

MASSE- OG ENERGIBALANSER

En innføring i modellering av kjemitekniske prosesser

Sigurd Skogestad ¹

**Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
(NTNU)**

Kompendium for fag SIK 2501 Prosessteknikk

This version printed February 17, 1998

©Sigurd Skogestad
Trondheim • Norway

¹ Institutt for kjemiteknikk, NTNU, N7034 Trondheim, Norge
E-mail: skoge@chembio.ntnu.no, Phone: +47-73594154, Fax: +47-73594080

INNHold

INNHold	0
1 INNLEDNING	1
1.1 Forord	1
1.2 Sluttord	2
1.3 Notasjon	3
1.4 Definisjoner	5
1.5 Enhetsoperasjoner	11
1.6 En følelse for størrelsesorden	13
2 BALANSEPRINSIPPET	15
2.1 Balanseprinsippet	15
2.2 Lyninnføring i masse- og energibalanser	16
2.3 Differensielle balanser (pr tidsenhet)	17
3 BALANSER FOR STASJONÆRE PROSESSER	19
3.1 Balanseligningen for stasjonære prosesser	19
3.2 Basis og skalering	20
3.3 Prosedyre for utledning av balanseligninger	21
3.4 Eksempler massebalanse	22
4 SYSTEMER MED KJEMISK REAKSJON	25
4.1 Innledning	25
4.2 Reaksjonsomfang og omsetningsgrad	26
4.3 Utbytte, selektivitet og reaksjonsutbytte	30
4.4 Analyse og løsning av mer kompliserte problemer	35
5 ENERGIBALANSEN	41
5.1 Energiformer	41
5.2 Den generelle energibalansen	42
5.3 Litt termodynamikk	43

5.4	Energibalansen for et lukket system	46
5.5	Entalpi og energibalansen for et åpent system	48
5.6	Energibalansen for stasjonær prosess	50
5.7	Oppsummering og anvendelser av energibalansen	50
5.8	Oppsummering energibalansen – og kilden til mulig forvirring .	56
6	ENERGIBALANSEN MED REAKSJON	59
6.1	Tilstandsfunksjoner	59
6.2	Energibalanser med “ekstra ledd”	66
7	DYNAMISKE SYSTEMER - DIFFERENSIELLE BAL- ANSER	71
7.1	Dynamiske balanser	71
7.2	Dynamiske massebalanser	71
7.3	Systemer med reaksjon	75
7.4	Differensiell energibalanse	79
8	VEDLEGG	85

1

INNLEDNING

1.1 Forord

Dette kompendiet inneholder de grunnleggende begreper og ligninger til material- og energibalansedelen av faget SIK 2501 *Prosessteknikk*. Dette er et nytt fag fra 1998 som undervises for 1.års sivilingenørstudenter i kjemi ved NTNU i Trondheim.

Målet er at dette kompendiet skal gi et grunnlag i modellering av kjemitekniske prosesser som er såpass generelt at det kan brukes også som grunnlag for og del av senere fag.

Som bakgrunn antas det man er kjent med en del begreper fra kjemi og fysikalsk kjemi, f.eks. som dekket i de tre første kapitlene i

P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th Edition, Oxford University Press, 1998.

Følgende bok omhandler masse- og energibalanser og anbefales som støtttemateriale:

R.W. Felder, R.W. Rousseau, *Elementary principles of chemical processes*, 2nd Edition, Wiley, 1986

Videre kan du ha nytte av en bok i reaksjonsteknikk, f.eks.

H. Scott Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Prentice-Hall, 1992

Denne første utgaven ble skrevet ganske raskt så det er nok beklageligvis en god del trykkfeil. Forhåpentligvis er de ikke så alvorlige at de ødelegger for forståelsen.

Lykke til med faget!

Trondheim, February 17 1998
Sigurd Skogestad

1.2 Sluttord

Et sluttord skal naturligvis helst stå på slutten, men jeg plasserer det likevel først fordi det kan være greitt å lese dette også før du begynner. Jeg sier her litt om det jeg forventer at du har klarhet i ved avslutning av faget.

Vi beskjeftiger oss her stort sett med *kontinuerlige prosesser* som er et spesialtilfelle av *åpne prosesser* der det hele tiden strømmer noe ut og inn av apparaturen vi ser på. Vi antar i det meste av faget at forholdene er *stasjonære* dvs. selv om vi kan ha kjemisk omvandling, seprasjon, etc. så endrer ikke ting seg med tid. Hvis ting endrer seg med tiden sier vi at prosessen er *ikke-stasjonær* eller *dynamisk*.

Den grunnleggende teorien for materialbalanser er meget enkel, men sammen med antagelsen om fase- eller kjemisk likevekt danner de likevel grunnlaget for mye av det en kjemiingeniør trenger. Det viser seg at selv om teorien er meget enkel så trenges det likevel en god del erfaring og prosessinsikt for å anvende det i praksis.

Energibalanser er betydeligere vanskeligere enn massebalanser fordi det her finnes mange energiformer, og ikke minst fordi vi trenger en *referansetilstand* for energi, og denne varierer ofte etter hva vi finner mest praktisk. Faktisk er det *valget* av referansetilstand som avgjør om vi får med “ekstra-ledd” som *reaksjonsvarme*, *blandingsvarme*, *fordampingsvarme* etc. i energibalansen.

Den viktigste energiformen for oss er *indre energi* (U). For gasser kommer i tillegg det tilhørende trykk-volum(pV)-arbeidet for strømmer som går inn og ut av systemet. F.eks så utfører inngående strømmer et pV -arbeide på systemet, mens systemet utfører et pV -arbeid på strømmer som går ut. Ved å innføre entalpibegrepet slipper vi å tenke mer på dette pV -arbeidet.

Summen av indre energi og pV -arbeid i en strøm er entalpi (H)

Merk to ting

1. Det trenges ikke noen antagelse om konstant trykk ved bruk av entalpi for energibalansen for åpne systemer (se også side 49)
2. Det er misvisende å bruke begrepet “entalpi-balanse” fordi det er energi og *ikke* entalpi som konserveres. Det blir direkte galt dersom vi har ikke-stasjonære prosesser med gass.

1.3 Notasjon

c	konsentrasjon [mol/l = kmol/m ³]
C_P	varmekapasitet konstant trykk [J/K]
C_V	varmekapasitet konstant volum [J/K]
F	molstrøm [mol/s]
H	entalpi [J]
M	molvekt [g/mol]
m	masse [kg]
N	antall mol [mol]
q	volumstrøm [m ³ /s]
p	trykk [N/m ²]
T	temperatur [T]
t	tid [s]
U	indre energi J
V	volum [m ³]
v	molart volum [m ³ /mol]
W	arbeid [J]
w	massestrøm [kg/s]
x	molbrøk [mol/mol]
ρ	tetthet [kg/m ³]

For (spesifikke)¹ molare størrelser (intensiv variable) vil vi i mange tilfeller bruke liten bokstav, f.eks.

- h [J/mol], u [J/mol], c_P [J/mol K], c_V [J/mol K], v [m³/mol],

Dette gjøres for å skille fra de tilsvarende ekstensive variable, f.eks. H [J] og C_P [J/K]. Vi har at

$$H = U + pV \quad [J] \quad V \text{ er her volum}$$

$$h = u + pv \quad [J/mol] \quad v \text{ er her molvolum}$$

I Atkins(1994) skilles det ikke mellom H [J] og h [J/mol] etc. og det kan jo skape forvirring.

Av notasjonen over er kanskje de tre symbolene for massestrøm (w), volumstrøm (q) og molstrøm (F) minst standard. Man kunne tenkt seg å bruke prikkvariable, dvs.

$$w = \dot{m}, \quad F = \dot{N}, \quad q = \dot{V}$$

¹ Ifølge anbefaling fra IUPAC skal *spesifikk* kun brukes for massebasis (f.eks. J/kg) mens *molar* skal brukes for molbasis (f.eks. J/mol). Men det er vanlig, i det minste i kjemiteknisk litteratur, å kalle begge for "spesifikke" størrelser.

Imidlertid kan dette være misvisende fordi prikk-variablen ofte benyttes i betydningen tidsderivert, f.eks. $\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$, mens dette for oss kun ville holde i helt spesielle tilfeller (*Oppgave: Hvilke tilfeller?*).

Uansett så gjelder følgende omregning mellom de tre når vi kjenner tetthet (ρ), molvekt (M) og molart volum v [m^3/mol].

$$w[\text{kg/s}] = F[\text{mol/s}] \cdot (M/1000)[\text{kg/mol}]$$

$$w[\text{kg/s}] = q[\text{m}^3/\text{s}] \cdot \rho[\text{kg/m}^3]$$

$$q[\text{m}^3/\text{s}] = F[\text{mol/s}] \cdot v[\text{m}^3/\text{mol}]$$

Merk her at molart volum er gitt ved $v = (M/1000)/\rho$ hvor faktoren 1000 skyldes omregning fra g til kg.

1.4 Definisjoner

Her følger noen viktige definisjoner

System - avgrenset del av verden (det utenfor kalles “omverden” eller “omgivelser”)

Kontrollvolum - systemets grenseflate (mot omverdenen)

Lukket system - Ingen utveksling av masse

Eksempel lukket system:

1. Kjemikers begerglass
2. Badekar med propp som er ferdig fylt

Isolert system - Et lukket system uten utveksling av varme eller arbeid (med omverdenen).

Åpent system - System med utveksling av masse (med omverdenen).

Eksempel åpent system:

1. Kjemiteknikerens blandetankreaktor (CSTR)
2. Badekar uten propp og/eller med påfylling

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

Prosess - Kjemingeniørens navn på alle systemer der det skjer noe av interesse. Involverer vanligvis innstrømmer (fødestrømmer) og utstrømmer (produkter).

Strøm - Vanligvis noe som strømmer i et rør [kg/s] men generaliseres her til å omfatte identifiserbare mengder (bulk) med materie [kg]. En strøm defineres ved sin mengde (f.eks. kg eller kg/s) samt ved følgende intensive variable: sammensetning, trykk, temperatur og evt. fasefordeling (istedet for de to siste kan man oppgi entalpiinnhold)

Ekstensiv variabel - Variabel der verdien er avhengig av systemets størrelse, f.eks. masse, volum, energi og entalpi.

Intensiv variabel - “Punkt”variabel som er uavhengig av systemets størrelse, f.eks. trykk, temperatur, tetthet, molar entalpi, etc,

Satsvis (batch) prosess - Prosess som foregår i lukket system - eller i hvert fall i et system uten tilsats av føde utover det som vi har initielt. Eksempel: kjemikerens begerglass.

Satsvise prosesser brukes industrielt for små produksjonsmengder (typisk med årsproduksjon mindre enn 500 tonn/år) og når stor fleksibilitet ønskes.

Kontinuerlig prosess - Prosess med kontinuerlig tilsats og uttapping av masse, dvs. et spesialtilfelle av et åpent system.

De fleste storskala prosesser med årsproduksjon større en ca. 5000 tonn/år foregår kontinuerlig. En ulempe med et kontinuerlig anlegg er at det er spesialtilpasser den aktuelle føde og produkt, og man regner at det tar minimum 3år å få ferdig en kontinuerlig prosess - dette kan overstige markedslevetiden for enkelte spesialprodukter.

Forskjellen mellom en satsvis og kontinuerlig prosess er illustrert i Figur 1.4.

Stasjonær (*steady-state*) prosess - Prosess (kontinuerlig) der alle variable er uavhengig av tiden (NB. Det betyr ikke nødvendigvis at ikke “skjer noe” - de ulike bidragene kan være i balanse som for reaksjon i en blandetanksreaktor).

Ikke-stasjonær eller dynamisk prosess - Prosess der parametrene varierer med tiden, f.eks. en langsom reaksjon som foregår i et begerglass.

Figure 1.1: Kontinuerlig og satsvis prosess

Beskrivelse av kjemiske reaksjoner

Følgende uttrykk brukes for å beskrive kjemiske reaksjoner.

Støkiometrisk koeffisient (ν , gresk bokstav ny)] - defineres 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 $\nu_{O_2} = 1$.

Reaksjonsomfang (*extent of reaction*) (ξ , gresk bokstav ksi)- Ekstensiv størrelse som viser hvor langt en spesifikk reaksjon er gått (uavhengig av hvilken komponent man ser på).

$$\xi = \frac{\text{mol komponent dannet ved den aktuelle reaksjon}}{\text{støkiometrisk koeffisient for komponenten}} \quad (1.1)$$

Begrensende reaktant - (ofte kalt nøkkelreaktant) er den reaktanten som bestemmer den maksimalt oppnåelige verdien for reaksjonsomfangen ξ .

Omsetningsgrad for komponent (*conversion*) - Fraksjon av reaktant som omsettes ved en gitt reaksjon. Intensiv størrelse (mellom 0 og 1) som viser hvor langt reaksjonen har gått; kan være ulik for ulike reaktanter.

$$X_A = \frac{\text{mol reaktant A omsatt totalt}}{\text{mol reaktant A tilført}} \quad (1.2)$$

Hvis ikke annet er angitt er vanligvis omsetningsgraden definert for den begrensende reaktanten.

Ovennevnte refererer seg vanligvis til omsetningsgraden for reaktoren (for hver passering). For tilfeller der uomsatt reaktant resirkuleres kan man også definere en **total omsetningsgrad** for prosessen (*overall conversion*).

Utbytte (*yield*) - Dette er mengden ønsket produkt dannet som fraksjon av det teoretisk oppnåelige, dvs.

$$Y = \frac{\text{mol produkt dannet}}{\text{mol produkt hvis all tilført begrensende reaktant dannet produkt}} \quad (1.3)$$

Y ligger mellom 0 og 1. Med litt tankevirksomhet kan vi overbevise oss om ovenstående definisjon er ekvivalent med

$$Y = \frac{\text{mol begrensende reaktant omsatt til produkt}}{\text{mol begrensende reaktant tilført}} \quad (1.4)$$

(la A være begrensende reaktant og D ønsket produkt og tenk f.eks. på reaksjonen $A \rightarrow D$ eller for den saks skyld på reaksjonen $-\nu_A A \rightarrow \nu_D D$).

Utbytte kan enten defineres for reaktoren alene (“utbytte over reaktoren”) eller for hele prosessen (**totalt utbytte**). Totalt utbytte er ofte mye høyere enn utbytte over reaktoren fordi uomsatt reaktant resirkuleres.

Kjemikere (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”.

Selektivitet - Uttrykket brukes i forbindelse med bireaksjoner der en reaktant (vanligvis begrensende) kan reagere til både ønsket produkt (D) og til uønskede produkt(er) (U). Selektiviteten defineres her som

$$S = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant omsatt til uønsket produkt(er)}} \quad (1.5)$$

S er et dimensjonsløst tall mellom 0 og ∞ , hvor $S = \infty$ fås hvis man ikke har bireaksjoner. Selektiviteten defineres vanligvis ut fra begrensende reaktant.

Kommentar: Ideelt ønskes det å maksimere både utbytte og selektivitet, men dette kan være motstridende ønsker. Industrielt er det oftest viktigst med høy selektivitet (fordi uomsatt reaktant kan resirkuleres med “feilragert” reaktant er tap) og reaksjonsbetingelsene velges deretter.

Reaksjonsutbytte (Reaction yield) - Dette er et annet uttrykk for selektiviteten og brukes også i forbindelse med bireaksjoner. Det er her definert som fraksjon av omsatt reaktant (vanligvis begrensende) som danner ønsket produkt.

$$Y_D = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant omsatt totalt}} \quad (1.6)$$

Her omfatter ‘omsatt totalt’ også det som danner biprodukt. Y_D ligger mellom 0 og 1 og er 1 hvis det ikke er noen bireaksjon.

Selektivitet og reaksjonsutbytte henger meget nært sammen. Vi har

$$Y_D = \frac{S}{S + 1} \quad (1.7)$$

(Oppgave: Utled dette.). Merk at man ofte i eldre litteratur kaller Y_D for “selektivitet” og denne betydningen er fremdeles mye i bruk.

Begrepene utbytte, reaksjonsutbytte og reaksjonsgrad henger også sammen. Dersom A er begrensende reaktant kan det direkte utledes ved å kombinere definisjonene over at

$$Y = Y_D X_A \quad (1.8)$$

Vi ser at dersom det ikke er noen bireaksjoner, dvs. $Y_D = 1$, så er $Y = X_A$, dvs. utbyttet er lik omsetningsgraden for begrensende komponent.

Eksempel 1.1 *For å forstå forskjellen mellom de ulike definisjonene la oss anta at vi tilfører 4 mol av reaktant A, og at 3 mol A reagerer til det ønskede produktet (ved reaksjon 1, $2A \rightarrow D$), 0.2 mol A omsettes til et uønsket biprodukt (ved reaksjon 2, $A \rightarrow U$) og 0.8 mol A er uomsatt. Da er*

$$X_A = \frac{3 + 0.2}{4} = 0.8, Y = \frac{1.5}{2} = 0.75, S = \frac{3}{0.2} = 15, Y_D = \frac{3}{3.2} = 0.9375$$

Videre er reaksjonsgradene for de to reaksjonene

$$\xi_1 = \frac{3}{2} = 1.5 \text{ mol}, \quad \xi_2 = \frac{0.2}{1} = 0.2 \text{ mol}$$

1.5 Enhetsoperasjoner

Utviklingen av kjemiteknikken (*chemical engineering*) som fagfelt henger nær 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 det forenklet forståelsen og beskrivelsen av prosessene vesentlig. Noen typiske enhetsoperasjoner:

Absorber eller absorpsjonskolonne . Motstrømsprosess der en komponent i en gassstrøm absorberes i væskestrøm. I en **strippeskolonne** skjer prosessen med motsatt fortegn, dvs. en gasskomponent frigjøres fra væsken.

