksoterm?

(c) Hvordan kan prosessen endres for å øke omsetningsgraden? (Noen forslag: endre trykket, endre temperaturen, resirkulasjon, tilsette luft, tilsette vann).

(d) Estimer kjølebehovet når fødestrømmen er på 100 mol/s (anta konstant varmekapasitet for ideell gass og estimer blandingsvarmer).

Svar. (a) $Strøm\ 2: 12.798\ mol$. $Strøm\ 3: 84.639\ mol$ (8.21% NO). $Omsetningsgrad: 0.228$.
(b) -286 kJ/mol (eksoterm) (d) $Kjølebehov: 506\ kW$ (kjøle gass) + $293\ kW$ (reaksjon) + $473\ kW$ (kondensasjon) + $58\ kW$ (blanding) = $1330\ kW$

370

PROSESSTEKNIKK

MASSE- OG ENERGIBALANSER

3. UTGAVE

APPENDIX F

Data

Data trengs for alle praktiske beregninger. En del spesielt nyttige tall er gitt på side 12, og termodynamiske data for noen utvalgte gasser er gitt på neste side (side 372). På side 345 er gitt Henrys konstant for løseligheten av noen gasser i vann. På side 373 er gitt data for blandingsvarmer for blanding av syrer, baser og salter i vann. Videre er følgende diagrammer vedlagt:

- pH -diagram for metan (side 374)
- pH -diagram for ammoniakk (side 375)
- HS -diagram for vann (side 376)
- c_p for væsker som funksjon av temperatur (side 377)
- c_p for gasser som funksjon av temperatur (side 378)

Diagrammene for metan, ammoniakk og vann finnes også i idigital versjon på bokas hjemmeside sammen med ytterligere diagrammer for:

- luft, • CO_2 , • etan, • etylen,
- propan, • propylen, • n-butanol, • Kjølemedium R134a

Forøvrig vises det til følgende kilder for fysikalske og termodynamiske data:

- G. Aylward and T. Findlay, *SI Chemical Data*, Wiley, 6th Edition, 2007. Den er litt unøyaktig siden de ikke har med desimaler for de fleste termodynamiske størrelser, og prisen må sies å være drøy i forhold til innholdet.
- Poling, Prausnitz and O'Connell, *The properties of gases and liquids*, 5th Ed., McGraw-Hill (2001). Boken inneholder komponentdata for mer enn 600 komponenter, inkludert data for dannelsesenergier og varmekapasiteter som funksjon av temperatur for ideell gass. Boken inneholder også metoder for å estimere data for andre komponenter.
- *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Det er mye data her, men kanskje ikke så mye for en prosessingeniør.
- *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Denne er også kjent som "kjemiteknikkens bibel". Den inneholder mye data av interesse for prosessberegninger, men hovedsakelig er dette en oppslagsbok for apparaturoberegninger.
- Innebygde databaser i kommersielle simuleringsprogrammer som Aspentech, Hysys/Unisim, Chemcad, Pro-II, etc.
- Mange flere bøker og tidsskrifter, for eksempel *Journal of Chemical Engineering Data*.

Komponentdata for noen gasser

	M [g/mol]	T_b [K]	$\Delta_{\text{vap}}H$ [kJ/mol]	T_c [K]	p_c [bar]	C_p^\ominus [J/K mol]	Δ_fH^\ominus [kJ/mol]	Δ_fG^\ominus [kJ/mol]
$CH_4(g)$	16.04	111.7	8.17	190.6	46.0	35.31	-74.81	-50.72
$C_2H_4(g)$	28.05	169.4	13.53	282.3	50.4	43.56	+52.26	+68.15
$C_2H_6(g)$	30.07	184.6	14.70	305.5	48.7	52.63	-84.68	-32.82
$C_3H_8(g)$	44.10	231.0	19.04	369.8	42.5	73.50	-103.85	-23.49
$C_6H_6(g)$	78.12	353.2	30.72	562.0	49.0	136.1	+49.0	+124.3
$CO(g)$	28.01	81.7	6.04	132.9	34.5	29.14	-110.53	-137.17
$CO_2(g)$	44.01	*	*	304.1	73.7	37.11	-393.51	-394.36
$HCHO(g)$	30.03	253.8	24.48	408	66	35.40	-108.57	-102.53
$CH_3OH(g)$	32.04	337.7	35.21	512.6	81.0	43.89	-200.66	-161.96
$C_2H_5OH(g)$	46.07	35.56	351.8	513.9	61.5	65.44	-277.69	-174.78
$H_2(g)$	2.016	20.3	0.89	33.2	13.0	28.82	0	0
$H_2O(g)$	18.015	373.15	40.68	647.1	220.6	33.58	-241.82	-228.57
$O_2(g)$	32.00	90.1	6.82	154.5	50.4	29.36	0	0
$O_3(g)$	48.00	161.8	14.20	261.0	55.7	39.20	+142.7	+163.2
$Ar(g)$	39.95	87.3	6.43	150.9	49.0	20.79	0	0
$Cl_2(g)$	70.91	239.1	20.41	417.0	77.0	33.91	0	0
$HCl(g)$	36.46	188.2	16.15	324.7	83.1	29.12	-92.31	-95.30
$He(g)$	4.003	4.30	0.08	5.19	2.27	20.79	0	0
$N_2(g)$	28.01	77.4	5.58	126.2	33.9	29.13	0	0
$NO(g)$	30.01	121.4	13.78	180.0	64.8	29.84	+90.25	+86.55
$NO_2(g)$	46.01	294.3	16.55	431.4	101	37.20	+33.18	+51.31
$NH_3(g)$	17.03	239.8	23.35	405.4	113.5	35.06	-46.11	-16.41
$H_2S(g)$	34.08	212.8	18.68	373.4	89.6	34.23	-20.63	-33.56
$SO_2(g)$	64.06	263.1	24.94	430.8	78.8	39.87	-296.83	-300.19

* CO_2 har ikke noe normalt kokepunkt siden den ved 1 atm sublimerer ved 195 K (går direkte fra fast stoff – kjent som “tørris” – til gass). CO_2 eksisterer ikke som væske ved trykk under 5.2 bar (trippelpunkt-trykket).

- Tabellen gir molvekt (M), normalt kokepunkt ved 1 atm (T_b), fordampningsvarme ($\Delta_{\text{vap}}H$) ved T_b , kritisk temperatur (T_c), kritisk trykk (p_c), ideell-gass varmekapasitet $C_p^\ominus(298)$, standard dannelsesentalpi (varme) $\Delta_fH^\ominus(298)$ og standard Gibbs dannelsesenergi $\Delta_fG^\ominus(298)$. De tre siste er for standardtilstanden som ideell gass ved $p^\ominus = 1$ bar og 298.15 K.
- Siden dataene i tabellen er for gasser er Δ_fH^\ominus og Δ_fG^\ominus reaksjonsvarmene for å danne komponentene som ideell gass fra elementene i sin standardtilstand (alt ved 1 bar og 298.15 K). Standardtilstandene for elementene i tabellen er: $H_2(g)$, $N_2(g)$, $O_2(g)$, $C(s$, grafitt) og $S(s$, rombisk). For eksempel er dannelsesreaksjon for metanol $C(s, \text{grafitt}) + 2H_2(g) + 0.5O_2(g) = CH_3OH(g)$.