Destillasjonskolonne. Motstrømsprosess mellom en gass- og væskestrøm med hvilken man kan separere en væske i (vanligvis) to strømmer med ulik sammensetning. Det utnyttes at flyktigheten (damptrykket) til ulike komponenter er ulikt. I toppen av kolonnen (over fødepunktet) absorberes tung komponent i væsken; i bunndelen strippes lett komponent fra væsken. Derved fås lett komponent i toppen og tung komponent i bunnen. Damp (varme) tilføres ved høy temperatur i en *koker* (reboiler) og omtrent samme varmemengde fjernes ved en lavere temperatur i en *kondensator* (condenser) som genererer væskestrømmen (refluks). Kokere og kondensatorer er begge varmevekslere.

Ekstraksjonsprosess . Vanligvis en motstrømsprosess der en komponent utveksles mellom to væskestrømmer.

Kolonne eller Tårn . Motstrømsapparat hvor en oppstigende gass-strøm kontaktes med en væskestrøm som renner nedover i kolonnen (tårnet). “Innmatten” er enten plater (platekolonne) eller fyllmateriale som f.eks. Rashig-ringer (pakket kolonne er fylt kolonne). Det ønskes størst mulig kontaktareal mellom de to fasene.

Kompressor. Enhet som øker trykket til en gass-strøm ved å tilføre mekanisk arbeid (akselarbeide eller “shaft work”, W_s). Begrepet “virkningsgrad” angir fraksjonen av tilført arbeid som omdannes til “nyttig” økning i trykket (det resterende øker temperaturen pga. friksjonstap). En enkel kompressor med lav virkningsgrad kalles ofte **vifte**.

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

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

Pumpe. Brukes til å øke trykket til en væske-strøm.

Reaktor. Enhet der det skjer en kjemisk omsetning. Ulike typer ideelle reaktorer: Blandetanksreaktor, stempelstrømreaktor (plug flow reactor), batchreaktor (satsvis reaktor).

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

Separator. Fellesbetegnelse for mange forskjellige enhetsoperasjoner (typisk tanker) hvor en strøm separeres i to (eller flere) strømmer med ulik sammensetning. Eksempler: gass/væske separator (flshtank), væske/væske separator etc.

Turbin (ekspansjonsmaskin). Her tar man ut mekaniske arbeide (W_s) fra trykkenergien. En gassturbin det motsatte av en kompressor.

I en ideell gassturbin utvikles er det ingen friksjonsvarme slik at all trykkenergien omsettes til mekanisk arbeide (hvis tilført varme $Q = 0$ betyr dette at gassens entropi er konstant).

En del av en gassturbin kan være en **dyse** hvor pV-arbeide omsettes til kinetisk energi, og den kinetiske energien kan så omsettes til arbeide ved bruk av skovler.

En **Joule-Thompson ventil** er en ekspansjonsprosess hvor man ikke tar ut noe mekanisk arbeide, dvs. pV-arbeidet i gassen omdannes til indre energi (hvis $Q = 0$ betyr dette at gassens entalpi er konstant).

Varmeveksler. Enhet der varme overføres fra varm strøm til kald strøm gjennom en vegg.

Ventil. Stor "kran" der man kan justere strømmengden ved å endre ventilstillingen som endrer strømningsstørrelsen.

med flere...

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

- blander
- dekanter
- dråpefanger, koalisator
- elektorstatisk filter
- filter, filterpresse
- flotasjonsprosess
- granuleringsprosess
- knuser, maler
- sentrifuge
- sedimenterings-separator

- sikte
- skrue (pumpe for faste stoffer)
- syklon, hydrosyklon
- tørker
- venturivasker

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

1.6 En følelse for størrelsesorden

Som ingeniør er det viktig å ha en følelse for størrelsesorden og å være i stand til å gjøre raske overslagsberegninger. For det første må man kunne en tall. For eksempel må man kunne molvektene til de vanligste elementer og komponenter (slik som at for vann er $M = 18 \text{ g/mol} = 18 \text{ kg/kmol} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$) og man må kjenne gasskonstanten $R = 8.31 \text{ J/mol, K}$.

Luft. Normalt trykk ved jordoverfalten settes til 1.013 bar (der 1 bar er 10^5 N/m^2). Sammensetningen av (tørr) 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. 0.035% i gjennomsnitt. Men “tørr” 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 0.006, 0.03 og 1 bar ved de tre temperaturene). For luft kan man regne $\gamma = c_P/c_V = 1.4$.

Vann. Man bør kjenne en del fysikalske data for vann (her gitt ved ca. 25°C):

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$c_{PV} = 33.6 \text{ J/mol, K}$$

$$c_{PL} = 4.18 \text{ kJ/K, kg} = 75.4 \text{ J/mol, K}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H = 2444 \text{ kJ/kg} = 44 \text{ kJ/mol}$$

(dvs. det tar samme varmemengde å fordampe vann som å varme det opp ca. 585 K .) og så videre... I de gamle kalori-enhetene er $c_{PL} = 1 \text{ cal/g, K} = 1 \text{ kcal/kg, K}$ (definisjonen på en kalori var jo nettopp varmemengden for å varme opp 1 g vann 1 grad – men merk at den “folkelige” kalorien benyttet tidligere på merking varer egentlig var 1 kcal.) På grunn av sterke hydrogenbindingene oppfører vann seg noe ulikt det en skulle forvente for ett så lite molekyl, f.eks. er kokepunktet på 100°C mye høyere enn man skulle forvente.

Varmekapasiteter for en del komponenter er gitt i bilag (i nomogramform).

Ild. Forbrenningsvarmen for hydrokarboner er ca. 45000 kJ/kg med vann som væskeprodukt eller ca. 48000 kJ/kg med vann som gassprodukt.

Strømmengder. For kontinuerlige prosesser vil produksjonsmengden i de minste anlegg være ca. 5000 tonn/år, dvs. ca. 15 tonn/d eller 0.63 tonn/h eller 0.17 kg/s. Vi har da antatt at man typisk har 8000 driftstimer i et år som er ca. 90% av det totale antall på 8760 timer.

For et stort anlegg for bulkkjemikalier vil produksjonsmengden typisk være ca. 50 ganger større dvs. 10 kg/s. For virkelig store anlegg (f.eks. raffineri) kan produksjonsmengden være enda en faktor 10 ganger større enn dette.

Oppsummert så ligger produksjonsmengden i området 0.17 kg/s (lite anlegg) til 10 kg/s (stort anlegg) til 100 kg/s (kjempeanlegg). En “passe stor” strøm ligger da på rundt

$$1 \text{ kg/s}$$

Hvis man sier at en typisk molvekt er 30 g/mol betyr dette at molare produksjonsmengder kan ligge i størrelsesorden 6 mol/s (lite anlegg) til 30 mol/s (passe anlegg) til 300 mol/s (stort anlegg) til 3000 mol/s (kjempeanlegg).

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

2

BALANSEPRINSIPPET

Vi skal her ta for oss balanser generelt.

2.1 Balanseprinsippet

Balanseprinsippet er kjemiingeniørens viktigste redskap. La oss begynne med et enkelt eksempel.

Eksempel 2.1 Bank-konto.

$$\text{Endring beholdning 1997} = \text{Innsatt97} - \text{Uttatt97} + \text{Renter97} - \text{Gebyrer97}$$

Kjennskapet til dette grunnleggende prinsippet forklarer hvorfor så mange kjemiingeniører er eller har vært bankdirektører (f.eks. for Fokus Bank og DnB).

Generelt kan balanseprinsippet anvendes for alle konserverte størrelser.

I dette faget ser vi på følgende *konserverte størrelser*:

1. Total masse [kg eller mol]
2. Komponenters masse [kg eller mol]
3. Energi [J]

Det finnes også andre konserverte størrelser slik som impuls (*momentum* på engelsk) [N/s], ladning, etc.

For å anvende balanseprinsippet må man

1. Definere kontrollvolum (systemets grenseflate)
2. Anvende balanseprinsippet på konserverte størrelse:

$$\text{Akkumulert} = \text{Inn} - \text{Ut} + \text{Dannet ved reaksjon} + \text{Tilført annen måte}$$

eller

$$\Delta B = B_{inn} - B_{ut} + B_{\text{dannet ved reaksjon}} + B_{\text{annen tilført}} \quad (2.1)$$

Her er

- “Akkumulert” (ΔB): endringen av beholdningen av konserverte størrelse B innen kontrollvolumet,
- “Inn”: Tenker her å tilsats med en inn-strøm (“bulktransport”). Dette kan også være en tilsats som skjer over et avgrenset tidsrom, f.eks. tilsats til et begerglass.
- “Ut” : Tenker her på uttapping med en ut-strøm (“bulktransport”). Dette kan også være en uttapping som skjer over et avgrenset tidsrom, f.eks. fjerning av produkt fra et begerglass.
- “Dannet ved reaksjon” er netto mengde dannet ved kjemiske reaksjoner
- “Tilført annen måte” er netto tilført på annen måte, i de fleste tilfeller gjennom en vegg (f.eks. ved diffusjon eller varmeledning), men det kan også være f.eks. mekanisk arbeid hvis vi ser på energi.

Vi kan ta balanser over en viss tid [f.eks. kg] eller pr. tidsenhet [kg/s]. Over et kontrollvolum setter vi typisk opp for et system med n komponenter følgende balanser:

- 1 stk. *total* massebalanse
- $n - 1$ stk. komponentbalanser
(summen av n stk. komponentbalanser blir den totale massebalansen)
- 1 stk. energibalanse (hvis vi ønsker å beregne temperatur eller varmeoverføring eller arbeid)
- 1 stk. impulsbalanse eller mekanisk energibalanse (hvis vi ønsker å se på sammenhengen mellom strømmengder og trykk).

Balanseprinsippet er her satt opp generelt for åpent system (med masseutveksling) men det kan også anvendes for et lukket system. For et *lukket system* er det ingen strømmer, dvs. vi har $Inn = 0$ og $Ut = 0$, og det er heller ingen massetransport gjennom vegger. For et *isolert system* er det i tillegg ikke noen utveksling av varme eller arbeid gjennom systemet vegg.

2.2 Lyninnføring i masse- og energibalanser

1. Balanseprinsippet anvendt på total masse gir **massebalansen**

$$\Delta m = m_{inn} - m_{ut} + m_{annen} \quad [kg] \quad (2.2)$$

der m er beholdningen av masse innen kontrollvolumet og hvor m_{annen} vanligvis er tilført ved diffusjon. Vi vil her se bort fra kjernereaksjoner hvor masse kan omdannes til energi.

Begrepene materialbalanse og massebalanse brukes ofte om hverandre.

2. Når vi tar hensyn til kjemisk reaksjon kan vi også sette opp massebalanser for hver enkelt komponent. Ofte settes disse opp på molbasis og det skal vi gjøre her.

La N_A være beholdningen av komponent A innen kontrollvolumet. Da gjelder **komponentbalansen**:

$$\Delta N_A = N_{A,inn} - N_{A,ut} + N_{A,dannet} + N_{A,annen} \quad [mol \ A] \quad (2.3)$$

Reaksjonsbidraget $N_{A,dannet}$ for de enkelte komponenter henger sammen gjennom støkiometrien.

3. Energi er også en konserverte størrelse og **energibalansen** blir

$$\Delta E = E_{inn} - E_{ut} + E_{annen} \quad [J] \quad (2.4)$$

hvor vanligvis

$$E_{annen} = Q + W \quad [J]$$

der Q er tilført varme og W er tilført arbeide. Begrepene energibalanse og varmebalanse er for våre systemer identiske. Merk at vi ikke her har med noen reaksjonsvarme, fordi denne i prinsippet inngår i den indre (kjemiske) energien som er en del av totalenergien E . E omfatter alle mulige energiformer, inkludert indre energi (U), kinetisk energi, potensiell energi, etc., hvor vanligvis den indre energien dominerer.

Termodynamikkens 1. lov,

$$\Delta U = Q + W$$

som dere kjenner noe til, er et spesialtilfelle av energibalansen (2.4) som gjelder for lukkede systemer der $E_{inn} = E_{ut} = 0$, og der vi neglisjerer endringer i kinetisk og potensiell energi etc..

For en stasjonær prosess (åpent system med $\Delta E = 0$) der vi neglisjerer endringer i kinetisk og potensiell energi skrives energibalansen på formen

$$H_{ut} - H_{inn} = Q + W_s$$

der arbeidet utført av strømmene er tatt med i entalpien (derfor står det $H_{ut} - H_{inn}$ istedet for $U_{inn} - U_{ut}$) og W_s er derfor arbeid ekskl. det som strømmene utfører. Vi kommer tilbake til dette senere.

Fordi energi ikke er en absolutt størrelse trenger vi en referansetilstand for energien. Her er det mange muligheter som gjør at energibalsen (tilsynelatende) kan ta mange former, med ledd for reaksjonvarme, blandingsvarme etc. - vi kommer tilbake til dette.

2.3 Differensielle balanser (pr tidsenhet)

Balanseligningene over er på "integralform" og gjelder f.eks. for å beskrive endringer mellom to tidspunkter, t_1 og t_2 (dvs. "integrert" fra t_1 til t_2).

Ofte er det mer hensiktsmessig å se på hva som skjer pr. tidsenhet. Dette leder til differensielle balanser. Som et eksempel ta materialbalansen på “integralform”:

$$\Delta m = m_{inn} - m_{ut} + m_{annen} \quad [kg] \quad (2.5)$$

hvor m_{inn} [kg] er total masse tilført i tidsrommet fra t_1 til t_2 , etc.. Anta at massestrømmen i tidspunktet t er $w_{inn}(t)$ [kg/s]. Da gjelder

$$m_{inn} = \int_{t_1}^{t_2} w_{inn}(t) dt$$

Se nå på materialbalansen fra tiden t til $t + \Delta t$ hvor Δt er liten. I denne korte perioden er

$$m_{inn} = \int_t^{t+\Delta t} w_{inn}(t) dt \approx w_{inn}(t) \Delta t$$

(antar w_{inn} konstant i den korte perioden Δt). Massebalansen fra tiden t til $t + \Delta t$ kan da skrives

$$\Delta m = w_{inn} \Delta t - w_{ut} \Delta t + w_{annen} \Delta t \quad [kg] \quad (2.6)$$

Vi deler over med Δt på begge sider og lar $\Delta t \rightarrow 0$, noe vi klargjør ved å bruke den differensielle variabelen $\Delta t = dt$. Vi har da følgende massebalanse på differensiell form

$$\frac{dm}{dt} = w_{inn} - w_{ut} + w_{annen} \quad [kg/s] \quad (2.7)$$

(dette er en 1. ordens differensialligning).

Den tilsvarende **generelle balanseligningen på differensiell form** kan skrives

B = Beholdning konserverte størrelse

$$\frac{d}{dt} B = \underbrace{\text{Inn} - \text{Ut} + \text{Dannet ved reaksjon} + \text{Tilført annen måte}}_{\text{Pr. tidsenhet}} \quad (2.8)$$

Denne formen (pr. tidsenhet) brukes i de fleste tilfeller for kontinuerlige prosesser. For en stasjonær prosess er $dB/dt = 0$.

3

BALANSER FOR STASJONÆRE PROSESSER

I en stasjonær prosess er det ingen akkumulering, dvs. beholdningen innen systemet endres ikke. Antagelsen om stasjonær prosess er meget vanlig i praksis. I dette kapitlet ser vi spesielt på massebalansen for systemer uten reaksjon. Disse er i utgangspunktet enkle å sette opp men det er likevel viktig at man lærer seg en viss systematikk.

3.1 Balanseligningen for stasjonære prosesser

I det meste av dette faget ser vi på stasjonære prosesser der det ikke skjer noen akkumulering innen det tidsrommet vi ser på.

For en stasjonær prosess har vi

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

Den generelle balanseligningen blir da

$$0 = \text{Inn} - \text{Ut} + \text{Dannet ved reaksjon} + \text{Tilført annen måte}$$

eller

$$\text{Ut} = \text{Inn} + \text{Dannet ved reaksjon} + \text{Tilført annen måte}$$

Her kan vi som før se på balanser over en viss tid [f.eks. kg] eller for konitnuerlige prosesser pr. tidsenhet [kg/s].

Det er to viktige tilfeller hvor denne forenklede balansen gjelder:

1. **Stasjonær kontinuerlig prosess.** For en stasjonær (*steady-state*) prosess har vi ingen tidsvariasjon, dvs.

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

Det betyr ikke nødvendigvis at ikke “skjer noe” - men de ulike bidragene er i balanse. Dette er det mest vanlige tilfellet vi vil se på.

2. **Satsvis prosess uten akkumulering.** I dette tilfellet ser vi på en balanse over en viss periode og vi tenker vi oss at “INN” er alt som tilføres i løpet av denne perioden og “UT” er alt som tas ut, inkl. uttapping av sluttproduktet. Vi antar det ikke skjer noen endringen av beholdningen i løpet av tidsperioden.

Vi vil også kalle dette en “stasjonær prosess”. Det kan synes noe misvisende siden det selvfølgelig skjer endringer i beholdningen bl.a. ved tilførsel og ved uttapping, men totalt antas endringen å være null, dvs. Akkumulert = 0.

Eksempel 1: Balanse over antall studenter i et auditorie i løpet av en forelesning. Her vil vi kun få et ledd for “Akkumulert” dersom det er noen studenter som også vil følge neste forelesning.