Data for blandingsvarme¹

Vi definerer for en blanding ved gitt T og p :

- $H_i^* \text{ [J/mol]}$ – entalpi av ren komponent i .
- $H_i = \partial H / \partial n_i \text{ [J/mol]}$ – partiell entalpi for komponent i i blandingen, der H er entalpien av blandingen.
- $\bar{H}_i - H_i^* \text{ [J/mol]}$ – partiell blandingsvarme for komponent i .
- $H_m = \sum_i x_i \bar{H}_i \text{ [J/mol]}$ – molar entalpi for blandingen.
- $\Delta_{\text{mix}} H = H - H^* = \sum_i x_i (\bar{H}_i - H_i^*) \text{ [J/mol]}$ – blandingsvarme.

Vi har her stort sett utelatt subskript m som brukes for å angi molare størrelser.

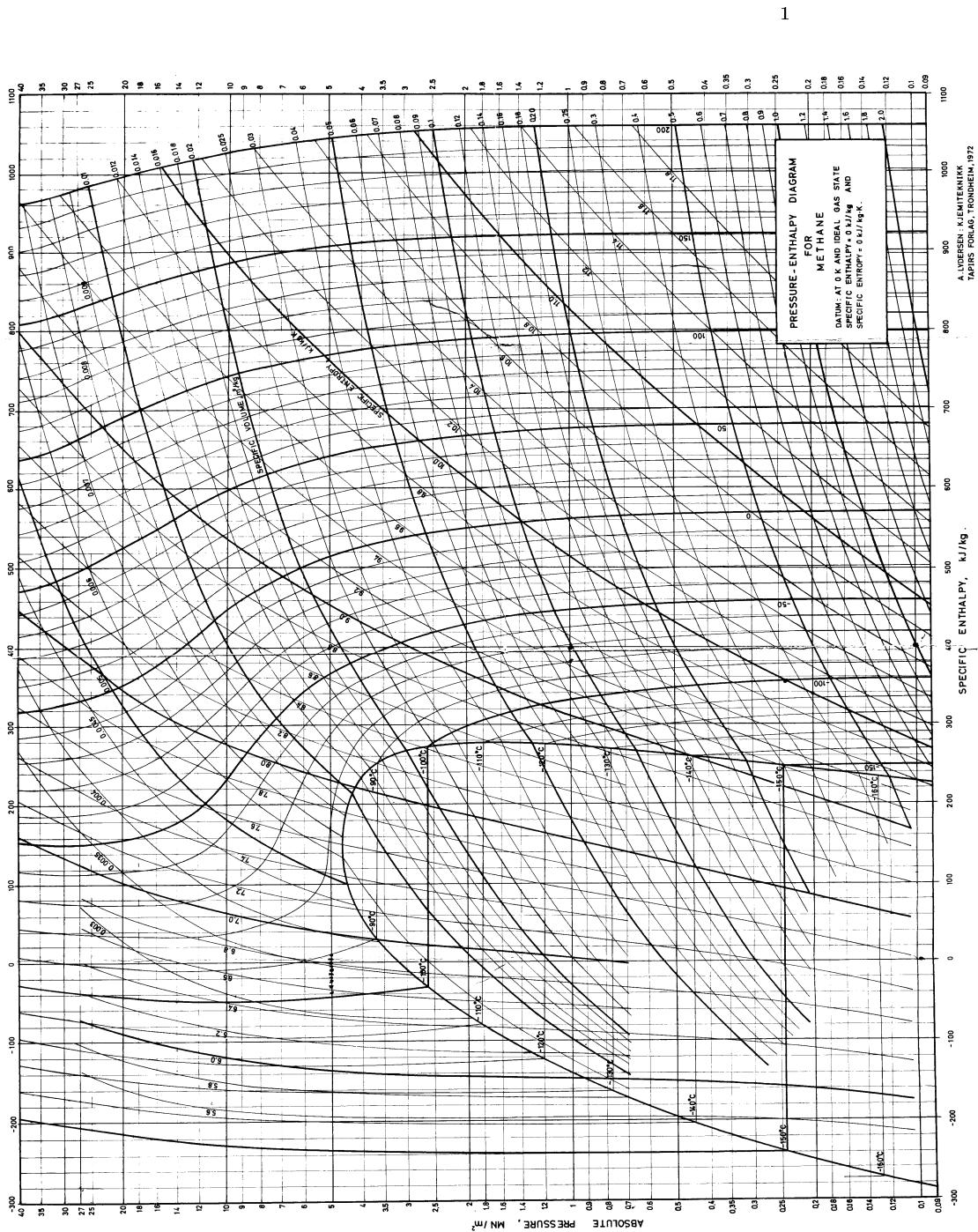
Partiell blandingsvarme (løsningsvarme)
for å lage en uendelig fortynnet løsning ved 20 °C er:

Komponent i	Partiell blandingsvarme $\bar{H}_i - H_i^*$ [kJ/mol i]
H_2SO_4	-96
HBr, HI	-80
HCl	-75
HNO_3	-31
KOH	-56
$NaOH$	-43
NH_3	-35
$CaCl_2$	-75
K_2CO_3, Na_2CO_3	-25

Tabellen over gir blandingsvarmen når 1 mol ren komponent (ufortynnet syre eller base eller rent salt) blandes med en stor mengde (n mol) vann, der "stor" anslagsvis er $n > 10$ mol. For mindre mengder vann (mer konsentrerte løsninger) kan følgende korrelasjoner benyttes (blandingsvarme for 1 mol syre og n mol vann):