Eksempel 2: Blande sammen to reagenser i et tank for å lage et produkt. Her vil vi kun få et ledd for “Akkumulert” dersom det blir igjen noe i tanken etter at forsøket er ferdig (tap).

Også ved satsvise prosesser kan man ha resirkulering, der f.eks. det gjenværende i reaktoren resirkuleres til neste sats (*batch*), og antagelsen om stasjonær tilstand innebærer da at man har gjort dette uendelig mange ganger slik at mengde resirkulert har bygd seg opp til sin stasjonære verdi.

Eksempel 3: (se eksempel 2). Anta at det som er igjen i tanken blir igjen til neste forsøk. Hvis man gjentar dette tilstrekkelig mange vil dette “bygge seg opp” til en konstant mengde.¹

Antagelsen om stasjonær prosess er egentlig aldri er oppfylt, f.eks. vil det ta uendelig lang tid å “bygge opp” en resirkulasjonsstrøm til sitt stasjonære nivå og det er alltid ebdringer (*forstyrrelser*) i fødestrømmer og endringer i prosessapparat. Likevel brukes antagelsen om stasjonær prosess ved utforming (*design*) av de fleste prosesser.

3.2 Basis og skalering

Når vi setter opp balansene for et problem velges ofte initielt en basis, f.eks. 100 kg eller 100 kmol/s. Vi kan så skalere dette opp eller ned til den aktuelle størrelsen på anlegget. Masse, energi, volumer etc. (alle akstensive variable) vil skaleres med samme faktor. Dette forutsetter at virkningsgradene for de ulike enhetene er konstant under skalering (hvilket ikke alltid er tilfelle).

¹ Resirkulasjon er en meget effektiv måte for å øke totalutbyttet i en prosess og unngå utslipp. Men man må passe på at alle komponenter som ikke kan reagere har en “vei ut” – ellers så vil resirkulasjonsstrømmen etter hvert gå mot uendelig.

3.3 Prosedyre for utledning av balanseligninger

Det følgende er en systematisk prosedyre for bruk ved utledning av balanser. Dette er egentlig kun elementær bokføring men det er likevel nyttig å ha en systematikk.

1. **Lag et forenklet flytskjema over prosessen med strømmer og blokker for de ulike enhetene.**
2. **Velg basis.** Dette betyr at man velger en mengde av en av strømmene hvis det ikke er oppgitt noe. Dette er ikke noe kritisk valg siden vi kan senere skalere prosessen (se punkt 9).
3. **Identifiser ukjente variable på flytskjemaet og gi dem symboler.** For hver strøm trenger man mengde for å sette opp total massebalanse og i tillegg sammensetning for å sette opp komponentbalanser. Videre trenger man temperatur/trykk eller entalpi for energibalansen. Man skriver inn alle gitte opplysninger for hver strøm f.eks. på følgende form

$$\text{Strømdata} = \begin{bmatrix} \text{mengde} \\ \text{sammensetning} \\ \text{temperatur} \\ \text{trykk} \end{bmatrix}$$

og det er da enkelt å identifisere manglende data

4. **Kvantifiser andre gitte opplysninger som ikke er inntegnet på flytskjemaet.** Dette vil typisk være data for kjemiske reaksjoner og deres forløp (f.eks. omsetningsgrad, likevektkonstant eller hastighet) og data for separasjonsenheter.
5. **Få alt på konsistente enheter.** For massebalansene betyr dette massebasis eller molbasis. For å regne om vil man typisk trenge tettheter og molvekter.
6. **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 35) før du setter igang med å definere kontrollvolumer og skrive balanser.
7. **Definer kontrollvolumer.** Typisk vil det være flere siden man vanligvis har ett rundt hver enhet (blokk). Blandepunkter kombineres ofte med etterfølgende ("nedstrøms") enhet. Oftest har man en totalbalanse rundt hele prosessen (kontrollvolumet er rundt alle blokkene), som da erstatter en av enkeltenhetene.
8. **Formuler balansene** for total masse, komponentmasser, energi, etc. over hvert enkelt kontrollvolum.
9. **Løs ligningene med hensyn på de ukjente.** Man bør selvfølgelig først sjekke at ligningssystemet er løsbart, dvs. at antall uavhengige ligninger =

antall ukjente. Merk at det er lett å få ligninger som er avhengige, f.eks. er summen av alle komponentbalansene lik den totale materialbalansen.

10. **Eventuelt skaler 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 skalering.

3.4 Eksempler massebalanse

For å overbevise deg om nytten av prosedyren gitt over bør du gå systematisk gjennom følgende eksempler.

Eksempel 3.1 Blanding av to strømmer. *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?*

Vi tegner opp flytskjemaet og merker oss at vi mangler data for de to fødemengdene som vi kaller w_1 og w_2 [kg/s]. Balanseligningen “Inn=Ut” gir for total materialbalanse

$$w_1 + w_2 = 10 \quad [\text{kg/s}]$$

Komponentbalanse for etanol [kg E/s]:

$$0.01w_1 + 0.41w_2 = 0.05[\text{kg E/kg}] \cdot 10[\text{kg/s}]$$

Dette er to ligninger med to ukjente. Vi finner $w_1 = 9$ og $w_2 = 1$ kg/s.

Følgende eksempel er meget likt, men istedet for en kontinuerlig prosess med en differensiell balanse [kg/s] skal vi nå se på en satsvis prosess med en “integrert balanse” over en viss tidsperiode [kg].

Eksempel 3.2 Satsvis blandeopprosess (belegerglass). *Fra rent vann og en vandig løsning med 5 % NaCl skal det lages 1 kg med 2% NaCl (alt i vekt-%).*

Vi kaller de to ukjente massene av “reagensene” for m_1 og m_2 [kg]. Balanseprinsippet “Inn = Ut” gir da for den totale massebalansen

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

og for komponentbalansen for NaCl:

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

og vi finner $m_2 = 0.4$ og $m_1 = 0.6$ kg.

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

Eksempel 3.3 Nok et blandeeksempel. *En strøm på $2 \text{ m}^3/\text{h}$ med 10 mol/l NaOH skal fortynnes med en løsning (strøm 2) med 0.5 mol/l NaOH og lage et produkt (strøm 3) med 2 mol/l NaOH . Hvor mye av strøm 2 må tilsettes?*

La oss som basis velge 1 l konsentrert lut (selv om det er oppgitt at mengden er $2 \text{ m}^3/\text{hh}$). Den totale massebalansen blir $m_1 + m_2 = m_3$ [kg] og ved å inføre 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 $V_1 = 1 \text{ l}$. Tetthetene 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 hos kjemikere).*

Vi får da "volumbalansen" (her er anførselsestegn i høyeste grad påkrevet siden volum ikke er en konserverert størrelse):

$$V_1 + V_2 = 1 + V_2 = V_3 \quad [l]$$

Massebalansen for NaOH på molbasis blir (her trenges ingen antagelse om lik tetthet)

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

og ved å kombinere de to ligningene finner vi $V_2 = 5.33 \text{ l}$ som er mengden som trenges til 1 l konsentrert NaOH. Til å lage $2 \text{ m}^3/\text{h}$ må vi skalere alt med en faktor 2 [(m³/h)/l], dvs. vi trenger $10.66 \text{ m}^3/\text{h}$ med strøm 2.

Nå er du forhåpentligvis tilstrekkelig drillt i grunnlaget til at du kan greie et betydelig mer komplisert eksempel der du må kombinere ligningene som resulterer fra to kontrollvolumer.

Eksempel 3.4 Prosess med resirkulasjon.

4500 kg/h av en vandig løsning med 1/3 vektfraksjon kaliumkromat (K_2CrO_4 , forkortet K) blandes med en resirkulasjonsstrøm. Dette sendes til en fordamper der vann fjernes slik at strømmen nå inneholder 49.4% K. Dette krystalliseres og filtreres og filtratet (væsken) som inneholder 36.36 Filterkaken (produktet) består av 95% krystaller (K) og 5% filtrat. Oppgave: Bestem resirkulasjonsmengden.

Vi tegner opp flytskjema og definerer massestrømmen w_i [kg/h] for fem strømmen. (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 som vist på figuren.)

Merk at vi splittet opp produktet (filterkaken) i to strømmen: Krystaller (w_4) og filtrat (w_5). Det er her oppgitt at filterkaken består av 95% krystaller, dvs. vi har følgende ekstra opplysning:

$$w_4 = 0.95(w_4 + w_5) \quad \text{dvs.} \quad w_4 = 19w_5$$

Vi har to enheter og vil lage balanser rundt to kontrollvolumer: Hele prosessen og fordamperen. Vi kan sette opp en total massebalanse og en komponentbalanse for K for hver av disse, dvs. totalt 4 ligninger. Totalt vil vi da få 5 ligninger med 5 ukjente.

Komponentbalanse for K ("UT = INN") over hele prosessen:

$$\frac{1}{3}4500 = 1 \cdot w_4 + 0.3636w_5 \quad [\text{kg K/h}]$$

som innsatt $w_4 = 19w_5$ gir $w_5 = 77.46 \text{ kg/h}$ og $w_4 = 1472 \text{ kg K/h}$.

Total massebalanse over hele prosessen:

$$4500 = w_1 + w_4 + w_5 \quad [\text{kg/h}]$$

dvs. $w_1 = 4500 - 1472 - 77.46 = 2951 \text{ kg/h}$.

Total massebalanse over fordamper inkl. blandepunkt:

$$4500 + w_3 = \underbrace{w_1}_{2951} + w_2 \quad [\text{kg/h}]$$

Komponentbalanse for K over fordamper inkl. blandepunkt:

$$\frac{1}{3}4500 + 0.3636w_3 = 0 + 0.494w_2 \quad [\text{kg/h}]$$

De to siste ligningene løses med hensyn w_2 og w_3 og vi finner at resirkulasjonsstrømmen er $w_3 = 5635 \text{ kg/h}$.

(Hvis vi nå ønsker å finne totalstrømmen inn på fordamperen så kan vi til slutt lage to massebalanser rundt blandepunktet. Vi finner da at totalføden er 10135 kg/h og inneholder 35.0% K).

4

SYSTEMER MED KJEMISK REAKSJON

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

4.1 Innledning

En del viktige definisjoner er gitt på side 8 og bør repeteres på dette tidspunkt.

- Støkiometrisk koeffisient, ν
- Omsetningsgrad, X
- Begrensende reaktant
- Reaksjonsomfang, ξ [mol; mol/s]
- Utbytte, Y
- Selektivitet, S
- Reaksjonsutbytte, Y_D

Vi vil se på to reaktortyper – satsvis reaktor og kontinuerlig reaktor. I begge tilfeller antar vi at det ikke skjer noen akkumulering ($\Delta N_A = 0$), dvs. massebalansen for en vilkårlig komponent A kan skrives

$\text{Ut A} = \text{Inn A} + \text{Dannet A ved reaksjon} + \text{Tilført A annen måte}$

Vi vil anta i det følgende at “Tilført A annen måte” = 0 (dvs. ingen diffusjon av A gjennom vegg).

Satsvis reaktor. Ved start fyller vi på mengden N_{A0} [mol A] (“Inn A”). I tillegg kan det være andre komponenter men de ser vi ikke på her. Vi lar så reaksjonen forløpe og tapper til slutt ut produktet som har mengden N_A [mol A] (“Ut A”). Vi har ingen akkumulering, dvs. eventuell mengde A som er i reaktoren er den samme ved start og slutt (som oftest er

det ingen ting med mindre vi resirkulerer en konstant mengde til neste sats). Massebalansen for komponent A over reaktoren fra slutt til start av satsen blir da

$$N_A = N_{A0} + G_A \quad [\text{mol A}] \quad (4.1)$$

hvor G_A [mol A] er mengde A dannet (*generert*) ved reaksjon.

Kontinuerlig reaktor. Vi ser på reaktor hvor det er en kontinuerlig føde med mengden F_{A0} [mol A / s]. I reaktoren skjer det kjemiske reaksjoner slik at vi i produktstrømmen har mengden F_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 gitt (vilkårlig) tidspunkt blir da¹

$$F_A = F_{A0} + G_A \quad [\text{mol A}] \quad (4.2)$$

hvor G_A [mol A / s] er mengde A dannet (*generert*) ved reaksjon *pr. tidsenhet*.

Vi ser av (4.1) og (4.2) at beskrivelsen av en satsvis reaktor uten akkumulering og en stasjonær kontinuerlig reaktor er identisk om vi bytter

$$N_{A0} [\text{mol A}] \leftrightarrow F_{A0} [\text{mol A/s}]$$

$$N_A [\text{mol A}] \leftrightarrow F_A [\text{mol A/s}]$$

I det neste avsnittet vil vi stort sett skrive N_{A0} og N_A , men det er da underforstått at vi like gjerne kunne ha skrevet F_{A0} og F_A .

I massebalansene (4.1) og (4.2) er det nødvendig å kjenne G_A for å kunne beregne hva som skjer i reaktoren. Enkle måter å spesifisere denne på diskuteres i neste avsnitt.

4.2 Reaksjonsomfang og omsetningsgrad

For å beskrive en kjemisk reaktor trenger vi, i tillegg til masse- og energibalansen, en opplysning om hvor mye som er omsatt i hver uavhengige reaksjon. F.eks. hvis vi har 1 reaksjon trenger 1 stk. opplysning. Denne opplysningen kan gis på mange måter; en måte er reaksjonsomfanget (ξ_j) for

¹ Vi bruker av og til en noe annen notasjon med $F_{A,inn}$ og $F_{A,ut}$ slik at den stasjonære materialbalansen for komponent A ekvivalent kan skrives

$$F_{A,ut} = F_{A,inn} + G_A \quad [\text{mol A}]$$

hver reaksjon j ; en alternativ måte er omsetningsgraden (X_{Aj} av komponent A for hver reaksjon). De to henger sammen som vist i ligning (4.16).

Reaksjonsomfanget er en ekstensiv størrelse som viser hvor langt en spesifikk reaksjon er gått uavhengig av hvilken komponent man ser på. Definisjonen av **reaksjonsomfang** (*extent of reaction*) er

$$\xi_j = \frac{\text{antall mol av en komponent dannet ved reaksjon } j}{\text{støkiometrisk koeffisient for komponenten i reaksjon } j} \quad (4.3)$$

ξ har enheten [mol] for en **satsvis reaktor**, og enheten [mol/s] for en **kontinuerlig reaktor**.

La oss først se på tilfellet med kun en reaksjon. Da fås for en **satsvis reaktor** med $N_{A,0}$ [mol A] initielt (“fødes inn på reaktoren”) og N_A [mol A] til slutt (“tappes ut av reaktoren”)

$$\xi = \frac{N_{A,0} - N_A}{\nu_A} \quad [mol] \quad (4.4)$$

hvor ν_A er støkiometrisk komponent for komponent A. Dette kan omformes til

$$N_A = N_{A,0} + \underbrace{\nu_A \xi}_{G_A} \quad (4.5)$$

som er en materialbalanse for komponent A (“Ut A = Inn A + Dannet A”) der vi har gitt at

$$\text{“Dannet A”} = G_A = \nu_A \xi \quad [mol A]$$

Reaksjonsomfanget har et maksimum bestemt av den begrensende reaktant (*limiting reactant, LR*)

$$\xi_{max} = N_{LR,0} |\nu_{LR}| \quad (4.6)$$

Tilsvarende er **omsetningsgraden** definert ved

$$X_A = \frac{\text{antall mol av reaktanten A som er omsatt ved reaksjoner}}{\text{antall mol av reaktanten A tilført systemet}} \quad (4.7)$$

For en satsvis reaktor fås da

$$X_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} \quad (4.8)$$

Dette kan omordnes til

$$N_A = N_{A,0} - \underbrace{N_{A,0} X_A}_{G_A} \quad (4.9)$$

som er en materialbalanse for komponent A (“Ut A = Inn A + Dannet A”) der vi har gitt at

$$\text{“Dannet A”} = G_A = -N_{A,0} X_A \quad [mol A]$$

(det negative fortegnet skyldes at A er en reaktant som forbrukes ved reaksjonen). Ved å sammenligne (4.5) og (4.9) ser vi at vi har følgende sammenheng mellom reaksjonsomfang ξ og reaksjonsgrad X_A for en reaktant A for tilfellet med en reaksjon

$$\xi = -\frac{N_{A,0}}{\nu_A} X_A \quad (4.10)$$

For flere reaksjoner kan det enkelt generaliseres som gitt i (4.16).

For ordens skyld la oss nevne at for en kontinuerlig reaktor kan vi tilsvarende skrive massebalansen (pr. tidsenhet) for en reaksjon som

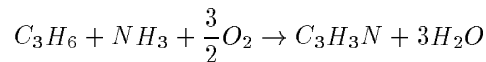
$$F_A = F_{A,0} + \underbrace{\nu_A \xi}_{G_A} \quad [\text{mol A/s}] \quad (4.11)$$

$$F_A = F_{A,0} - \underbrace{F_{A,0} X_A}_{G_A} \quad [\text{mol A/s}] \quad (4.12)$$

der $F_{A,0}$ [mol A/s] er fødemengden (“innstrøm”) og F_A [mol A/s] er produktmengden (“utstrøm”). I dette tilfellet er reaksjonsomfanget ξ gitt pr. tidsenhet [mol/s].

La oss illustrere de to alternative måtene å beskrive reaksjonsforløpet på med et eksempel.

Eksempel 4.1 Støkiometri etc. for 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%. Oppgave: Beregn reaksjonsomfanget og omsetningsgraden for ammoniakk.

De støkiometriske 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]

$$N_{C_3H_6,0} = 10$$

$$N_{NH_3,0} = 12$$

$$N_{O_2,0} = 0.21 \cdot 78 = 16.4$$

For å finne begrensende reaktant deler vi fødemengden på tallverdien av den støkiometriske koeffisienten. Vi får

$$\frac{N_{C_3H_6,0}}{|\nu_{C_3H_6}|} = 10, \frac{N_{NH_3,0}}{|\nu_{NH_3}|} = 12, \frac{N_{O_2,0}}{|\nu_{O_2}|} = 10.93[mol]$$

dvs. etylen er begrensende reaktant. Den maksimalt oppnåelige reaksjonsomfang for reaksjonen er altså 10 mol. Siden 30% av den begrensende reaktant omsettes betyr dette at det virkelige reaksjonsomfanget er

$$\xi = 0.3 \cdot 10 = 3 \text{ mol}$$

Mengden av de ulike komponenter i produktet er da (vi bruker for hver komponent materialbalansen "Ut = Inn + Dannet ved reaksjon" [mol]):

$$N_{C_3H_6} = 10 - \xi = 7.0 \text{ mol}$$

$$N_{NH_3} = 12 - \xi = 9.0 \text{ mol}$$

$$N_{O_2} = 16.4 - 1.5\xi = 11.9 \text{ mol}$$

$$N_{C_3H_3N} = \xi = 3.0 \text{ mol}$$

$$N_{H_2O} = 3\xi = 9.0 \text{ mol}$$

Omsetningsgraden for etylen er da

$$X_{C_3H_6} = \frac{N_{C_3H_6,0} - N_{C_3H_6}}{N_{C_3H_6,0}} = \frac{10 - 7}{10} = 0.3$$

(som stemmer med den gitte opplysningen). Tilsvarende er omsetningsgraden for ammoniakk

$$X_{NH_3} = \frac{N_{NH_3,0} - N_{NH_3}}{N_{NH_3,0}} = \frac{12 - 9}{12} = 0.25$$

Flere reaksjoner. For flere reaksjoner hver med reaksjonsomfang ξ_j [mol] er mengden av komponent A i produktet (utstrømmen)

$$N_A = N_{A,0} + \underbrace{\sum_j (\nu_{A,j} \xi_j)}_{G_A} \quad [mol] \quad (4.13)$$

(dette er en materialbalanse "Ut = Inn + Dannet ved reaksjon"). Her er $\nu_{A,j}$ er støkiometrisk koeffisient for komponent A i reaksjon j .

Omsetningsgraden er over definert ut fra det som totalt omsettes i alle reaksjoner. Men man kan også definere omsetningsgrad for hver reaksjon

$$X_{Aj} = \frac{\text{antall mol av reaktanten A som er omsatt ved reaksjon } j}{\text{antall mol av reaktanten A tilført systemet}} \quad (4.14)$$

(hvor den totale omsetningsgrad er summen av disse, dvs. $X_A = \sum_j X_{Aj}$). Med denne definisjonen kan materialbalansen for reaktant A skrives

$$N_A = N_{A,0} - \underbrace{\sum_j (N_{A,0} X_{Aj})}_{\text{[mol]}} \quad (4.15)$$

Ved å sammenligne med (4.13) ser vi at det som genereres av komponent A ved hver reaksjon kan skrives

$$G_{Aj} = \nu_{Aj} \xi_j = -N_{A,0} X_{Aj} \quad [\text{mol A}] \quad (4.16)$$

som indirekte gir en sammenheng mellom reaksjonsomfang og omsetningsgrad.

Oppsummering. Reaksjonsomfang og omsetningsgrad er to alternative måter å beskrive hvor langt reaksjonen er gått, og de henger sammen som gitt i (4.10) og (4.16). Reaksjonsomfanget har den fordel at det gir en entydig verdi for hver reaksjon mens omsetningsgraden avhenger av hvilken komponent vi ser på. Men omsetningsgraden har den fordel at den er ubenevnt slik at tallverdien “sier noe” og man vil derfor svært ofte finne i praksis at omsetningsgraden er oppgitt.

For systemer med mange reaksjoner anbefales det man bruker reaksjonsomfang fordi bokholderiet da blir langt enklere.

La oss til slutt nevne at verdiene for reaksjonsomfang eller omsetningsgrad kan beregnes fra mer fundamentale beskrivelser av reaksjonsforløpet, som f.eks. likevektskonstanter (termodynamikk) eller fra kinetiske data. I sistnevnte tilfellet trenger vi også å kjenne type reaktor (blandetank, rørreaktor, etc.) samt oppholdstid reaktoren.

4.3 Utbytte, selektivitet og reaksjonsutbytte

Utbytte, selektivitet og reaksjonsutbytte er andre parametre for reaktorer som kan være gitt eller som kan være interessante å kjenne. Men merk at dette ikke er “nye parametre” siden de henger sammen med (og kan beregnes fra) reaksjonsomfang eller omsetningsgrad.

Utbyttet Y er mengden ønsket produkt dannet som fraksjon av det teoretisk oppnåelige. La A være den begrensende reaktant og anta at ønsket produkt D dannes i reaksjon 1. Vi har da

$$\begin{aligned} Y &= \frac{\text{mol produkt dannet}}{\text{mol produkt hvis all tilført begrensende reaktant dannet produkt}} \\ &= \frac{N_D - N_{D0}}{N_{A0}} \cdot \frac{|\nu_{A,1}|}{\nu_{D,1}} = \frac{|\nu_{A,1}| \xi_1}{N_{A,0}} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Her er $\frac{|\nu_{A,1}|}{\nu_{D,1}}$ en faktor som sier hvor mange mol A vi må omsette for å danne 1 mol D, og ξ_1 er reaksjonsomfanget for reaksjonen.

For tilfeller med flere reaksjoner bruker vi begrepene selektivitet (S) og det nært beslektede reaksjonsutbyttet (Y_D). La oss anta at reaktanten A (vanligvis den begrensende) omsettes til ønsket produkt (D) i reaksjon 1 og til uønsket produkt (U) i reaksjon 2. **Selektiviteten** er da

$$S = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant omsatt til uønsket produkt(er)}} = \frac{\nu_{A,1}\xi_1}{\nu_{A,2}\xi_2} \quad (4.18)$$

Reaksjonsutbyttet Y_D (*reaction yield*) (som av noen kalles “selektivitet”) er fraksjon omsatt reaktant som danner ønsket produkt, dvs.

$$Y_D = \frac{\text{mol reaktant omsatt til ønsket produkt}}{\text{mol reaktant omsatt totalt}} = \frac{\nu_{A,1}\xi_1}{\nu_{A,1}\xi_1 + \nu_{A,2}\xi_2} \quad (4.19)$$

og vi har da sammenhengen

$$Y_D = \frac{S}{S+1} \quad (4.20)$$

La A være den begrensende reaktant. Vi kan da utlede følgende sammenheng mellom utbytte, reaksjonsutbytte og omsetningsgrad

$$Y = Y_D X_A \quad (4.21)$$

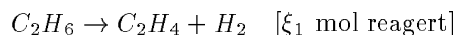
(*Vis dette.*) Merk at reaksjonsutbyttet Y_D alltid er 1 hvis man ikke har bireaksjoner, mens utbyttet Y som oftest er mindre enn 1 selv i tilfellet uten bireaksjoner (siden vi omtrent aldri har at alt A omsettes). Vi ser også at dersom vi kun har en reaksjon så er

$$Y = X_A$$

dvs. utbyttet er lik omsetningsgraden til begrensende reaktant.

Advarsel. Noen (f.eks. Felder og Rousseau, 1986, og Scott Fogler, 1992) definerer selektivitet som mol ønsket produkt (N_D) delt på mol biprodukt (N_U). Dette gir en annen tallverdi enn vår definisjon dersom det ikke går med like mange mol A til å danne D som til å danne U. Vi kan skille mellom de to definisjonene ved å bruke ord som “selektivitet for dannelsen av D fra A” (for vår definisjon) og “selektivitet for D relativt til U” (for den andre definisjonen som vi ikke vil bruke). Men i tillegg er det som nevnt over enkelte som bruker begrepet “selektivitet” i betydningen reaksjonsutbytte. Det finnes altså en god del ulike og til dels motstridende definisjoner på “selektivitet” og “utbytte”. Man må derfor være forsiktig når man leser litteratur på dette området.

Eksempel 4.2 Dehydrogenering av etan. Følgende reaskjoner skjer i en kontinuerlig stasjonær reaktor



der den siste reaksjonen er uønsket. Føden inneholder 85 mol% etan og resten inerte (I). Omsetningsgraden av etan er 0.501 og utbyttet av etylen er 0.471. Beregn sammensetningen av produktet og selektiviteten (av etylen i forhold til metan).

Vi velger som basis 100 mol føde. Vi bruker reaksjonsomfanget for de to reaksjonene til å uttrykke massebalanser (4.13) for komponentene

$$N_{C_2H_6} = 85 - \xi_1 - \xi_2 \quad (4.22)$$

$$N_{C_2H_4} = \xi_1$$

$$N_{H_2} = \xi_1 - \xi_2$$

$$N_{CH_4} = 2\xi_2$$

$$N_I = 15$$

hvor vi ønsker å bestemme ξ_1 og ξ_2 . Den totale omsetningsgraden av etan er 0.501 dvs. fra (4.8)

$$X_{C_2H_6} = \frac{N_{C_2H_6,0} - N_{C_2H_6}}{N_{C_2H_6,0}} = \frac{85 - N_{C_2H_6}}{85} = 0.501$$

og vi finner $N_{C_2H_6} = 42.4$ mol. Utbyttet av etylen er 0.471 dvs. fra (4.17)

$$Y = \frac{N_{C_2H_4} - N_{C_2H_4,0}}{N_{C_2H_6,0}} = \frac{N_{C_2H_4} - 0}{85} = 0.471 \quad (4.23)$$

vi finner $N_{C_2H_4} = 40.0$ mol, dvs.

$$\xi_1 = 40.0 \text{ [mol]}$$

Massebalansen for etan (4.22) 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

$$C_2H_6 : 30.3\%$$

$$C_2H_4 : 28.5\%$$

$$H_2 : 26.7\%$$

$$CH_4 : 3.7\%$$

$$I : 10.7\%$$

og selektiviteten for dannelse av etylen fra etan er

$$S = \frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{40}{2.6} = 15.4$$

(Sjekk: Fra (4.20) får vi reaksjonsutbyttet $Y_D = S/(S + 1) = 0.939$ og fra (4.21) har vi da at utbyttet er $Y = Y_D X_{C_2H_6} = 0.939 \cdot 0.501 = 0.471$ som stemmer med det som er oppgitt)

Eksempel 4.3 Materialbalanse for metanolreaktor med likevekt.

Føden inn på en metanolreaktor har følgende sammensetning (i mol%)

$$CO : 3.8\%$$

$$CO_2 : 2.0\%$$

$$H_2 : 76.4\%$$

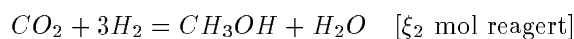
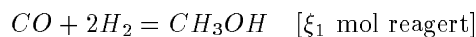
$$CH_3OH : 0.3\%$$

$$H_2O : 0.2\%$$

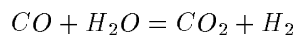
$$CH_4 : 16.8\%$$

$$N_2 : 0.5\%$$

hvor de to siste komponentene er inerter. Reaktoren opererer ved 100 bar og utløpstemperaturen er 270° C. Metanol kan dannes ved følgende to reaksjoner



Beregn sammensetningen av produktet når produktstrømmen inneholder 5.0% metanol og vi antar at "shift"reaksjonen



er i likevekt ved 270° C med likevektskonstant $K = 30$ (regner på molfraksjon eller partialtrykkbasis).

Merk at det kun er to uavhengige reaksjoner her siden differansen av de to reaksjonene til metanol gir "shift"reaksjonen. Vi har gitt all informasjon om føden og har i tillegg to andre opplysninger. Siden det som nevnt er to

uavhengige reaksjoner skulle vi ha nok opplysninger til å beregne det som skjer i reaktoren. La oss velge som basis $N_0=100$ [mol] (føden), og la oss sette opp materialbalansen ved bruk av reaksjonsomfanget for de to reaksjonene. Produktet blir

$$N_{CO} = 3.8 - \xi_1$$

$$N_{CO_2} = 2.0 - \xi_2$$

$$N_{H_2} = 76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2$$

$$N_{CH_3OH} = 0.3 + \xi_1 + \xi_2$$

$$N_{H_2O} = 0.2 + \xi_2$$

$$N_{CH_4} = 16.8$$

$$N_{N_2} = 0.5$$

$$N_{tot} = 100 - 2\xi_1 - 2\xi_2$$

Fra de gitte opplysninger har vi

$$\frac{N_{CH_3OH}}{N_{tot}} = 0.05$$

$$K = \frac{N_{CO_2} N_{H_2}}{N_{CO} N_{H_2O}} = 30$$

som gir to ligninger med to ukjente (reaksjonsomfangene ξ_1, ξ_2).

$$\frac{0.3 + \xi_1 + \xi_2}{100 - 2\xi_1 - 2\xi_2} = 0.05 \quad (4.24)$$

$$\frac{(2.0 - \xi_2)(76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2)}{(3.8 - \xi_1)(0.2 + \xi_2)} = 30 \quad (4.25)$$

Disse ligningene er vanskelige å løse analytisk (tror jeg), så vi løser dem numerisk (det burde være en fin oppgave i numerisk matematikk). Følgende løsningsmetode foreslås:

1. Gjøtt ξ_1 og beregn ξ_2 fra (4.24)
2. Beregn fra disse venstre side (VS) av (4.25) og se om den er nær $K = 30$.

Vi får:

$$\xi_1 = 1 \Rightarrow x_2 = 3.27 \Rightarrow VS = -8.5$$

$$\xi_1 = 2 \Rightarrow x_2 = 2.27 \Rightarrow VS = -4.0$$

$$\xi_1 = 3 \Rightarrow x_2 = 1.27 \Rightarrow VS = 41.1$$

$$\xi_1 = 2.9 \Rightarrow x_2 = 1.37 \Rightarrow VS = 29.5$$

som er nær nok, dvs. vi har

$$\xi_1 = 2.9; \quad \xi_2 = 1.37 \quad [\text{mol}]$$

Produktstrømmen blir da

$$N_{CO} = 3.8 - \xi_1 = 3.8 - 2.9 = 0.9$$

$$N_{CO_2} = 2.0 - \xi_2 = 2.0 - 1.37 = 0.63$$

$$N_{H_2} = 76.4 - 2\xi_1 - 3\xi_2 = 76.4 - 5.8 - 4.11 = 66.49$$

$$N_{CH_3OH} = 0.3 + \xi_1 + \xi_2 = 0.3 + 2.9 + 1.37 = 4.57$$

$$N_{H_2O} = 0.2 + \xi_2 = 0.2 + 1.37 = 1.57$$

$$N_{CH_4} = 16.8$$

$$N_{N_2} = 0.5$$

$$N_{tot} = 100 - 2\xi_1 - 2\xi_2 = 100 - 5.8 - 2.74 = 91.46$$

4.4 Analyse og løsning av mer kompliserte problemer

I prinsippet kan man tenke seg å løse et gitt problem ved først å skrive ned alle ligninger og så sjekke om systemet er løsbart. Man må da *minst* kreve at man har like mange ligninger som ukjente. Jeg skriver “minst” fordi det kan tenkes at flere av ligningene er “avhengige” dvs. uttrykker det samme.

Uansett så vil man som oftest finne at en slik ligningstellings-metode er meget tungvinn. Hvis man ønsker å foreta en rask analyse på om systemet er løsbart foreslås istedet at man sjekker om følgende opplysninger er gitt:

- **Fødestrømmer.** Må kjenne “alt” - dvs. mengder av alle komponenter og eventuelt trykk, temperatur og fasesammensetning.
- **Blandere.** Trenger ikke mer data hvis blandingen er ideell (masse- og energibalanser gir alt).
- **Reaktorer.** Trenger data for å kunne beregne hvor langt hver enkelt uavhengige reaksjon har gått, f.eks. fra gitt reaksjonsomfang eller omsetningsgrad for hver uavhengige reaksjon.
- **Separatorer.** Trenger data for å kunne beregne hvordan hver enkelt komponent splittes. (Et spesialtilfelle er en ren strømsplitt hvor sammensetningen ikke endres – da er det nok med splittfraksjonen).
- **Varmeveksler.** Trenger en opplysning for å bestemme overført varmemengde.

I tillegg til dette trenger man masse- og energibalanser for hver prosessenhet.

En **rask analyse** er da:

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

Ved løsning av et problem kan man tenke seg å første skrive ned alle ligningene og så løse disse (slik er det datamaskinenen gjør det). Men dette blir ofte tungvint for praktiske problemer fordi det vanligvis er slik at man ikke trenger alle ligningene. Videre viser det seg ofte at det kan være 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 teoretisk å første skrive ned alle ligningene og så etterpå løse dem.

Merk: Hvis man skal regne dynamisk må man i tillegg til de opplysningene som er gitt over kjenne alle mengdene lagret i systemet (beholdningene) ved et gitt starttidspunkt - for stasjonære beregninger trenges ikke dette siden alle beholdningene antas konstante.

Eksempel 4.4 Metanolprosess med resirkulasjon og avtapping (purge).