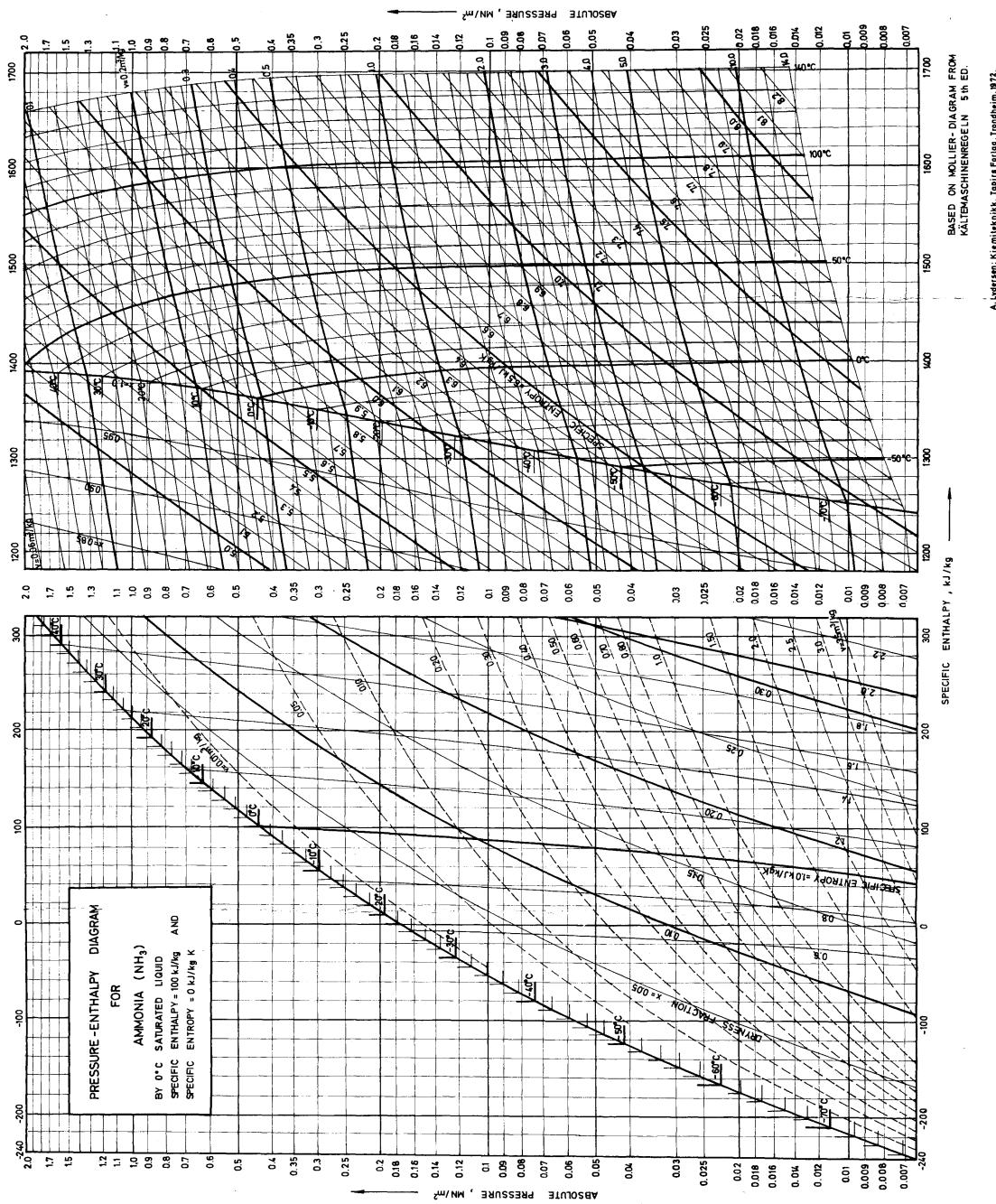
$$\begin{aligned} \text{HCl : } & \frac{-72.6 \cdot n + 50.1}{n} \frac{\text{kJ}}{\text{mol HCl}} \quad (n > 1) \\ \text{H}_2\text{SO}_4 : & \frac{-74.7 \cdot n}{n + 1.80} \frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2\text{SO}_4} \quad (n > 0) \\ \text{HNO}_3 : & \frac{-37.5 \cdot n}{n + 1.74} \frac{\text{kJ}}{\text{mol HNO}_3} \quad (n > 0) \end{aligned}$$

¹ Data fra S.D. Beskow, *Technisch-Chemische Berechnungen*, Deutcher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1962.



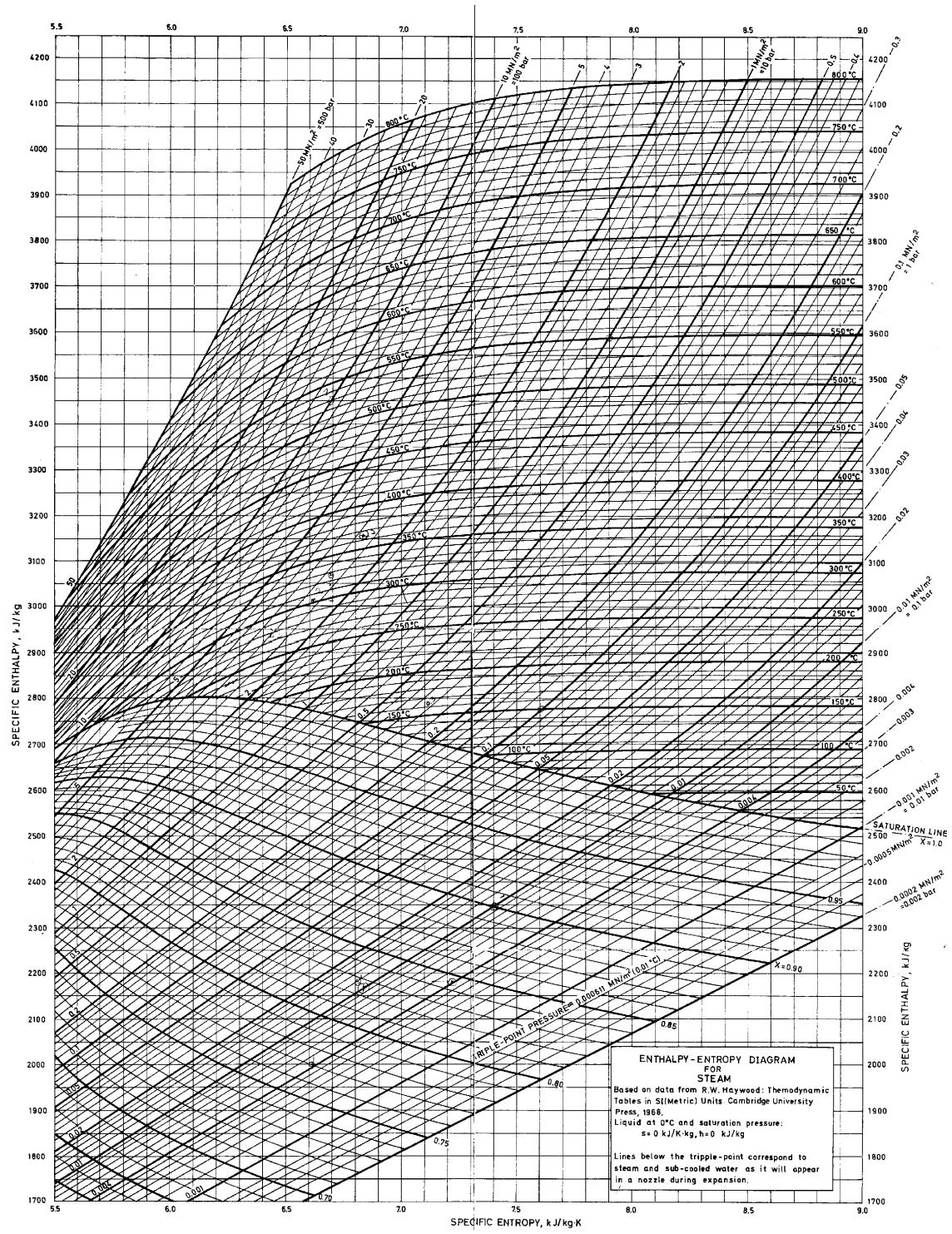
Figur F.1: Trykk-entalpi-diagram for metan

Fra: Aksel Lydersen, *Kjemiteknikk*, Tapir, Trondheim, 1972



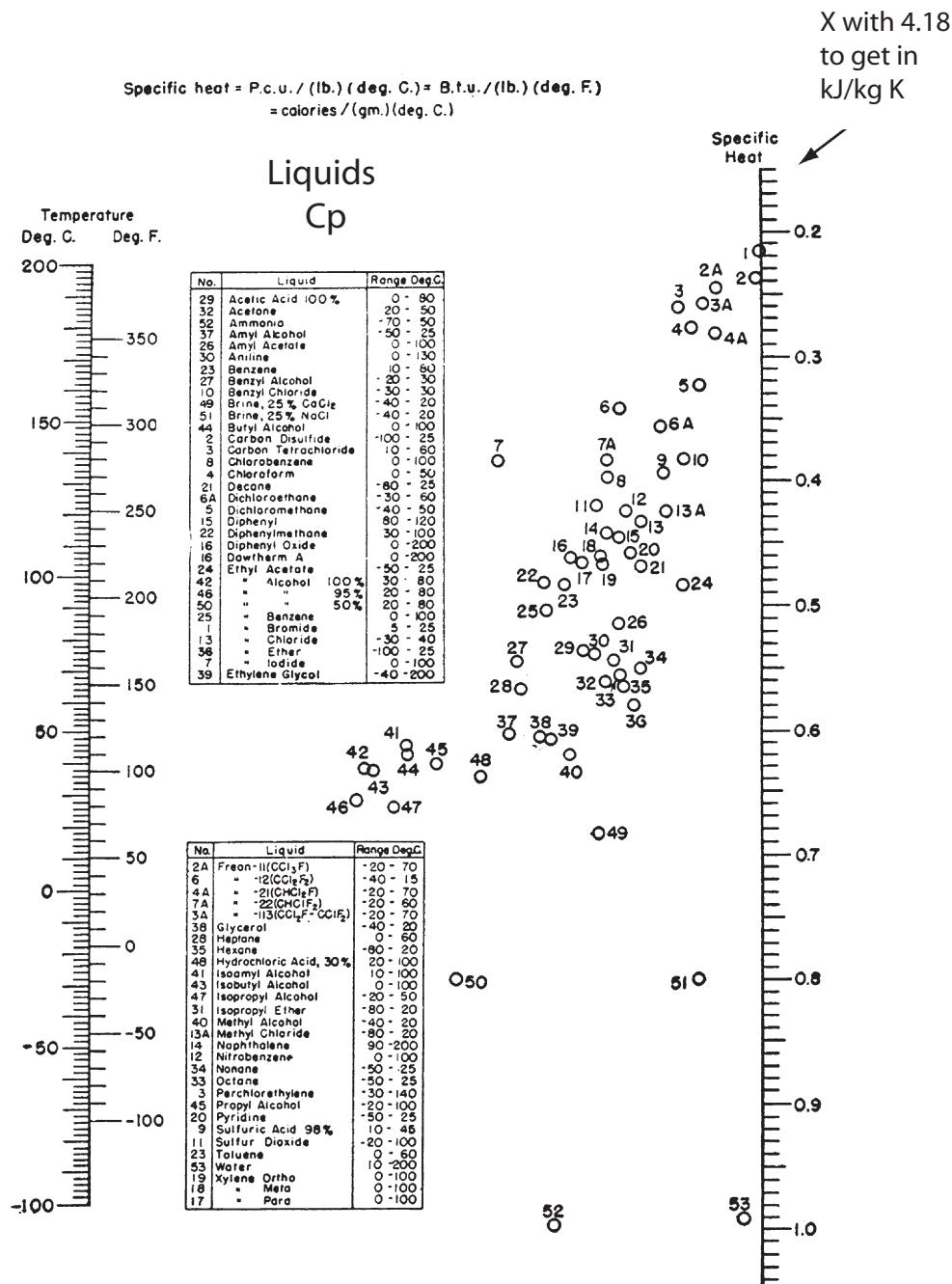
Figur F.2: Trykk-entalpi-diagram for ammoniakk

Fra: Aksel Lydersen, *Kjemiteknikk*, Tapir, Trondheim, 1972



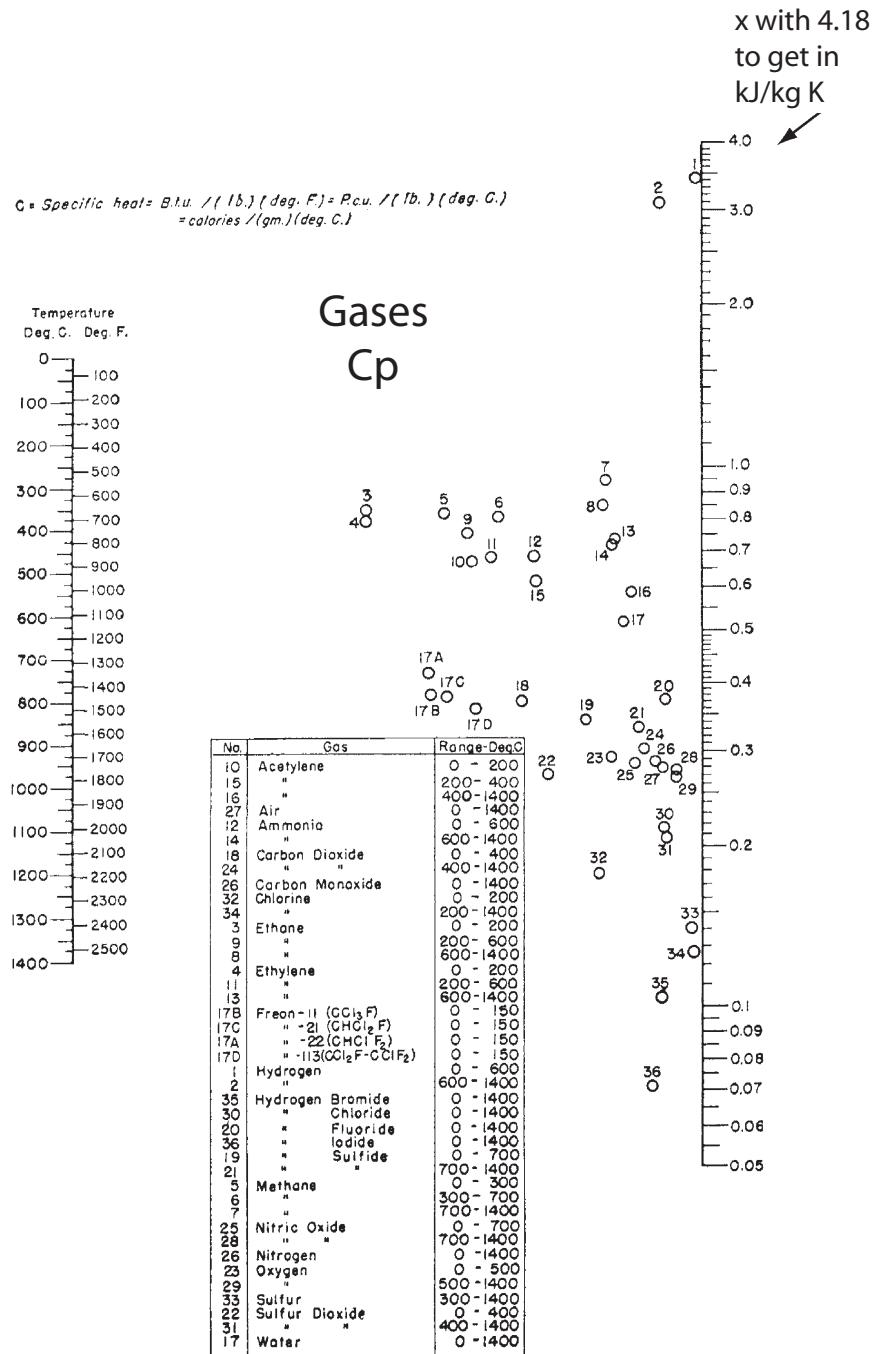
Figur F.3: Enthalpi-entropi-diagram for vann