Dette er en metanolprosess uten CO i føden. Metanol dannes i en gassfasereaktor fra en føde med CO₂ og hydrogen etter reaksjonen



Den “friske” føden består av en støkiometrisk blanding av CO₂ og hydrogen samt 5 mol% inerter. Produktstrømmen fra reaktoren avkjøles og 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 utbyttet over reaktoren, totalt utbytte for prosessen og nødvendig mengde frisk føde når ønsket produksjonsmengde av ren metanol er 2500 t/d (tonn pr. døgn).

Det viser seg at vi har nok opplysninger til å bestemme sammensetningen av føden til reaktoren (strøm 1) og løsningen av problemet blir derfor enklest

ved at man begynner her, dvs. vi velger som **basis** $N_{1,tot} = 100$ [mol] (kunne godt valgt [mol/s]).

Forholdet mellom CO_2 og H_2 vil være støkiometrisk 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**:

$$N_{CO_2} = 20, N_{H_2} = 60, N_I = 20 \quad [\text{mol}]$$

Omsetningsgraden i reaktoren er $X_A = 0.6$ (hvor A er CO_2 eller H_2) og materialbalansen (4.9) gir da for utstrømmen fra reaktoren (**strøm 2**):

$$N_{CO_2} = 20 - 20 \cdot 0.6 = 8 \text{ mol}$$

$$N_{H_2} = 60 - 60 \cdot 0.6 = 24 \text{ mol}$$

$$N_{CH_3OH} = N_{H_2O} = 20 \cdot 0.6 = 12 \text{ mol}$$

$$N_I = 2 \text{ mol}$$

Vannet og metanolen fjernes ved kondensering som produkt (**strøm 3**) og de resterende lette komponenter utgjør **strøm 4**:

$$N_{CO_2} = f, N_{H_2} = 24, N_I = 20, N_{tot} = 52 \quad [\text{mol}]$$

Av strøm 4 resirkuleres en fraksjon f som da utgjør **strøm 6**:

$$N_{CO_2} = 8f, N_{H_2} = 24f, N_I = 20f, N_{tot} = 52f$$

Vi kan nå sette opp tre balanser rundt blandepunktet (siden vi har tre komponenter her; CO_2 , H_2 og I). Imidlertid har vi allerede "brukt opp" en balanse siden vi har antatt at H_2 og CO_2 har samme støkiometriske forhold. Vi har derfor kun to uavhengige materialbalanser som vi velger å sette opp som totalbalanse og inertbalanse (andre valg kan gjøres). Disse balansene gir:

$$\text{Totalbalanse : } N_0 + 52f = 100$$

$$\text{Inertbalanse : } 0.05N_0 + 20f = 20$$

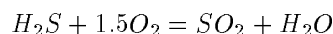
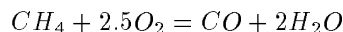
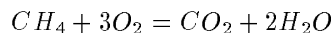
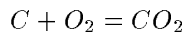
som ved løsning gir resirkulasjonsfraksjonen $f = 0.862$ og mengde frisk føde $N_0 = 55.17$ mol. (Kommentar. Hvis vi ikke hadde hatt støkiometrisk føde ville vi ha måttet innføre en parameter for sammensetningen i strøm 1 og vi ville ha endt opp med tre balanseligninger med tre ukjente).

Det dannes 12 mol metanol, mens 13.104 mol CO_2 tilføres som frisk føde (dette er med $N_1 = 100$ mol som basis), dvs. det totale utbyttet over prosessen er $Y_{tot} = 12/13.104 = 0.916$. Til sammenligning er utbyttet over reaktoren lik 0.6 (som er lik omsetningsgraden siden det ikke er noen bireaksjoner).

For å beregne den vikelige 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 $904/12 = 75.33$. Virkelig mengde frisk føde er da $55.17 \cdot 75.33 = 4156$ mol/s.

4.4.1 Forbrenningsreaksjoner

Ved forbrenningsreaksjoner reagerer føden (*fuel*) med oksygen til CO_2 , CO , SO_2 og H_2O . Med fullstendig forbrenning menes at det forbrukes maksimalt med oksygen, dvs. det dannes CO_2 istedet for CO . Eksempel på forbrenningsreaksjoner



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. Vanligvis er disse for fullstendig forbrenning av stoffet ved sin naturlige tilstand til CO_2 (g) og H_2O (l) (alt ved 298 K). Alternativt oppgis enkelte ganger forbrenning til H_2O (g) (som gir en noe lavere verdi). Standard forbrenningsvarmer kan brukes til å beregne standard dannelsesvarme, $\Delta_f h^\ominus$.

4.4.2 Atombalanser og antall uavhengige reaksjoner

Balansene over er **molekylære** balanser, f.eks. når vi snakker om oksygenbalanse ser vi på en balanse for antall molekyler av O_2 .

Man kan også sette opp atombalanser, f.eks. en balanse på atomet O . Atombalansen 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” en reaksjonsligning for å finne de støkiometriske koeffisienter.

Atombalansen har den fordel at den er uavhengig av reaksjonen, dvs. vi har “Ut = Inn”, og i enkelte tilfeller kan det være mer hensiktsmessig å bruke atombalanser (selv om de altså ikke gir noe mer informasjon enn å bruke komponentbalanser).

For å illustrere bruk av atombalanser las oss se på atombalansen for H i eksempel 4.1. Balansen “Inn H = Ut H” gir

$$6N_{C_3H_6,0} + 3N_{NH_3,0} + 3N_{C_3H_3N,0} + 2N_{H_2O,0} = 6N_{C_3H_6} + 3N_{NH_3} + 3N_{C_3H_3N} + 2N_{H_2O}$$

og setter vi inn tall vil vi se at dette stemmer. Tilsvarende kan vi sette opp balanser for C, N og O.

Antall uavhengige reaksjoner En nyttig egenskap ved atombalanser er at de kan brukes til å si noe om antall uavhengige reaksjoner.

Vi har:

For et system der n komponenter inngår i reaksjoner, og for hvilke komponenter vi kan sette opp m uavhengige atombalanser, kan vi generelt sette opp $n - m$ uavhengige reaksjoner.²

I eksempel 4.1 med 5 komponenter er alle de 4 atombalansene for H, N, C og O uavhengige (se fotnoten) og vi har da kun $5 - 4 = 1$ uavhengig kjemisk reaksjon, dvs. den reaksjonen som er oppgitt er den eneste mulige som involverer noen av de 5 komponentene (prøv selv dersom du tviler).

Tilsvarende kan det enkelt vises i eksempel 4.2 med 4 komponenter at de 2 atombalansene for C og H er uavhengige, dvs. det er $4 - 2 = 2$ 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).

For komponentene CH_4 , CH_3OH og O_2 ($n = 3$) har vi 3 atomer (C, H og O), men kun $m = 2$ uavhengige atombalanser (siden C og H "følger hverandre") slik at vi kan sette opp $n - m = 1$ kjemisk reaksjon, f.eks. $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CH_3OH$.

Det er viktig å kjenne antall uavhengige reaksjoner fordi vi da vet hvor mange uavhengige opplysninger som trenges for å beregne hva som skjer i reaktoren. 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.

² Det er ikke alltid så lett å se direkte hvor mange uavhengige atombalanser man har; til dette kan man beregne rangen av atommatrisen (begrepet rang undervises i matematikken). I eksempel 4.1 er atommatrisen for de $n = 5$ komponentene og fire atomene H, N, C og O:

$$A = \begin{bmatrix} 6 & 3 & 0 & 3 & 2 \\ 3 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

som har 4 uavhengige rader dvs. rangen er $m = 4$. (sjekkes f.eks. i MATLAB med kommandoen `>>rank(A)`). (Hvis to av atombalansene uttrykte det samme ville vi fått $m = 3$).

5

ENERGIBALANSEN

Energibalansen trenges for å regne på ikke-isoterme prosesser og for å regne kompresjonsarbeider etc.. I dette kapitlet ser vi først på energibalansen for lukkede systemer (termodynamikkens 1. lov) der indre energi inngår og vi ser deretter på generaliseringen til åpne systemer der entalpien kommer med som summen av strømmens indre energi og trykk-volum arbeide.

5.1 Energiformer

Den generelle energibalansen er en generalisering av termodynamikkens 1.lov til åpne systemer med utveksling av masse. I tillegg tar man i den generelle energibalanse også med andre energiformer enn indre energi, f.eks. potensiell og kinetisk energi. Vi har

$\text{Total Energi} = \text{Indre energi} + \text{Potensiell energi} + \text{Kinetisk energi}$

eller

$$E = U + \text{PE} + \text{KE} \quad [J] \quad (5.1)$$

der E er total energi, U er indre energi, PE er potensiell energi og KE er kinetisk energi. I tillegg kan man ha andre energiformer som elektromagnetisk- og kjerneenergi, men disse er vanligvis uten interesse for oss. Med kinetisk energi (KE) tenker vi her på bevegelse på makroskala og ikke på de temperaturavhengige molekylbevegelsene (f.eks. translasjon, rotasjon og vibrasjon) som er inkludert i den indre energien U .

Mer at indre energi inkluderer de fleste energiformene av interesse for oss; slik som kjemisk energi, termisk energi, fordampingsenergi etc.. For ideelle gasser og for de fleste væsker og faste stoffer er indre energi kun en funksjon av temperatur og sammensetning.

Potensiell energi er ikke en absolutt størrelse og kan derfor bare tallfestes dersom vi har en referanse. Tilsvarende gjelder for indre energi. Hvis ikke annet er sagt antas det at *referansetilstanden for indre energi er elementene i sin standard tilstand ved 298/1atm* (f.eks. O_2 (g), N_2 (g), H_2 (g), C (s) etc.).

Potensiell (PE) og kinetisk energi (KE) kan vanligvis neglisjeres i de balansene vi skal sette opp fordi endringen i indre energi (som også inkluderer energi ved temperaturendringer) vanligvis dominerer. Dette illustreres i følgende eksempel.

Eksempel 5.1 Fossefall. *For å illustrere at endringer i potensiell og kinetisk energi vanligvis kan neglisjeres i energibalansen la oss beregne økningen i vanntemperaturen når vann faller ned 100 m.*

La oss se på hva som skjer med en masse m [kg]. Under fallet i fossen omdannes potensiell energi (mgh [J]) til kinetisk energi ($mv^2/2$ [J]), dvs. en energibalanse

$$mv^2/2 = mgh$$

*gir at vannhastigheten v ved bunnen av fossen (uten friksjonstap) er*¹

$$v = \sqrt{2gh} = \sqrt{2 \cdot 10 \cdot 100} = 45[m/s]$$

Ved oppbremsingen omdannes denne kinetiske energien til indre energi. Endringen i indre energi er $mc_V \Delta T$ der $c_V \approx c_P$ for væsker og c_P [J/kg, K] er den spesifikke varmekapasiteten. Energibalansen gir da

$$\Delta T = \frac{v^2/2}{c_P} = \frac{gh}{c_P} = \frac{10m/s^2 \cdot 100m}{4180J/kg, K} = 0.24K$$

dvs. økningen i temperatur er kun 0.24 K.

I prosessanlegg er høydeforskjellene typisk mindre enn 60 m, og vi konkluderer derfor med at endringer i potensiell energi vanligvis kan neglisjeres i forhold til typiske endringer i indre energi.

Videtre er i prosessanlegg typiske hastigheter for strømming i rør er fra ca. 1 m/s for væsker til ca. 20 m/s for gasser ved 1 bar, og vi konkluderer derfor med at endringer i kinetisk energi vanligvis kan neglisjeres i forhold til typiske endringer i indre energi.

5.2 Den generelle energibalansen

Energi er en konserverte størrelse og den generelle energibalansen over et tidsrom fra t_1 til t_2 kan som gitt i (2.4) skrives

$$\Delta E = E_{inn} - E_{ut} + E_{annen} \quad [J] \quad (5.2)$$

¹ Symbolet v brukes normalt til å angi molart volum [mol/m³] men her angir det hastighet [m/s]

hvor vanligvis

$$E_{annen} = Q + W \quad [J]$$

der Q er tilført varme gjennom vegg og W er tilført arbeide (fra omgivelsene). Her er ΔE endringen av beholdningen av energi innen systemet over den tidsperiode vi betrakter system, mens E_{inn} og E_{ut} er energi tilført og fjernet med “strømmer” (masseutveksling).

Kommentar. Merk at vi *ikke* har noe ledd for “varme dannet ved kjemisk reaksjon” i ovenstående energibalanse. Dette skyldes at kjemisk energi ingår i indre energi og ingår derved i de andre leddene dersom vi for alle komponentene har en felles referansetilstand (f.eks. elementene). Men det hender at man velger f.eks. de rene komponenter som referansetilstand, og man må da manuelt “legge til” kjemisk reaksjonsvarme i energibalansen; se mer om dette i avsnitt 6.2.

I det følgende vil vi, med mindre annet er sagt, **neglisjere kinetisk og potensiell energi**, dvs. vi antar at energien er lik den indre energi,

$$E = U$$

Den generelle energibalansen blir da

$$\boxed{\Delta U = U_{inn} - U_{ut} + Q + W} \quad [J] \quad (5.3)$$

Kommentar. Her representerer “ Δ ” som vanlig endringen i beholdningen mellom start (1) og slutttilstand (2), dvs.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U(t_2) - U(t_1) \quad [J]$$

mens $U_{inn} - U_{ut}$ er total nettotilførsel av indre energi med strømmer integrert over tidsperioden, f.eks.

$$\underbrace{U_{inn}}_{[J]} = \int_{t_1}^{t_2} \underbrace{u_{inn}}_{[J/mol]} \underbrace{F_{inn}}_{[mol/s]} dt$$

5.3 Litt termodynamikk

Før vi går videre la oss minne om noen defisjoner og resultater fra termodynamikk (fysikalsk kjemi).

Definisjonen av entalpi er

$$H = U + pV \quad [J] \quad (5.4)$$

hvor p er systemets trykk [N/m^2] og V er systemets volum [m^3] (La oss sjekke om leddet pV virkelig har enheten [J]: p [N/m^2] $\cdot V$ [m^3] gir enheten [Nm] som er det samme som [J].)

Den tilhørende molare entalpi er

$$h = u + pv \quad [J/mol] \quad (5.5)$$

hvor v er molvolumet [m^3/mol]. For en **ideell gass** er molvolumet

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

og vi får

$$h = u + RT \quad [J/mol]$$

For en ideell gass ved 298.15 K og 1 atm er molvolumet $v = 8.31 \cdot 298.15 / 1.013 \cdot 10^5 = 0.0244 m^3/mol = 24.4 l/mol$

Vi kan sette $h \approx u$ for de fleste faste stoffer og væsker fordi molvolumet v er lite i slike "kondenserte" faser. For eksempel er for vann tettheten $\rho = 1000 [kg/m^3]$ og molvekten er $M = 18 \cdot 10^{-3} [kg/mol]$ slik at molvolumet er $v = M/\rho = 18 \cdot 10^{-3} / 1000 = 18 \cdot 10^{-6} [m^3/mol]$ som er mer enn en faktor 1000 mindre enn for en ideell gass ved 1 atm.

For et system med mengde $N [mol]$ er da entalpien

$$H = hN = (u + pv)N = U + pV \quad [J] \quad (5.6)$$

Tilsvarende, for en strøm med mengde $F [mol/s]$ er "entalpistrømmen"

$$H = hF = (u + pv)F = uF + pq \quad [J/s] \quad (5.7)$$

hvor $q = vF [m^3/s]$ er den volumetriske strømmengden.²

La oss også gi definisjonene av varmekapasitetene

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P ; \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [J/K] \quad (5.8)$$

og de tilhørende molare varmekapasiteter

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P ; \quad c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad [J/K, mol] \quad (5.9)$$

For **ideelle gasser** er indre energi kun en funksjon av temperaturen, dvs. uavhengig av trykket (dette gjelder også tilnærmet for faste stoffer og væsker). Hvis vi kjenner entalpien ved tilstanden 1, kan vi da finne entalpien ved tilstanden 2 som følger

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT \quad (5.10)$$

² Merk at H i (5.7) har enheten $[J/s]$ mens H i (5.6) har enheten $[J]$. Enkelte bruker prikknotasjonen $\dot{H}$ for å vise eksplisitt at noe er pr. tidsenhet $[J/s]$, men det brukes ikke her fordi det kan blandes sammen med notasjonen $\dot{H} \triangleq dh/dt$ som mange bruker.

og tilsvarende for indre energi

$$U(T_2) = U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT \quad (5.11)$$

For ideell gass gjelder $c_P = c_V + R$, mens for de fleste faste stoffer og væsker er $c_P \approx c_V$ (pga. lite molvolum).

For **reelle gasser** (og også væsker og faste stoffer) er entalpien også en funksjon av trykket. Vi har da hvis vi kjenner entalpien i tilstanden (T_1, p_1) og ønsker å beregne entalpien i tilstanden (T_2, p_2) :³

$$H(T_2, P_2) = H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_P(T, p_1) dT + \underbrace{\int_{p_1}^{p_2} \mu_T(T_2, p) dp}_{0 \text{ for ideell gass}} \quad (5.12)$$

der

$$\mu_T \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (5.13)$$

kalles den **isoterme Joule-Thomposon-koeffisienten**. Dersom vi antar at c_P og μ_T er konstante fås

$$H(T_2, P_2) = H(T_1, p_1) + C_P(T_2 - T_1) + \mu_T(p_2 - p_1) \quad [J/mol] \quad (5.14)$$

Fra termodynamiske identiteter kan det vises at $\mu_T = -c_P \mu$ hvor $\mu = (\partial T / \partial p)_H$ er Joule-Thompson koeffisienten. Det kan også vises at (se f.eks. øving 3.21 i Atkins, 1998)

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.15)$$

For ideelle gasser er det da lett å vise at $\mu_T = 0$, mens μ_T er liten for de fleste væsker og faste stoffer fordi volumet er relativt mindre for kondenserte faser.