Fra: Aksel Lydersen, *Kjemiteknikk*, Tapir, Trondheim, 1972



Figur F.4: Varmekapasitet for væsker som funksjon av temperatur

Fra: Perry's Chemical Engineers' Handbook



Figur F.5: Varmekapasitet for gasser som funksjon av temperatur

Fra: Perry's Chemical Engineers' Handbook

Register

- absolutt entalpi, 97, 320
- absolutt temperatur (T), 8
- absolutt trykk, 9
- absorpsjonkolonne, 17
- acrylonitril, 76, 81
- adiabatisk ekspansjon, 306
 - irreversibel (isentalpisk), 160
 - reversibel (isentropisk), 159
 - utledning pV^γ , 307
- adiabatisk prosess, 159
- adiabatisk temperaturrendring, 111
- akselarbeid (W_s), 90, 301
 - adiabatisk, 141
 - ideell gass, 140
 - isentropisk, 141
 - isotermt, 140
 - reell gass, 147
 - reversibelt, 137
 - viktig eksempel, 142
- aksiom, 304
- aktivieringsenergi (E), 219, 222
- aktivitet (a), 338
- aktivitetskoeffisient (γ), 339
- algebraisk ligning, 275
- ammoniakk, 373
 - forbrenning, 367
 - Henrys lov, 346
 - kinetikk, 221, 222
 - kjølemedium, 179
 - kjemisk likevekt, 165
 - kompresjon, 150
 - syntesegass, 86
 - termodynamisk diagram, 375
- analyse, 67
- Antoines ligning, 342
- arbeid (W), 300, 302
 - former, 90
 - fortegnskonvensjon, 2
 - fra varme, 169–331
 - strømning, 91
 - tapt, 205
 - volumendring, 91, 302–304
- Arrhenius' ligning, 219, 238
- atombalanse, 34, 81
- auditorium
 - balanse, 34
 - entropi, 325
- autokatalyse, 223
- automatisk regulering, 281
- Avogadros lov, 291
- Avogadros tall, 285
- avtapping, *Se* purge
- avviksvariable, 249
- azeotrop, 343
- B (eksergi), 182
- badekar, dynamikk, 256
- balanse
 - dynamisk, 235–284
 - frihetsgrader, 59
 - lösbarhet, 59
 - rask analyse, 69
 - med reaksjon, 71
 - over tidsrom, 36
 - pr. tidsenhet, 36
 - prosedyre for, 60
 - stasjonær prosess, 37
 - uten akkumulering, 37
- balanseligning, 59
 - dynamisk, 236
 - generell form, 36
- balansering av kjemiske reaksjoner, 286
- bank-konto, 34
- barometerformel, 288
 - temperaturendring, 308
- basis, 59, 60
 - lur, 42
- batch, *Se* satsvis
- BCFD (billion cubic feet per day), 11
- begrensende reaktant, 75
- beholdning, 33
- bensin, 26
- bensinmotor, 172
- Bernoullis ligning, 206–215
- bevaringslov, 34
- biologi, 228
- bioprotein, 80
- blander, 69

- blandetank
 - dynamikk, 265
 - dynamikk tre tanker, 267
 - konsentrasjonsrespons, 250
 - temperaturrespons, 251
 - med varmeveksling, 252
- blandetanksreaktor (CSTR), *Se* reaktor
- blanding, 334
 - blandearbeid
 - gasskraft verk, 187
 - blandingsentropi ($\Delta_{\text{mix}}S$), 334
 - blandingsvarme ($\Delta_{\text{mix}}H$), 104, 242, 315, 320, 334
 - blandingsvolum ($\Delta_{\text{mix}}V$), 46, 334
 - energibalanse, 99
 - ideell, 334
 - separasjonsarbeid, 189
 - destillasjon, 189
- Boyles lov, 291
- BPD (barrels per day), 11
- bråkjøler, 17
- brensel, 10, 13
- brenselcelle, 94
- butan
 - i-butan (kjølemedium R600a), 179
- butane
 - n-butan, termodynamisk diagram, 371
- bypass, 260
- C_v (ventilkoeffisient), 20
- Carnot-syklus, 327
- Carnot virkningsgrad, 172, 181, 329
- Charles' lov, 291
- choke
 - ventil, 21
- Clapeyron, 300, 341
- Clausius-Clapeyron, 341
- CO_2
 - kjølemedium, 178, 179
 - sublimering, 372
 - termodynamisk diagram, 371
- coefficient of performance (COP), 175
- CSTR, *Se* reaktor
- dødtid (θ), 247
- DAE-system, 240, 244, 275
- Daltons lov, 292
- damp/væske-likevekt, 341–346
 - destillasjon, 273
 - ikke-ideell, 344
 - Raoult's lov, 342
 - relativ flyktighet, 343
 - SRK, 299, 344
 - UNIFAC, 344
- damptrykk, 56
- damptrykk (p^{sat})
 - vann, 12
- damptrykk (p^{sat})
 - vann, 341, 342
- dampturbin, 193
- dannelsesentalpi ($\Delta_f H^\ominus$), 319, 320
- data, 371
 - ammoniakk, *pH*-diagram, 375
 - blandingsvarme, 373
 - Henrys konstant, 345
 - hydrokarboner, 13
 - komponenter, 372
 - luft, 12
 - metan, *pH*-diagram, 374
 - vann, 12
 - HS*-diagram, 376
- varmekapasitet
 - gasser, 378
 - væsker, 377
- design, 67
 - varmeveksler, 123
- destillasjon, 17, 44, 189
 - entropi, 158
 - kontinuerlig, dynamikk, 273
 - satsvis, 351
- dialyse, 38
- Diesel-syklus, 172
- differensialligning, 235
- drivhuseffekt
 - potensiale (GWP), 179
- duggpunkt, 58
- dynamikk, 235–284
 - destillasjon, 273
 - gassbeholder, 349
 - prosess, 17
 - simulering, 263–284
 - Euler-integrasjon, 263
- dynamisk flash, 276
- dynamisk modell, 235
- dynamisk trykk, 206
- dyse, 20
- egenkonveksjon, 255
 - luft, 255
 - vann, 255
- Einstein, 34, 89
- eksergi, 182, 182
- ekspansjon, 136
 - lukket system, 308
- ekspansjonsmaskin, 20
- ekstensiv variabel, 2, 16
- ekstraksjon, 18
- elektrisk energi, 301
- elementærreaksjon, 220
- energi, 301
 - elektrisk, 301
 - følbar, 320
 - indre (U), 301, 304
 - kinetisk, 301

- kjemisk, 302
- latent, 302
- omregningsfaktor, 10
- overflate, 301
- potensiell, 301
- rotasjon, 301
- termisk, 301, 320
- total, 302
- trykk-korreksjon, 320
- verden, 30
- energibalanse, 87–120
 - dynamisk, 239–244
 - entalpi, 92
 - entalpibalanse, 94
 - gassbeholder, 349
 - generell form, 92
 - isentalpisk, 105
 - med kin. og pot. energi, 116
 - mekanisk, 203–215
 - reaksjon, 109
 - stasjonær, 94, 117
- energiforbruk, 26
- energiformer, 88
- energivirkningsgrad, 180
- enheter
 - omregning, 7
 - oppgaver, 25
 - SI, 2
 - sjekk av, 6
- enhetsoperasjoner, 17
- entalpi (H), 91, 97, 304, 311, 314
 - absolutt, 97, 320
 - delprosesser, 97, 98, 113
 - dynamisk energibalanse, 239
 - fordamping, 314
 - ideell blanding, 311
 - konstant trykk, 305
 - kontinuerlig prosess, 91
 - reaksjonsvarme, 316
 - referansetilstand, 319, 321
 - temperaturuavhengighet, 311
 - termokjemi, 314
 - trykkavhengighet, 313
 - Joules eksperiment, 309
 - trykkavspenning ventil, 161
- entalpi-entropi (HS) diagram, 148
 - vann, 376
- entropi (S), 147, 151–168, 325
 - beregning av, 153, 162, 331
 - faseovergang, 332
 - friksjon, 214
 - ideell blanding, 155, 334
 - maksimum (likevekt), 336
 - tilstandsfunksjon, 329
 - uorden, 323
 - varmeveksler, 157
- etan, 77, 298
 - termodynamisk diagram, 371
- etylen
 - termodynamisk diagram, 371
- Euler-integrasjon, 263
 - algoritme, 263
 - blandetank, 264
 - Matlab, 265, 266
- Excel
 - innføring, 51
- følbar varme, 320
- faseovergang, 314
 - dynamisk energibalanse, 241
 - entropi, 332
- faseregel, 290
- favn, 13
- flash, 55
 - UV, 276
 - beregninger, 55
 - dynamic, 277
 - dynamisk, 276
 - Rachford-Rice, 57
- flotasjon, 21
- flytskjema, 59, 60, 100
- flyvinge, 206
- forbrenning, 110, 192, 195, 366
 - ammoniakk, 367
- forbrenningsvarme, 13, 318
 - høyere, 13
 - lavere, 13
- fordamper
 - energibalanse, 241
 - temperaturrespons, 260
- fordamping
 - dynamisk energibalanse, 241
- fordampningsvarme, 13, 242, 314
- formaldehyd, 366
- forsterkning (k), 246
- fossefall, 88
- frekvensrespons, 246
- frihetsgrader, 59
 - rask analyse, 69
- friksjon, 20
 - 2. lov, 214
- friksjonsfaktor (f), 209
- friksjonsfri, 326
 - strømning, 206
- friskjonstap (Φ), 205
- friskjonstrykkfall, 205
 - rørstrømning, 208
- fugasitet (f), 299, 339
- fugasitetskoeffisient (ϕ), 167, 299, 339
- fysikalsk kjemi, 285–348
- g_c (mystisk faktor i amerikanske bøker), 9
- gass, 107

- dynamikk, 258
 fylling beholder, 96
 ideell, *Se* ideell gass
 rørstrømning, 211, 212
 tømming beholder, 349
 volum, 10
 gasskonstanten (R), 2, 292
 gasskraftverk, 191–201
 gassløslighet, 345
 gassturbin, 192
 Gibbs, 337
 Gibbs energi (G), 322, 338
 likevekt, 337
 Gibbs faseregel, 290
 Gibbs teorem, 334
 Gibbs-Helmholtz, 348
 glassrute, varmetap, 127
 gpm (gallons per minute), 11
 Grand Canyon, 29
 granulering, 21
 halveringstid, 231
 hastighet (v), 89, 116, 117, 119, 204
 hastighetskonstant (k), 219
 HAZOP-analyse, 235
 Henrys lov, 345
 Hess' lov, 314, 318
 huskeregel
 damptrykk vann, 13
 hydrogen
 syntesegass, 86, 359
 hydrokarbon, 13
 ideell blandetanksreaktor (CSTR), *Se* reaktor
 ideell blanding, 334
 damp/væske-likevekt, 342
 entropi, 155, 334–336
 tetthet, 46
 ideell gass, 291–292
 molvolum, 11
 tilstandsligning (gasslov), 16, 292
 massebasis, 292
 varmekapasitet, 14
 impuls (mv), 35
 impulsbalanse, *Se* mekanisk energibalanse
 impulsrespons, 245
 index problem, 280
 indre energi (U), 88, 89, 301, 304
 beregning av, 322
 konstant volum, 304
 initialtid (t_0), 68
 inkompresibel, 117, 146
 strømning, 206
 innsnevring, trykkfall, 206
 integrerende dynamikk, 257
 intensiv variabel, 2, 16
 interpolasjon, 45
 inversrespons, 270, 271
 investeringskostnad, 24
 irreversibel prosess, 323
 isentalpisk, 17
 trykkavspenning, 105, 160
 isentropisk, 17, 327, 333
 akselarbeid, 141
 ekspansjon, 159, 306
 ideell gass-eksempel, 161
 trykkavspenning
 ideell gass-eksempel, 161
 isobar, 17
 isochor, 17
 isoterm, 17
 akselarbeid, 140
 reaktor, 223
 iterasjon, 131
 IUPAC, 2
 Joule-Thompson-effekt, 106, 108
 Joule-Thompson-koeffisient (μ), 313
 Joule-Thompson-ventil, 21, 160
 Joules eksperiment, 309
 K-verdi, 344
 kaliometri, 304
 kalori, 10, 13
 kanonisk variabel, 289, 346
 katalyse, 222
 Kelvins postulat, 326
 kinetikk, *Se* reaksjonskinetikk
 kinetisk energi, 88, 116, 301
 neglisjere, 90
 kjølemaskin, 174
 kjølemedium, 179
 CO_2 (R744), 178, 179
 ammoniakk (R717), 179
 CFC, freon (R12, R22), 179
 i-butan (R600a), 179
 R134a, 179, 371
 kjøleprosess
 minimum arbeid, 187
 kjøleskap, 121, 175
 kjemisk bindingsenergi, 302
 kjemisk likevekt, 168, 337
 ammoniakk-syntese, 165
 metanolreaktor, 84
 reaksjonskinetikk, 221
 kjemisk potensial (μ), 338
 kjemisk reaksjon, 71
 balansering, 286
 energibalanse, 109
 dynamisk, 242
 koalisator, 21
 kokeplate, dynamikk, 256
 kokepunkt, 332