I praksis bruker man ikke μ_T til å beregne entalpien, men man bruker istedet termodynamiske diagrammer (som vist for ammoniakk i vedlegg) eller man beregner bidraget fra ikke-idealitet numerisk fra en tilstandsligning.

For **ideelle blandinger** (både for væske og gass) kan entalpien av blandingen regnes lik summen av bidragene fra komponentene, dvs.

$$H = hN = \sum_i h_i N_i \quad [J] \quad (5.16)$$

³ Det gitte uttrykket utledes ved å tenke oss en prosess hvor gassen først varmes opp ved konstant trykk (p_1) fra T_1 til T_2 og så ekspanderes ved konstant temperatur (T_2) fra p_1 til p_2 (husk at entalpi er en tilstandsfunksjon).

der h_i er entalpien for ren komponent i ved tilsvarende betingelser (trykk og temperatur), N_i [mol] er mengden av hver komponent og $N = \sum_i N_i$. Dette gir den midlere molare entalpien for blandingen

$$h = \sum_i x_i h_i \quad [J/mol] \quad (5.17)$$

hvor $x_i = N_i/N$ er molfraksjonen [mol/mol]. Tilsvarende gjelder for varmekapasiteten

$$C_P = c_P N = \sum_i c_{Pi} N_i \quad [J/K] \quad (5.18)$$

$$c_P = \sum_i x_i c_{Pi} \quad [J/mol, K] \quad (5.19)$$

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 representere strøm-nummer (istedet for komponent). Dette følger trivielt ved å evaluere strømmene som summen av sine komponenter.

Tilsvarende svar fås om man regner alt på vektbasis eller om man regner pr. tidsenhet (hvor vi bytter ut N [mol] med F [mol/s]).

5.4 Energibalansen for et lukket system

For et lukket system skjer ingen masseutveksling med omgivelsene slik at

$$E_{inn} = E_{ut} = 0$$

og hvis vi neglisjerer kinetisk og potensiell energi blir energibalansen over et tidsrom fra t_1 til t_2

$$\Delta U = Q + W \quad [J] \quad (5.20)$$

som vanligvis kalles **termodynamikkens 1. lov**. Her er $\Delta U = U_2 - U_1$ endringen i indre energi innen systemet, Q er tilført varme og W er tilført arbeide.

For et isolert system er $Q = 0$ og $W = 0$ og energibalansen sier at for et slikt system er indre energi konstant.

Tilført arbeide inkluderer både pV -arbeide pga. av at systemets volum endres og annet mekanisk arbeide (akselarbeide eller *shaft work*, W_s), dvs.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_s \quad (5.21)$$

der V_1 er volumet i initialtilstanden (ved tiden t_1) og V_2 er volumet i slutttilstanden (det negative fortegnet for pV -bidraget skyldes at vi ser på

arbeid tilført systemet). Energibalansen for et lukket system tar da følgende generelle form

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_s \quad [J] \quad (5.22)$$

Utleddning av leddet for pV -arbeide. For å utlede arbeidet ved endring av systemets volum la oss anta at systemet befinner seg i en sylinder med areal A [m²] og vi kan endre volumet ved å flytte et stempel. Anta at volumet av systemet endres differensielt med dV [m³] slik at stemplet flyttes veien $dl = dV/A$ [m]. Arbeidet som systemet utfører på omgivelsene når stemplet dyttes ut er kraft $\times$ vei, der kraften er pA [N], dvs. arbeidet er $p dV$, og integrert blir utført arbeide $\int_{V_1}^{V_2} p dV$. Vi har her brukt systemets trykk til å utlede pV -arbeidet når systems volum endres, men det egentlig er det ytre trykk p_{ex} som skal brukes. Vi har altså antatt at $p = p_{ex}$ dvs. at pV -arbeidet er reversibelt (med balanse mellom indre og ytre krefter). Men det har egentlig ikke så stor betydning fordi indre energi er en tilstandsfunksjon, dvs. hvis arbeidet skjer irreversibelt så vil en tilsvarende friksjonsvarme utvikles slik at endringen i indre energi er den samme.

Energibalansen for lukket system (5.22) kan ta ulike former dersom vi gjør spesielle antagelser:

Konstant trykk. Hvis systemets trykk p er konstant fås $\int_{V_1}^{V_2} p dV = p \Delta V$ og for endringer med konstant trykk gjelder videre fra definisjonen av entalpi at $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$, dvs. energibalansen (5.22) for et *lukket system med konstant trykk* kan skrives på formen

$$\Delta H = Q + W_s \quad [J] \quad (5.23)$$

der ΔH er endringen av entalpi innen systemet, og W_s kun inkluderer “shaft work” dvs. tilført mekanisk arbeide (siden pV -arbeidet er inkludert i H).

Konstant volum. I dette tilfellet blir pV -arbeidet lik null og energibalansen (5.22) blir

$$\Delta U = Q + W_s \quad [J] \quad (5.24)$$

der ΔU er endringen av indre energi innen systemet.

Ligningene (5.23) og (5.24) anvendt på temperaturendringer i systemer uten mekanisk arbeide ($W_s = 0$) gir sammen med (5.8)

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P ; \quad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad [J/K] \quad (5.25)$$

dvs. C_P er varmemengden (Q) som trenges for en temperaturendring på 1 K under konstant trykk, mens dvs. C_V er varmemengden som trenges for en

temperaturendring på 1 K under konstant volum; begge deler for et lukket system.

En uheldig følge av bruken av spesialtilfellet i (5.23) er at mange tror at bruken av entalpi er begrenset til prosesser med konstant trykk, mens indre energi er for prosesser med konstant volum. Denne alvorlige misforståelsen, basert på energibalanser for lukkede systemer, blir åpenbar når vi ser på energibalansen for et åpent system.

5.5 Entalpi og energibalansen for et åpent system

Vi ser i dette faget stort sett på *kontinuerlige prosesser* med utveksling av masse (“inn- og utstrømmer”), dvs. med åpne systemer. Fra (5.3) er energibalansen for et åpent system

$$\Delta U = U_{inn} - U_{ut} + Q + W \quad [J] \quad (5.26)$$

Her kan tilført arbeide skrives

$$W = \underbrace{W_{pV,inn} - W_{pV,ut} - \int_{V_1}^{V_2} p dV}_{\text{trykk volum arbeide}} + W_s \quad (5.27)$$

der $W_{pV,inn}$ er pV -arbeide som inn-strømmen tilfører systemet idet den “presser seg inn” i systemet, $W_{pV,ut}$ er pV -arbeide som ut-strømmen utfører på omgivelsene idet den “dyttes ut” av systemet, $-\int_{V_1}^{V_2} p dV$ er som før tilført pV -arbeide pga. endring i systemets volum, og W_s er tilført mekaniske arbeide.

Vi ønsker å se mer på bidraget til pV -arbeide fra strømmene. La oss se på hva som skjer når en liten masse dN_{inn} [mol] tilføres systemet. For det første bærer massen med seg en indre energi gitt ved

$$dU_{inn} = u_{inn} \cdot dN_{inn} \quad [J]$$

hvor u_{inn} [J/mol] er den molare entalpien. La oss anta at massen kommer inn i systemet ved at den “pumpes inn” gjennom en sylinder med tverrsnit A [m²]. Kraften som vi må bruke i pumpen er da $p_{inn}A$ [N]. Arbeidet er som kjent fra fysikken lik “kraft $\times$ vei” [J], og siden volumet av den lille massen er $dV_{inn} = v_{inn}dN_{inn}$ [m³] (der v_{inn} [m³/mol] er molvolumet) må lengden av pumpen (“veien”) være $v_{inn}dN_{inn}/A$ [m], og arbeidet som utføres på systemet når den lille massen dyttes inn er derfor

$$dW_{pV,inn} = p_{inn}A \cdot dV_{inn}/A = p_{inn}dV_{inn} = p_{inn}v_{inn}dN_{inn}$$

Den totale energien (indre energi pluss arbeide) som tilføres systemet med den lille massen er da

$$dU_{inn} + dW_{pV,inn} = \underbrace{(u_{inn} + p_{inn}v_{inn})}_{h_{inn}} dN_{inn} = dH_{inn} \quad [J]$$

dvs. lik *entalpiinnholdet* i massen som tilføres. Det totale bidraget for innstrømmen blir da

$$H_{inn} = \int_1^2 dH_{inn} = \int_1^2 h_{inn} dN_{inn}$$

Tilsvarende fås for utstrømmen(e) men med motsatt fortegn. Vi kan da skrive energibalansen (5.26) for et *åpent system* på følgende **generelle form**

$$\boxed{\Delta U = H_{inn} - H_{ut} + Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_s} \quad [J] \quad (5.28)$$

Grunnen til at entalpi kommer inn i energibalansen er altså at

Summen av indre energi og pV -arbeid i en strøm er entalpi (H)

(Bruk av entalpi i energibalansen for et åpent system har altså ingenting med konstant trykk å gjøre – dette sies eksplisitt fordi denne misforståelsen er ganske utbredt.)

Følgende omskriving av energibalansen (5.28) kan være nyttig

$$\Delta U + \hat{\Delta}H = Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_s \quad [J] \quad (5.29)$$

der vi har innført

$$\hat{\Delta}H \triangleq H_{ut} - H_{inn} \quad (5.30)$$

som er *forskjellen* i entalpi mellom det som har gått ut og det som har kommet inn (integret over hele tidsperioden fra t_1 til t_2). På den annen side merk at

$$\Delta U = U_2 - U_1 = U(t_2) - U(t_1) \quad (5.31)$$

er *endringen* av indre energi innen systemet (differansen mellom det som er ved tiden t_2 og tiden t_1).

Bidraget fra leddet $\int_{V_1}^{V_2} p dV$ er neglisjerbart for de fleste systemer; enten fordi volumet er konstant (slik det oftest er for systemer med gasser) eller fordi endringen i volum er lite (slik det oftest er for systemer med faste stoffer og væske). I slike tilfeller blir energibalansen (5.29)

$$\Delta U + \hat{\Delta}H = Q + W_s \quad [J]$$

Kommentar. Siden det er relativt sjelden at vi har begge leddene ΔU og $\hat{\Delta}H$ i energibalansen samtidig, slik vi har i (5.29), har dette ført til de fleste bruker ΔH i betydningen $\hat{\Delta}H$. Men dette har gjennom årene skapt mye forvirring, blant annet for meg under min egen studietid – mer om dette under.

5.6 Energibalansen for stasjonær prosess

La oss nå se på et viktig spesialtilfelle av et åpent system: en stasjonær prosess. Mer spesifikt antar vi at systemet (med dets energi, masse, volum, temperatur, trykk, etc.) ikke endres over den tid vi betrakter systemet, dvs.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0, \quad \Delta N = N_2 - N_1 = 0$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0, \quad \Delta T = T_2 - T_1 = 0 \quad \text{etc.}$$

(men det kan være at U og N har endret seg midlertidig i den perioden vi betrakter systemet).

Den generelle energibalansen (5.28) blir for en stasjonær prosess

$$0 = H_{inn} - H_{ut} + Q + W_s \quad [J] \text{ eller } [J/s] \quad (5.32)$$

eller ekvivalent

$$\boxed{H_{ut} = H_{inn} + Q + W_s} \quad [J] \text{ eller } [J/s] \quad (5.33)$$

eller ekvivalent

$$\hat{\Delta}H \triangleq H_{ut} - H_{inn} = Q + W_s \quad [J] \text{ eller } [J/s] \quad (5.34)$$

5.7 Oppsummering og anvendelser av energibalansen

La oss oppsummere hva vi har utledet. Den generelle energibalansen gitt i (5.28) er

$$\boxed{\Delta U = \underbrace{H_{inn} - H_{ut}}_{-\hat{\Delta}H} + Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_s} \quad [J] \quad (5.35)$$

der $\Delta U = U_2 - U_1 = U(t_2) - U(t_1)$ er endringen av indre energi for systemet over tidsperioden fra t_1 til t_2 .

Vi har følgende to meget viktige spesialtilfeller

- **Lukket system.** Her er det ingen masseutveksling, dvs. $H_{inn} = 0$ og $H_{ut}=0$.
- **Stasjonær prosess.** Her er $\Delta U = 0$ og også $V_2 = V_1$.

Det første eksempelet vil illustrere den generelle formen hvor vi må ha med både ΔU og $\hat{\Delta}H$.

Eksempel 5.2 Fylling av gass på tank. En tom (evakuert) tank fylles med luft med temperatur $T_{inn} = 300K$. Finn temperaturen T_2 i tanken etter fyllingen. Det antas ideell gass og at prosessen er adiabatisk, $Q = 0$ (det vil vise seg at disse sparsomme opplysningene er nok til å løse oppgaven).

Volumet av tanken er konstant og energibalansen (5.35) blir $\Delta U = H_{inn}$ der $\Delta U = U_2 - U_1 = U_2$ siden det ikke er noen masse i tanken initielt. Energibalansen blir da

$$U_2 = H_{inn}$$

dvs. den indre energien i tanken er lik entalpien for det som er påfylt. La oss anta at det fylles på N mol gass. Da gjelder $H_{inn} = h_{inn}N$ og

$$U_2 = u_2N = (h_2 - p_2v_2)N = (h_2 - RT_2)N$$

hvor den siste likheten gjelder for ideell gass. Energibalansen gir da

$$(h_2 - RT_2)N = h_{inn}N$$

og for konstant varmekapasitet fås

$$h_2 - h_{inn} = c_P(T_2 - T_{inn}) = RT_2$$

eller

$$\frac{T_2 - T_{inn}}{T_2} = \frac{c_P}{R} = \frac{c_P}{c_P - c_V}$$

som gir

$$T_2 = \frac{c_P}{c_V} T_{inn}$$

For luft er $\gamma = c_P/c_V = 1.4$, og vi finner $T_2 = 1.4 \cdot 300 = 420$ K, dvs. temperaturen stiger med 120 K. Utledningen viser at slutt-temperaturen er den samme uavhengig av hvilken mengde luft vi fyller på (!!!) (så lenge vi har en adiabatisk prosess og kan anta konstant varmekapasitet og ideell gass).

Eksempel 5.3 Tømming av gassbeholder. 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.

Dette ligner mye på foregående eksempel, men det må løses ved å bruke en differensiell balanse (se side 81).

5.7.1 Kontinuerlige stasjonære prosesser

La oss det videre se på noen stasjonære prosesser. Energibalansen får da form av en "entalpibalansen"⁴

$$H_{ut} = H_{inn} + Q + W_s \quad [J] \text{ eller } [J/s] \quad (5.36)$$

For en kontinuerlig prosess (pr. tidsenhet) kan dette skrives

$$h_{ut}F_{ut} = h_{inn}F_{inn} + Q + W_s \quad [J/s] \quad (5.37)$$

hvor F [mol/s] er strømmengden og h [J/mol] er den molare entalpien (vi kunne her alternativt brukt massestrøm eller volumetrisk strøm med entalpi på masse- eller volumbasis).

Eksempel 5.4 Avspenning av en gass over en ventil. *En gass-strøm ved 10 bar og 300 K avspennes over en ventil til 1 bar. Hva er gass-temperaturen etter ventilen hvis man antar ideell gass?*

Vi antar at prosessen er adiabatisk ($Q = 0$) og at intet arbeid utvinnes ($W_s = 0$). "Entalpibalansen" blir da

$$H_{ut} = H_{inn} \quad [J/s] \quad (5.38)$$

og siden $F_{inn} = F_{ut}$ [mol/s] (materialbalansen) fås

$$h_{inn} = h_{ut} \quad [J/mol]$$

For en ideell gass er entalpien kun en funksjon av temperaturen og det følger at $T_{inn} = T_{ut}$, dvs. temperaturen er uendret (!).

Reelle gasser. Ved avspenning av reelle gasser fås vanligvis en viss avkjøling fordi det kreves energi til å trekke gassmolekylene fra hverandre – dette er det såkalte Joule-Thompson-effekten. Vi definerer **Joule-Thomposon-koeffisienten** som

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (5.39)$$

Det kan vises at ⁵

$$\mu_T = -c_P \mu \quad (5.40)$$

⁴ Ligning (5.36) kalles ofte en "entalpibalansen", men dette er egentlig misvisende fordi entalpi ikke er en konserverert størrelse. Uttrykket entalpibalansen bør derfor unngås eller man bør i det minste bruke anførselstegn.

⁵ 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

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -\mu_T c_P$$

hvor $\mu_T = (\partial H / \partial p)_T$ er den isoterme Joule-Thompson koeffisienten innført tidligere. Vi har at $\mu = 0$ og $\mu_T = 0$ for ideelle gasser.

Verdien på μ kan variere mye og øker normalt med økende trykk. Mer detaljert informasjon kan leses f.eks. av trykk-entalpi diagrammer (slike som maskiningeniører bruke mye; diagrammet for ammoniakk er gitt som vedlegg). Joule-Thompson effekten utnyttes industrielt i en del kjøleprosesser og i f.eks. kjøleskap.

Eksempel 5.5 Avspenning av ikke-ideell gass over ventil. Vi skal se på samme eksempel igjen men denne gang for en reell gass der vi antar at Joule-Thompson-koeffisienten er $\mu = 3 \text{ K/bar}$ (som er en tilnærmet verdi for ammoniakk i dette området).

“Entalpi balansen” $h_{inn} = h_{ut}$ gir sammen med (5.14) at $T_{ut} - T_{inn} = \mu(p_{ut} - p_{inn})$ (noe som er opplagt fra definisjonen av μ) og vi finner $T_{ut} = 300 + 3(1 - 10) = 273 \text{ K}$, dvs. gassen avkjøles 27 K pga. Joule-Thompson effekten.

Merk at vi normalt vil neglisjere trykkets innvirkning på entalpien.

Eksempel 5.6 Oppvarming av en gass-strøm.. 2 kg/s av en ideell gass skal varmes opp fra $T_{inn} = 20^\circ \text{C}$ til $T_{ut} = 350^\circ \text{C}$. Spesifikk varmekapasitet er

$$c_P = 980 + 0.43T \quad [J/kg, K]$$

der temperaturen T er i $^\circ \text{C}$. Hvor mye varme må tilføres?

Energibalansen gir at tilført varmemengde er

$$\begin{aligned} Q = H_{ut} - H_{inn} &= w \int_{T_{inn}}^{T_{ut}} c_P dT = 2 \cdot \int_{20}^{350} (980 + 0.43T) dT \\ &= 2 \cdot \underbrace{(980 \cdot 330 + 0.43/2(350^2 - 20^2))}_{323400 + 26300} = 699 \text{ kW} \end{aligned}$$

Eksempel 5.7 Blanding av to gass-strømmer.⁶ En gass-strøm på 10 mol/s ved $(300 \text{ K}, 6 \text{ bar})$ og varmekapasitet $c_{P1} = 30 \text{ kJ/mol, K}$ blandes med en gass-strøm på 20 mol/s ved $(500 \text{ K}, 5 \text{ bar})$ og varmekapasitet $c_{P2} = 65 \text{ kJ/mol}$, til å lage en kombinert strøm ved 4 bar . Hva temperaturen av blandingen?

Massebalansen gir

$$F_{ut} = F_1 + F_2 = 10 + 20 = 30 \quad [\text{mol/s}]$$

⁶ Vi hadde fått det samme resultatet i dette eksemplet om vi så på en ideell blanding av to væskestrømmer.

“Entalpibalansen” gir tilsvarende

$$F_{ut}h_{ut} = F_1h_1 + F_2h_2$$

Vi antar ideell gass slik at vi kan neglisjere effekten av trykket på entalpien. Med antagelsen om konstant varmekapasitet kan vi da skrive

$$h_{ut} = c_{Put}(T_{ut} - T_{ref})$$

$$h_1 = c_{P1}(T_1 - T_{ref}); \quad h_2 = c_{P2}(T_2 - T_{ref})$$

hvor T_{ref} er referansetemperaturen for entalpi (vi trenger ikke spesifisere T_{ref} fordi den vil falle ut av balanser hvor vi kun har termisk energi hvis vi neglisjerer blandingsvarmer – et “triks” er da å velge den som $T_{ref} = 0$ K). Vi kjenner ikke c_{Put} for blandingen, men for ideell gass er den lik den midlere verdien, se (5.18), og vi har

$$F_{ut}c_{Put} = F_1c_{P1} + F_2c_{P2}$$

Kombinasjon av disse ligningene gir

$$(F_1c_{P1} + F_2c_{P2})T_{ut} = F_1c_{P1}T_1 + F_2c_{P2}T_2$$

(dvs. T_{ref} faller som forventet ut), og vi får

$$T_{ut} = \frac{F_1c_{P1}T_1 + F_2c_{P2}T_2}{F_1c_{P1} + F_2c_{P2}} = \frac{10 \cdot 30 \cdot 300 + 20 \cdot 65 \cdot 500}{10 \cdot 30 + 20 \cdot 65} = 462.5 \quad [K]$$

5.7.2 Varmeveksler

I en varmeveksler overføres varme fra varm strøm til kald strøm gjennom varmevekslerens vegg. Anta at vi på varme side har en strøm F_h [mol/s] som avkjøles fra T_{hi} til T_{hu} , mens vi på kald side har en strøm F_c [mol/s] som oppvarmes fra T_{ci} til T_{cu} . “Entalpibalansen” over kald side blir

$$F_ch_c(T_{cu}) = F_ch_c(T_{ci}) + Q \quad (5.41)$$

der $Q > 0$ er varme tilført fra varm side. Tilsvarende blir “entalpibalansen” over varm side

$$F_hh_h(T_{hu}) = F_hh_h(T_{hi}) - Q \quad (5.42)$$

der Q er den samme som i (5.41), men fortegnet er motsatt siden varmen fjernes fra den varme strømmen. Varmeovergangen beskrives vanligvis ved ligningen

$$Q = UA(T_h - T_c)$$

hvor T_h er temperaturen på varm side, T_c er temperaturen på kald side, A [m²] er arealet av varmeoverføringsflaten og U [W/m², K] er

det totale varmeoverføringstallet. Her vil vanligvis temperaturdifferensen $T_h - T_c$ variere med posisjonen, og for en ideell motstrøms varmeveksler er gjennomsnittlig temperaturdifferensen gitt ved den logaritmiske midlere temperaturdifferensen, dvs.

$$Q = U A \Delta T_{lm}; \quad \Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} \quad (5.43)$$

$$\Delta T_1 = T_{hi} - T_{cu}, \quad \Delta T_2 = T_{hu} - T_{ci}$$

For $1/1.4 < \Delta T_1 / \Delta T_2 < 1.4$ er feilen mindre enn 1% om man erstatter den logaritmiske temperaturforskjellen med den aritmetisk midlere differensen

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2}$$

Øving 5.1 *Utledd uttrykket for logaritmisk midlere temperaturdifferens ved å sette opp differensielle varmebalanser for de to sidene av varmeveksleren og integrere denne. (Hint: Kombinerer de to ligningen og skriv opp en differensialligning i $T_h - T_c$).*

Typisk er U i størrelsesorden fra 50 og opp til 2000 [W/m²,K]. De laveste verdiene er for gass-gass varmevekslere med lavt trykk og de høyeste verdiene er for kondenserende damp/kokende væske (som vi f.eks. kan ha i en koker der kondenserende damp er varmekilden). En væske/væske varmeveksler har typisk en verdi rundt 600 [W/m²,K]. Til sammenligning kan vi for en dobbel glassrute med kun naturlig konveksjon (lite vind) ha U mindre enn 0.5 [W/m²,K].

Arealet på industrielle varmevekslere er typisk fra 10 til 3000 m² (man deler dem opp hvis de blir for store). Typiske varmemengder (Q) er fra 100 kW til 100000 kW = 100 MW.

Eksempel 5.8 Varmeveksler for avkjøling av syntesegass. *En strøm på 8500 kmol/h (100000 kg/h) varm syntesegass med temperatur 870° C skal avkjøles til 360° C ved oppkoking av vann ved 308° C (trykket på vannsiden er 99 bar, dvs. vi genererer det som ofte kalles høytrykksdamp). Varmeoverføringstallet er 300 W/m². du kan regne en midlere varmekapasitet på gasssiden til $c_P = 36$ J/mol,K og fordampingsvarmen av vann ved 99 bar er 1350 kJ/kg. Beregn arealet av en ideell motstrøms varmeveksler og beregn produsert dampmengde.*

Temperaturdifferansen ved de to endene av varmeveksleren er

$$\Delta T_1 = 870 - 308 = 562; \quad \Delta T_2 = 360 - 308 = 52 \text{ [K]}$$

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 den aritmetiske differensen på 307 K fordi temperaturen på varm side “flater ut” mot utløpet av varmeveksleren). En varmemønstre på varm side gir

$$Q = F_h c_{PH} (T_{hu} - T_{hi}) = (8500/3.6) \cdot 36 \cdot (870 - 360) = 43.4 \quad [MW]$$

(her er 3.6 omregningsfaktoren fra kmol/h til mol/s) og varmevekslerens areal blir

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{lm}} = \frac{43.4 \cdot 10^6}{300 \cdot 214} = 676 \quad [m^2]$$

En varmemønstre for vannsiden gir

$$w \Delta_{\text{vap}} H = Q \quad \Rightarrow \quad w = \frac{Q}{\Delta_{\text{vap}} H} = \frac{43.4 \cdot 10^6}{1350 \cdot 10^3} = 32.1 \quad [kg/s]$$

dvs. mengden høytrykksdamp er $w = 115.7 \text{ t/h}$.

5.7.3 Kompressorer og turbiner

Planlegger å fylle inn mer her! Blant annet vil vi vise at nødvendig mekanisk arbeide for å øke trykket fra p_1 til p_2 er

$$W_s = \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad [J/mol]$$

(kan utledes ved å betrakte en tenkt stempelprosess). For en ideell gass ved **konstant temperatur** (her må man kjøle kompressoren) er det da lett å vise at

$$W_s = RT_1 \ln(p_2/p_1) \quad [J/mol]$$

For en **tapsfri adiabatisk** kompresjon (ingen friksjon; entropien konstant) fås tilsvarende

$$W_s = \kappa RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^\kappa - 1 \right]$$

der $\kappa = \frac{\gamma}{\gamma-1}$ og $\gamma = c_P/c_V$. Merk at $\kappa R = c_P$. Her varierer naturligvis temperaturen. Vi har

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^\kappa$$

5.8 Oppsummering energibalansen – og kilden til mulig forvirring

Vi ser på systemer der kinetisk og potensiell energi kan neglisjeres.

1. For et **lukket system** gjelder følgende energibalanse (termodynamikkens 1. lov)

$$\Delta U = Q + W \quad [J] \quad (5.44)$$

og hvis vi antar konstant trykk i systemet, se (5.23),

$$\text{Konstant trykk : } \Delta H = Q + W_s \quad (5.45)$$

der $\Delta H = H_2 - H_1 = H(t_2) - H(t_1)$ er endringen i systemets entalpi fra tilstand 1 til tilstand 2.

2. La oss nå se på energibalansen til et helt annet system, nemlig for en **stasjonær kontinuerlig prosess**. Da gjelder (integrert over en viss tid)

$$\hat{\Delta} H = Q + W_s \quad [J] \quad (5.46)$$

Tilsynelatende er denne meget lik (5.45), men merk at $\hat{\Delta} H$ her er differansen i entalpi mellom ut-strømmer og inn-strømmer, dvs.

$$\hat{\Delta} H \triangleq H_{ut} - H_{inn}$$

(mens energien innen systemet antas konstant siden prosessen er stasjonær). Her er igjen W_s "shaft work" dvs. tilført mekanisk arbeide, f.eks. fra en roterende skovle. Merk at (5.46) gjelder selv om inn- og utstrømmene har ulikt trykk.

Likheten mellom (5.45) og (5.46) har gjennom årene gjort mang en student (meg inkludert) forvirret, spesielt fordi de fleste lærebøker skriver ΔH i betydningen $\hat{\Delta} H$ (!!).

Vær sikker på at du har klart for deg hva forskjellen er. "Fellen" ligger stort sett i at Δ brukes for to ulike ting.

6

ENERGIBALANSEN MED REAKSJON

Her ser vi på systemer med kjemisk reaksjon og tar spesielt for oss de ulike former energibalansen kan få avhengig av hvordan vi velger referansetilstanden.

6.1 Tilstandsfunksjoner

Vi snakker her om entalpi men det samme gjelder for andre tilstandsfunksjoner som indre energi og Gibbs energi.

Entalpien til et stoff må oppgis i forhold til en referansetilstand eller som en endring mellom to tilstander. For å bestemme en slik entalpiverdi lager man seg vanligvis en tenkt prosess og legger sammen entalpiidragene for de ulike delprosessene.

Typiske delprosesser kan være:

1. **Endring i temperatur ved konstant trykk og med samme fase ,**
 $\Delta_T H$
2. **Endring i trykk ved konstant temperatur og med samme fase,**
 $\Delta_p H$.
3. **Endring i fase (*transition*) ved konstant trykk og temperatur,**
 $\Delta_{\text{trs}} H$, f.eks.

$$\Delta_{\text{vap}} H \text{ for } l \rightarrow g$$

$$\Delta_{\text{fus}} H \text{ for } s \rightarrow l$$

$$\Delta_{\text{sub}} H \text{ for } s \rightarrow g$$

4. **Blanding av to eller flere stoffer ved konstant temperatur og trykk, $\Delta_{\text{mix}} H$**
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.

Eksempel 6.1 Fra is til vanndamp

Figure 6.1: Fra is til vanndamp

Tre hypotetisk prosesser for å ta is (vann i fast fase) ved -5°C og 1 bar til vanndamp (vann i gassfase) ved 300°C og 5 bar er vist i figuren. I begge tilfeller er den totale entalpiendringen

$$\Delta H = \sum_j \Delta_j H$$

Elementer som referanse

Ovenstående prosedyre kan illustreres ved å beregne entalpien av en blanding ved T og P i forhold til elementene ved sin standard tilstand ved å bruke følgende fem delprosesser: (vi regner her på molbasis, men vi kan gjerne skrive enkelte eller alle leddene på massebasis):

- 1) **kjemisk dannelsesenergi** (danne de aktuelle komponentene i sin standard tilstand ved 1 bar / 298K fra elementene i sin standard tilstand ved 1 bar / 298 K)

$$H_1 = \Delta_f H^{\ominus} = \sum_i N_i \Delta_f h_i^{\ominus}(298)$$

hvor N_i [mol] er mengden av komponent i og $\Delta_f h_i^\ominus(298)$ [J/mol] er entalpien for dannelse av komponent i standard tilstand (fase).

- + 2) **energi til faseendring** (hvis blandingen har annen fase enn den "naturlige" for en eller flere komponenter)

$$H_2 = \Delta_{\text{trs}} H^\ominus = \sum_{\text{komponent med annen fase}} N_i \Delta_{\text{trs}} h_i^\ominus$$

der $\Delta_{\text{trs}} h_i^\ominus$ [J/mol] er energien til faseendring fra standard fase til blandingens fase. (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 / 298 K til 1 bar / T)

$$H_3 = \Delta_T H = \sum_i N_i \int_{298}^T c_{P,i}(T) dT$$

der $c_P(T)$ [J/mol, K] er spesifikk varmekapasitet for konstant trykk. Man finner data for dette i mange referanseverk, f.eks. på formen $c_P = A + BT + CT^2 + \dots$.

- + 4) **blandingsenergi** (blande komponenter - lik 0 for ideelle blandinger)

$$H_4 = \Delta_{\text{mix}} H = N_{\text{tot}} \Delta_{\text{mix}} h$$

hvor $\Delta_{\text{mix}} h$ [J/mol] er blandingsentalpien (kalles av og til løsningsvarme). Blandingsvarmen er 0 for ideelle væskeblandinger og for ideelle gasser. For reelle gasser er blandingsentalpien inkludert i leddet H_5 for trykken-
ergi.

- + 5) **"trykk"-energi** (gå fra 1 bar til p ; lik 0 for ideell gass og tilnærmet 0 for fast stoff og væske pga. lite molvolum)

$$H_5 = \Delta_p H = N_{\text{tot}} \int_{1\text{bar}}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

hvor v [m³/mol] er molvolumet. H_5 er 0 for ideelle gasser (der $v = RT/p$), og er nær 0 for væsker og faste stoffer siden de har et svært lite molvolum. For reelle gasser kan H_5 beregnes fra kjennskap til tilstandsligningen.

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.).

Den totale entalpien H for strømmen med *elementene ved 1 bar/ 298 K som referanse* er da

$$H = \Delta_f H^\ominus + \Delta_{trs} H^\ominus + \underbrace{\Delta_T H + \Delta_{mix} H + \Delta_p H}_{H^2} \quad [J] \quad (6.1)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{H^1}$

og energibalansen kan som vist i (5.28) skrives

$$\Delta U = H_{inn} - H_{ut} + Q - \int_{V_1}^{V_2} p dV + W_s \quad [J] \quad (6.2)$$

og for en stasjonær kontinuerlig prosess

$$\Delta H_{inn} = H_{ut} + Q + W_s \quad [J] \text{ eller } [J/s] \quad (6.3)$$

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, $\Delta_c H^\ominus$).

Andre referansetilstander

Ofte er det lite hensiktsmessig å velge elementene som referanse fordi tallene blir store eller fordi det er unødvendig. Vi skal se på noen slike tilfeller.

Ingen reaksjoner. Hvis det ikke skjer noen kjemiske reaksjoner vil leddene som har med dannelsesvarme ($\Delta_f H^\ominus$) falle ut fra energibalansen i (6.2). 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 (6.1), dvs. med *komponentene i sin standardtilstand som referanse*.

Ingen faseendring. Hvis i tillegg alle strømmene har samme fase vil leddene som har med faseendring ($\Delta_{trs} H^\ominus$) falle ut fra energibalansen i (6.2). 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/ 298 K i den fase som strømmene har som referanse*.

I det hele tatt er det *uendelig mange muligheter for valg av referansetilstand*. Hvis det ikke er reaksjoner kan man f.eks. godt velge en annen referansetemperatur en 298 K, og man endog velge ulik referansetemperatur for ulike komponenter (man bruker f.eks. av og til koketemperaturen for hver komponent fordi fordampingsvarmen ofte er oppgitt ved kokepunktet). Det

viktige er at man har en **felles referansetilstand** fra hvilken alle blandinger og strømmer i prosessen kan dannes, og man kan da skrive alltid bruke energibalansen som gitt i (6.2). (Men det er tilfeller hvor vi ikke har en slik felles basis; da må vi ta med “ekstra ledd” i energibalansen som vist under).