- koker, 18
 kolonneseksjon, 18
 komponentbalanse, 41
 konsentrasjon
 dynamisk, 238
 med reaksjon, 72
 dynamisk, 237
 kompresjon, 136
 isentropisk, 149
 isoterm, 144, 148
 mellomkjøling, 143, 144
 reell gass, 147
 kompresjonsforhold, 144
 kompressibel rørstrømning, 211
 kompressibilitetsfaktor (z), 293
 generalisert diagram, 294
 kompressor, 19, 69
 kondensator, 18
 konserveringsprinsippet
 energi, 34
 impuls, 35
 masse, 34
 konservert størrelse, 34
 balanseligning, 36
 kontinuerlig prosess, 23
 reaktor, 73
 stasjonær, 37
 kontinuitetsligningen, 117, 205
 kontrollvolum, 15, 60, 68
 kraft (F), 287
 omregningsfaktor, 9
 kritisk kompressibilitet (z_c), 293
 kritisk punkt, 290, 293, 296, 341
 kritisk temperatur (T_c), 290, 293, 296, 299, 341, 345
 kritisk trykk (p_c), 290, 293, 296, 299, 341
 kritisk trykkforhold, 119
 kritisk volum (V_c), 296
 krySTALLISASJON, 53
 krySTALLISATOR, 19
 KTPA (kilo ton per annum), 11
 kuldereservoar, 170
 kull, 13
 løftehøyde, 207
 løselighet, 345
 laminær strømning, 208, 257
 Lang-faktor, 24
 Langmuir, 221
 latent energi, 302
 latent varme, 320
 Le Chateliers prinsipp, 163
 lengde, omregningsfaktor, 8
 Levenspiel-plott, 228
 likevekt, 163, 168, 336
 damp/væske, 341
 Gibbs energi, 337
 kjemisk, 337
 temperatur, 336
 likevektskonstant (K), 339
 temperaturavhengighet, 340
 linearisering, dynamikk, 261–263
 linearisert modell, 263
 LNG, 27, 187
 logaritmisk temperaturdifferanse, 124, 350
 luft, data, 12
 lukket system, 302, 331
 energibalanse, 93
 lydhastighet (c_s), 118, 212
 M (roman numeral for 1000), 11
 måledyse, 207
 Maksimalt arbeid for system med kjemiske
 reaksjoner, 183
 maskin, 169
 varmekraft, 170
 masse (m), 34
 omregningsfaktor, 7
 massebalanse, 41–68
 blanding, 42–45
 dynamisk, 237
 komponent, 41, 237
 med reaksjon, 71–86
 resirkulasjon, 46
 total, 37
 massestrøm (masserate) ($\dot{m} \equiv w$), 5, 35, 236
 materialbalanse, *Sé* massebalanse
 Matlab
 ammoniakklikevekt, 166
 blandetank, 265
 DAE-system, 278
 destillasjon, 273
 Euler-integrasjon, 266
 fmincon, 280
 isoterm CSTR, 270
 ode15s, 278
 odeeuler.m, 266
 rang, 83
 temperatur-crossover, 199
 tre blandetanker, 268
 vektorberegninger, 274
 matrise, 263
 Maxwell, 296, 300
 medstrøm, 124
 mekanisk energi, 205
 mekanisk energibalanse, 203–215
 membranenhet, 19
 kunstig nyre, 38
 metan
 forbrenning, 110
 termodynamisk diagram, 374
 metanol, 366
 energibalanse, 111
 likevekt, 84

massebalanse, 84
 syntesegass, 86
 mettet, 12
 middelhastighet (v), 116
 MIGD (million imperial gallons per day), 11
 mixer, 69
 MM (million), 11
 mol, 285
 molar entalpi (H_m), 4
 molar størrelse (X_m), 3
 molar varmekapasitet ($C_{p,m}$), 4
 molbrøk, *Se* molfraksjon (x_i)
 molfraksjon (x_i), 3
 molstrøm (molrate) ($\dot{n} \equiv F$), 5, 236
 molvolum (V_m), 4
 ideell gass, 11
 motstrøm, 124
 motstrømsprinsippet, 41, 122
 MTPA (million ton per annum), 11
 multivariable systemer, 263

nøkkelreaktant, 75
 naturgass, 191
 forbrenning, 110
 Newtons 2. lov, 35, 204
 normalkubikkmeter [Nm^3], 11
 notasjon, 1
 forenklet, 6
 number of heat transfer units (N_{tu}), 132
 nyre, kunstig, 38

olje, 10, 13, 26
 omregningsfaktorer, 7
 oppgaver, 25
 omsetningsgrad (X), 73, 75
 total, 79

oppholdstid, 250, 252
 reaktor, 229
 oppholdstidsfordelingsfunksjon, 246
 osmotisk trykk, 335
 overflateenergi, 301
 overtrykk, 9

papirmaskin, 64
 partialtrykk (p_i), 292
 partiell molar entalpi, 242
 partiell molar størrelse (\bar{X}_i eller X_i), 334
 Peng-Robinson, 299
 perpetuum mobile, 153, 205
 PID-regulator, 281
 polytropisk prosess, 141
 postulat, 304
 potensiell energi, 88, 116, 301
 neglisjere, 89, 90

Poynting, 344
 ppb, 2, 3
 ppm, 2, 3

PRBS-respons, 246
 prikknotasjon (\dot{X}), 4, 235
 produksjonskostnad, 25
 produksjonsmengde, 23
 propan
 termodynamisk diagram, 371

propylen
 termodynamisk diagram, 371

prosess, 15
 dynamisk (ikke-stasjonær), 17
 kontinuerlig, 17
 reversibel, 16, 289
 satsvis (batch), 16
 stasjonær (steady-state), 17

prosessutforming, 67
 pumpe, 19, 69
 pumpearbeid (W_s), 145
 purge, 47, 62

quench, 17

R134a (kjølemedium), 179
 termodynamisk diagram, 371

R600a (isobutan), 179

R717 (ammoniakk), 179, *se også* ammoniakk

rørstrømning
 friksjonstrykfall, 208

rørstrømning (gass), 211

radiator, 121

Raoults lov, 342

Rashig-ring, 18

rate, 4

Rayleigh-destillasjon, 351

reaksjon, 71
 energibalanse, 109
 uavhengig, 81

reaksjonshastighet (r), 217, 238

reaksjonskinetikk, 217
 kjemisk likevekt, 221

reaksjonsmekanisme, 220

reaksjonsomfang (ξ), 73
 metanolreaktor, 84

reaksjonsorden, 220, 229

reaksjonsteknikk, 217–233

reaksjonsvarme (entalpi), 316

reaktor, 19, 69, 223–233
 blandetank (CSTR), 224, 238
 dynamikk isoterm, 270
 dynamikk, 1. ordens reaksjon, 260
 dynamikk, 2. ordens reaksjon, 273
 dynamisk energibalanse, 242
 kontinuerlig, 73
 likhet satsvis og stempelstrøm, 229
 satsvis, 72, 225, 259
 stempelstrøm (PFR), 226

- Redlich-Kwong ligningen, 297
 redusert temperatur (T_r), 293
 redusert trykk (p_r), 293
 reell gass, 293–300
 - generalisert diagram, 294
 - kompresjon, 147, 150
 - trykkavspenning, 108
 referansestilstand, 98, 319
 - andre, 321
 - elementer, 320
 regneark
 - innføring, 51
 regulering, 281
 reguleringsventil, 20
 relativ flyktighet (α), 343
 reservoar, 170, 327
 resirkulasjon, 46
 - massebalanse, 53
 - metanolprosess, 62
 - satsvis prosess, 55
 reversibel prosess, 289, 331
 - entropi, 325
 Reynoldstall (Re), 208
 rotasjonsenergi, 301
 salpetersyre, 316
 - fremstilling, 367
 saltkraftverk, 188
 satsvis destillasjon, 351
 satsvis prosess, 16, 21
 - energibalanse, 94
 - resirkulasjon, 55
 satsvis reaktor, 72, 225
 SCMH, 26
 SCMH (standard cubic meters per hour), 12
 selektivitet (ϕ), 77
 sentrifuge, 21
 separator, 19, 69
 shell and tube varmeveksler, 128
 shiftreaksjon, 84, 359, 366
 SI-enheter, 2, 6
 simulering, 67
 - dynamisk, 263–284
 - varmeveksler, 130
 skalering, 59, 60
 skaleringsekspONENT, 24
 skrubber, 19
 slutt-tid (t_f), 68
 Soave-Redlich-Kwong (SRK), 167, 297, 313, 344, 346
 solcelle, 27
 spesifikk entalpi (h), 4
 spesifikk størrelse, 4
 spesifikk varmekapasitet (c_p), 4
 splitter, 19, 69
 splittraksjon, 69
 sprangrespons, 245, 246
 1.ordens, 249
 støkiometrisk koeffisient (ν), 73
 standard dannelsesvarme ($\Delta_f H^\ominus$), 319
 standard forbrenningsvarme ($\Delta_c H^\ominus$), 319
 standard kubikkmeter [Sm^3], 11
 standard trykk (p^\ominus), 2
 standardtilstand, 2
 stasjonær prosess, 17, 37
 - balanse, 244
 - komponentbalanse, 72
 stasjonær verdi (*), 244
 statisk trykk, 206
 steady-state, *Se* stasjonær steam
 - low pressure, 185
 strøm, 16
 strømdata, 60
 strømningsarbeid (W_{flow}), 91
 strømningsprosess, 17
 strippekolonne, 19
 strupeventil, 105
 styren, 115
 sublimering
 - CO_2 , 372
 superkritisk, 107
 syklist prosess, 169, 327
 syklon, 21
 syntese, 67
 syntesegass, 86, 359
 - varmeveksler, 129
 system, 15
 - åpent, 15
 - adiabatisk, 15
 - grenseflate, 68
 - isolert, 15
 - lukket, 15, 302
 systemteknikk, 231
 tørker, 21
 tørr, 12
 tårnsekksjon, 18
 tapsfri, 326
 Taylor-rekkeutvikling, 261
 temperatur, 287
 - absolutt (T), 8
 - Celsius (t), 8
 - dynamisk energibalanse, 240
 - omregningsfaktor, 8
 - termodynamisk (T), 347
 termisk energi, 301, 320
 termisk konduktivitet (k), 128
 termodynamikk, 287, 285–348
 - 0. lov, 151
 - 1. lov, 93, 151, 302
 - 2. lov, 152, 162, 326
 - fundamentale ligning, 346
 - historie, 169

- partiell derivert, 346
 termodynamisk diagram, 106, 147, 290
HS-diagram, vann, 376
 pH -diagram, 290
 ammoniakk, 375
 ammoniakk kjølesyklus, 177
 metan, 374
 pV -diagram, 290
 flere komponenter, 371
 termoelement, 253
 termokjemi, 314
 tetthet (ρ), 4
 tid (t), enheter for, 7
 tidsforsinkelse (θ), 247
 tidskonstant (τ), 247
 1.ordens system, 248
 badekar, 258
 blandetank, 250
 med varmeveksler, 252
 blandetank (CSTR)
 1.ordens reaksjon, 260
 2.ordens reaksjon, 273
 gasstank, 258
 kokeplate, 256
 termoelement, 255
 utstrømning vask, 262
 tidsrespons, 245–251
 tilstand, 15
 tilstandsdiagram, 100, *se også* termodynamisk diagram
 tilstandsfunksjon, 15, 325
 tilstandsligning, 16, 291–300
 ideell gass, 291
 Soave-Redlich-Kwong (SRK), 297
 van der Waals, 295
 tilstandsvariabel, 289
 antall, 289
 dynamikk, 263
 toe (tonn oljeekvivalent), 10
 TPA (ton per annum), 11
 TPD (ton per day), 11
 treghet, tidskonstant, 247
 trippelpunkt, 372
 Troutons regel, 332
 trykk (p), 287
 absolutt, 9
 barometerformel, 288
 omregningsfaktor, 9
 overtrykk, 9
 standard ($p^\ominus = 1$ bar), 2
 termodynamisk, 347
 trykk-entalpi (pH) diagram, 108, 148, 290
 ammoniakk, 375
 metan, 374
 trykk-volum-arbeid, 90
 trykk-volum-endringer, 239
 trykkavspenning
 ideell gass, 105
 isentalpisk, 105
 reell gass, 108
 trykksdynamikk, 259
 trykksfall
 friksjon (Δp_f), 208
 gass, 211
 varmeveksler, 209
 trykkforhold
 kritisk, 119
 turbin, 20, 69, 136
 turbulent strømning, 208, 257, 261
 tyngdens akselerasjon (g), 2
 uavhengig reaksjon, 82
 UNIFAC, 344
 utbytte (Y), 77
 totalt, 79
 væske, 107
 van der Waals tilstandsligning, 295
 van't Hoff, 340
 vann, 12
 damptrykk, 342
 huskeregel, 13
 Henrys lov, 345
 termodynamisk diagram, 376
 vannturbin, 146
 varme (Q), 287, 302
 varmegjennomgangskoeffisient (U), 124, 126, 255, 256
 varmekapasitet, 306
 data
 gasser, 378
 hydrokarboner, 13
 væsker, 377
 vann, 12
 ideell blanding, 312
 ideell gass, 14, 299, 306
 konstant trykk (C_p), 306
 konstant volum (C_V), 306
 midlere (\bar{C}_p), 312
 molar ($C_{p,m}$), 4
 polynomform, 311
 spesifikk (c_p), 4
 varmekraft, 169–201
 varmekraftmaskin, 170
 varmeovergangskoeffisent (h), 128
 varmepumpe, 174
 varmereservoar, 170, 327
 varmeveksler, 20, 69, 121–133
 entropiendring, 157
 logaritmisk temperaturdifferanse, 124, 350
 medstrøm, 124, 128
 motstrøm, 124, 126, 129
 to rørpass, 128

- trykkfall, 209
- typiske tall, 127
- virkningsgrad, 132
- vasker (skrubber), 19
- ved, 13, 26
- veisalt, blandingsvarme, 104
- vektstangregelen, 46
- ventil, 20
 - choke, 21
 - energibalanse
 - lekkasje, 118
 - isentalpisk, 105, 161
 - Joule-Thompson, 21
 - ventilkarakteristikk ($f(z)$), 20
 - ventilkoeffisient (C_v), 20
 - ventilligning, 20
 - ventilposisjon (z), 20
- vifte, 21
- vindu, varmetap, 127
- virkningsgrad (η), 19, 20, 179
 - Carnot, 172, 181
 - eksergi, 181, 185
 - energi, 180
 - kompresjon, 136
 - solcelle, 27
 - termisk, 180
 - termodynamisk, 180
 - turbin, 137
 - varmeveksler, 132
- volum (V)
 - omregningsfaktor, 8
 - standard, 10
- volumendringsarbeid, 91, 302–304
- volumstrøm (volumrate) ($\dot{V} \equiv q$), 5, 236
- økonomi, 24
- åpent system
 - energibalanse, 87, 92