Indre energi. Vi har vist hvordan man beregner entalpien med utgangspunkt i en standard tilstand. Hvis man også trenger å beregne indre energi, dvs. for en ikke-stasjonær prosess der den generelle energibalansen (6.2) benyttes, så kan denne beregnes som

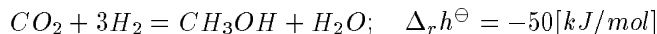
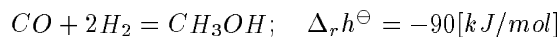
$$U = H - pV$$

Eksempel 6.2 Energibalanse for metanolreaktor.

Dette er en fortsettelse av eksempel 4.3 på side 33. Reaksjonen foregår i en quench-reaktor som antydnet i figuren der hovedføden har en temperatur på 215°C og reaktoren kjøles ved å injisere kald fødegass med temperatur 100°C langs reaktoren (dette er ulikt Statoil's metanolreaktor på Tjeldbergodden men ligner Hydro's ammoniakkreaktor i Porsgrunn). Sammensetningen på hovedføden (strøm 1) og kald føde (strøm 2) er den samme. Oppgaven går ut på å bestemme fraksjonen $f = N_2/(N_1 + N_2)$ av totalføden som skal brukes til quench når utløpstemperaturen skal være 270°C .

Figure 6.2: Metanolreaktor med quenching

Reaksjonene som foregår er



og vi fant tidligere at totalfødens (strøm 1+2) / produktets (strøm 3) sammensetning [i mol] er (i parentes er gitt standard dannelsesvarmer for gasser ($\Delta_f h_i^\ominus$ i kJ/mol))

$$CO : 3.8/0.9 \quad (-111 \text{ kJ/mol})$$

$$CO_2 : 2.0/0.63 \quad (-393 \text{ kJ/mol})$$

$$H_2 : 76.4/66.49 \quad (0 \text{ kJ/mol})$$

$$CH_3OH : 0.3/4.57 \quad (-201 \text{ kJ/mol})$$

$$H_2O : 0.2/1.57 \quad (-242 \text{ kJ/mol})$$

$$CH_4 : 16.8/16.8 \quad (-75 \text{ kJ/mol})$$

$$N_2 : 0.5/0.5 \quad (0 \text{ kJ/mol})$$

$$N_{tot} : 100/91.46$$

Merk at de to reaksjonsvarmene kan utledes fra

$$\Delta_r h^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f h^\ominus$$

der ν_i er den støkiometriske koeffisienten. For eksempel fås for den første reaksjonen

$$\Delta_r h^\ominus = (-1) \cdot ((-111) + (-2) \cdot 0 + (+1) \cdot (-201) = -90 \quad [kJ/mol]$$

Dette er en stasjonær adiabatisk prosess og "entalpibalansen" ("Ut = Inn") blir

$$H_3 = H_1 + H_2 \quad [J]$$

eller

$$h_3 N_3 = h_1 N_1 + h_2 N_2 \quad [J] \quad (6.4)$$

der subskriptene her refererer til strømnummer. Videre har vi pr. 100 mol totalføde.

$$N_1 = 100(1 - f); N_2 = 100f; N_3 = 91.46 \quad [mol] \quad (6.5)$$

hvor vi ønsker å bruke energibalansen (6.4) til å bestemme f .

Alt foregår i gassfase slik at vi kan skrive

$$h = \Delta_f h^\ominus + \Delta_T h \quad [J/mol]$$

dvs. vi trenger kun bidrag fra dannelsesvarme og termisk energi til å beregne entalpieri i hver strøm. Dannelsesvarmen er for dannelsen av komponenten i gassfase. For hver strøm får vi da

$$\Delta_f h^\ominus = \sum_i x_i \Delta_f h_i^\ominus \quad (i = \text{komponenter})$$

$$\Delta_T h = \int_{298}^T \bar{c}_P(T) dT$$

der

$$\bar{c}_P = \sum_i x_i c_{Pi}, \quad x_i = N_i / N_{tot}$$

der c_{Pi} er varmekapasitet for de rene komponenter som ideell gass.

Verdier for $\Delta_f h_i^\ominus$ og $c_{Pi}(T)$ er gitt i mange referanseverk og man kan da bestemme $\Delta_f h^\ominus$ og $\bar{c}_P(T)$ for hver strøm. Fra dataene gitt over finner vi for fødestrømmene (strøm 1 og 2):

$$\begin{aligned} \Delta_f h^\ominus &= \sum x_i \Delta_f h_i^\ominus = 0.038 \cdot (-111) + 0.02 \cdot (-393) + 0.764 \cdot 0 + 0.003 \cdot (-201) \\ &\quad + 0.002 \cdot (-242) + 0.168 \cdot (-75) + 0.005 \cdot 0 = -25.76 \quad [kJ/mol] \end{aligned}$$

og tilsvarende fås for produktstrømmen (strøm 3):

$$\Delta_f h^\ominus = -31.77 \quad [kJ/mol]$$

Bidraget fra termisk energi kan som nevnt finnes fra c_P -data. Vi finner for de tre strømmene (strøm 1, 2 og 3) som er ved henholdsvis $210^\circ C$, $100^\circ C$ og $270^\circ C$ at

$$\Delta_T h_1 = 5.96; \quad \Delta_T h_2 = 2.30; \quad \Delta_T h_3 = 9.32 \quad [kJ/mol]$$

som tilsvarer en midlere c_P -verdi på henholdsvis 31.4, 30.6 og 38.0 $[J/mol, K]$ for de tre strømmene (f.eks. er for strøm 3 den midlere $c_P = \frac{9.32 \cdot 1000}{270 - 25} = 38.0$ $[J/mol, K]$ i temperaturområdet fra $25^\circ C$ (298K) til $270^\circ C$).

Dette gir følgende entalpi i de tre strømmene med elementene ved 298 K som referanse

$$h_1 = -25.76 + 5.96 = -19.80 \quad [kJ/mol]$$

$$h_2 = -25.76 + 2.30 = -23.46 \quad [kJ/mol]$$

$$h_3 = -31.77 + 9.32 = -22.45 \quad [kJ/mol]$$

Vi kan nå sette dette sammen med (6.5) inn i energibalansen (6.4) og bestemme f . Vi finner

$$f = 0.20 \quad (6.6)$$

dvs. 20% av føden må tilføres som kald quench-gass.

6.2 Energibalanser med “ekstra ledd”

Metoden over med å velge elementene som basis er “sikker” fordi man har da en felles basis for alle strømmene, og man slipper å tenke mer r man setter opp energibalansen.

Det er likevel ganske vanlig å velge referansetilstanden slik at alle strømmene ikke kan lages fra en felles referanse. For eksempel skjer dette hvis man har de rene komponenter (og ikke elementene) som referansetilstand på tross av at det er kjemisk reaksjon. Men kan da ikke lenger bruke energibalansen som gitt i (6.2), men må utvide den med “ekstra ledd” for “varme generert ved kjemisk reaksjon” eller “blandingsvarme”, etc..

6.2.1 Stasjonære prosesser

For å gjøre det litt enklere la oss holde oss til stasjonære prosesser. Energibalansen (6.2) med elementene som referanse kan da skrives

$$\Delta H_{ut} - H_{inn} = Q + W_s \quad [J] \quad (6.7)$$

Vi vil nå utlede energibalansen for tilfellet med komponentene som referanse ved to metoder.

Metode 1. La H være gitt i forhold til elementene som referanse. Da har vi som vist over

$$H = H_1 + \Delta_f H^\ominus \quad (6.8)$$

hvor $\Delta_f H^\ominus$ er bidraget for å danne de rene komponenter ved standard tilstand fra elementene, mens H^1 **er entalpien til strømmen med de rene komponenter ved sine standard tilstander som referanse.** (6.8) innsatt i (6.7) gir følgende form av energibalansen

$$H_{ut}^1 - H_{inn}^1 = \Delta_f H_{inn}^\ominus - \Delta_f H_{ut}^\ominus + Q + W_s \quad [J] \quad (6.9)$$

Her kan dannelsesentalpi-bidraget beregnes ved å summere over alle komponentene i

$$\Delta_f H_{inn}^\ominus = \sum_i N_{i,inn} \Delta_f h_i^\ominus \quad (6.10)$$

$$\Delta_f H_{ut}^\ominus = \sum_i N_{i,ut} \Delta_f h_i^\ominus \quad (6.11)$$

Hvis vi kun har en reaksjon blir massebalansen for komponent i

$$F_{i,ut} = F_{i,inn} + \nu_i \xi \quad (6.12)$$

der ξ [mol] er reaksjonsomfanget. Innsatt i (6.11) gir dette

$$\Delta_f H_{ut}^\ominus = \underbrace{\sum_i N_{i,inn} \Delta_f h_i^\ominus}_{\Delta_f H_{inn}^\ominus} + \xi \underbrace{\sum_i \nu_i \Delta_f h_i^\ominus}_{\Delta_r h^\ominus} \quad (6.13)$$

hvor vi gjenkjenner uttrykkene i klammeparanteser som henholdsvis dannelsesvarmen for innstrømmen $\Delta_f H_{inn}^\ominus$ [J] og standard reaksjonsvarme $\Delta_r h^\ominus$ [J/mol]. Vi får da

$$\Delta_f H_{inn}^\ominus - \Delta_f H_{ut}^\ominus = -\xi \Delta_r h^\ominus \quad (6.14)$$

som gir følgende form av energibalansen.

$$H_{ut}^1 - H_{inn}^1 = Q + W_s + (-\Delta_r h^\ominus)\xi \quad [J] \quad (6.15)$$

Vi har altså vist at dersom vi velger å regne entalprien med de rene komponenter som basis (dvs. bruker H^1) så vil energibalansen få et “ekstra ledd”

$$(-\Delta_r h^\ominus)\xi$$

som er “varme generert ved kjemisk reaksjon”. Merk at $(-\Delta_r h^\ominus)$ har enheten [J/mol] mens ξ har enheten [mol] eller [mol/s].

Merk at energibalansen i (6.15) er med komponentene ved 298 K som referanse. Men ofte er det hensiktsmessig å velge en annen referansetemperatur, f.eks. ved T_{inn} eller T_{ut} . F.eks. hvis vi velger T_{ut} som referansetemperatur og det ikke er noen faseoverganger så blir

$$H_{ut}^1 = 0; \quad H_{inn}^1 = \sum_i N_{i,inn} \int_{T_{ref}=T_{ut}}^{T_{inn}} c_{P_i} dT$$

og energibalansen blir

$$\sum_i N_{i,inn} \int_{T_{inn}}^{T_{ut}} c_{P_i} dT = Q + W_s + \Delta_r h(T_{ut})\xi \quad [J] \quad (6.16)$$

der $\Delta_r h(T_{ut})$ [J/mol] er reaksjonsvarmen ved temperaturen T_{ut} .

Metode 2. En alternativ (og vel enklere!) måte å utlede dette på er å se på entalpiendringene ved en tenkt prosess der man går fra innstrømmen til utstrømmen som vist i figuren. Av figuren ser vi direkte at

$$-H_{inn}^1 + \xi \Delta_r h(T_{ref}) + H_{ut}^1 = \Delta H = Q + W_s$$

som med $T_{ref} = 298\text{K}$ er den samme energibalansen som i (6.15)

Tilsvarende får vi ved å bruke de “blandede” strømmer som referansetilstand et ekstra ledd for “blandingsvarmen”.

Og hvis strømmene har ulik fase og vi likevel bruker dem som referanse får vi et ekstra ledd for “varme for faseendring”.

Igjen er det lettest å utlede energibalansen med “ekstrasleddene” ved en tenkt prosess fra innstrømmen til utstrømmen.

Figure 6.3: Metode 2 for utledning av ledd for “reaksjonsvarme”

Eksempel 6.3 Brennkammer. Se øving 3, oppgave 3 der det skjer en kontinuerlig forbrenning av H_2 i et brennkammer. Med komponentene ved T_{ut} som referanse blir “entalpibalansen” som gitt i (6.16). Forøvrig vises det til løsningsforslaget.

Kommentar: I øvingen har man tatt en mye mer intuitiv tilnærming til energibalansen og referansetilstander. Dette er i orden så lenge du vet hva du gjør, men ofte kan det være en fordel å velge en mer systematisk angrepsmåte.

Eksempel 6.4 Energibalanse for metanolreaktor.

Dette er en fortsettelse av eksempel 6.2 på side 63, men nå skal vi velge komponentene istedet for elementene som referansetilstand. Energibalansen (6.15) blir

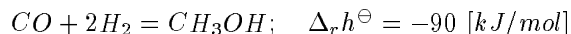
$$H_3^1 - H_1^1 - H_2^1 = \sum_{\text{reaksjoner}} (-\Delta_r h^\ominus) \cdot \xi \quad [J] \quad (6.17)$$

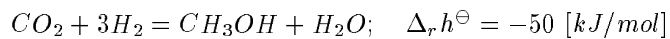
dvs. vi har med et “ekstra ledd” for “varme generert ved reaksjon”.

Vi har her at $H_j^1 = N_j \Delta_T h_j$ hvor $\Delta_T h$ er termisk energi for å varme opp strømmen til sin temperatur og j er strømnummer. Vi har fra tidligere

$$\Delta_T h_1 = 5.96; \Delta_T h_2 = 2.30; \Delta_T h_3 = 9.32 \quad [kJ/mol]$$

Reaksjonene som foregår er





Vi trenger også å kjenne reaksjonsomfanget for disse reaksjone for å kunne bruke energibalansen i (6.17). Fra eksempel 4.3 er $\xi_1 = 2.9$ og $\xi_2 = 1.37$ [mol]. Energibalansen (6.17) blir da

$$91.46 \cdot 9.32 - 100(1 - f) \cdot 5.96 - 100f \cdot 2.30 = 2.9 \cdot 90 + 1.37 \cdot 50$$

og vi finner $f = 0.2$ som tidligere.

7

DYNAMISKE SYSTEMER - DIFFERENSIELLE BALANSER

Dette kapitlet kommer spesielt til nytte for dynamisk simulering og for prosessregulering

7.1 Dynamiske balanser

Dynamiske balanser, der endringen av beholdningene av masse etc., varierer med tid er nødvendige for å beskrive tidsforløpet av en satsvis prosess, og for å skrive hva som skjer under transienter for en kontinuerlig prosess.

Den **generelle balanseligningen på differentiell form** kan skrives

B = Beholdning konserverte størrelse

$$\frac{d}{dt}B = \text{Inn} - \text{Ut} + \underbrace{\text{Dannet ved reaksjon} + \text{Tilført annen måte}}_{\text{Pr. tidsenhet}} \quad (7.1)$$

Her er $dB/dt = 0$ for en stasjonær prosess. I dette kapitlet skal vi se på tilfeller hvor $dB/dt \neq 0$.

7.2 Dynamiske massebalanser

Vi begynner med (den totale) massebalansen. Dersom beholdningen av masse innenfor kontrollvolumet er m kan denne som nevnt i (2.7) skrives

$$\frac{dm}{dt} = w_{inn} - w_{ut} + w_{annen} \quad [kg/s] \quad (7.2)$$

der w_{annen} vanligvis er eventuell masse er tilført ved diffusjon gjennom systemets vegger. Dette leddet er nesten alltid 0 i de balanser vi vil se på i dette faget, dvs. $w_{annen} = 0$.

Eksempel 7.1 Massebalanse for badekar under fylling (med propp).

Vi betrakter et badekar med væskevolum V [m^3] som forutsetningsvis er mindre enn badekarets totale volum V_{tot} . For et rektangulært badekar er $V = Ah$ der A [m^2] er karets grunnflate og h [m] er væskedybden. Vi antar at proppen er i badekaret, dvs. $w_{ut} = 0$. Videre vil vi anta at tettheten ρ er konstant.

Kontrollvolumet (grenseflaten) for systemet er hele badekaret som vist i figur ???. Det neste vi gjør etter å ha definert kontrollvolumet er å bestemme beholdningen av den konserverte størrelsen (her massen) innenfor kontrollvolumet.

- Beholdning masse: $m = \rho V$ [kg]

Med $w_{ut} = 0$ blir da massebalansen for badekaret

$$\frac{dm}{dt} = w_{inn} \quad [kg/s] \quad (7.3)$$

eller

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho q_{inn} \quad (7.4)$$

der innstrømmen fra kranen er q_{inn} [m^3/s]. Siden tettheten er konstant fås $\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho \frac{dV}{dt}$. Tettheten kan da forkortes bort og vi får en "volumbalanse" [m^3/s]

$$\frac{dV}{dt} = q_{inn} \quad (7.5)$$

(men merk at volum generelt ikke er en konservert størrelse). Hvis vi antar konstant fyllingsrate q_{inn} kan denne ligningen enkeltintegreres og gir $V(t) - V(0) = V(t) = \int_0^t q_{inn} dt = q_{inn} t$ dvs. volumet stiger proporsjonalt med tiden. Fyllingstid t_1 [s] for å fylle et bestemt volum V_1 er da gitt ved

$$t_1 = V_1 / q_{inn}$$

Eksempel 7.2 Massebalanse for badekar uten propp. La oss her sette opp en noe mer generell materialbalanse for badekaret hvor vi også lar vann renne ut gjennom utløpet, dvs. vi tar med leddet $w_{ut} = \rho q_{ut}$.

Siden tettheten er konstant fås følgende "volumbalanse":

$$\frac{dV}{dt} = q_{inn} - q_{ut} \quad [m^3/s] \quad (7.6)$$

Denne ligningen beskriver altså volumendringen i et badekar som fylles eller tømmes. Med proppen ute vil q_{ut} være en funksjon av mengde vann i badekaret, dvs. q_{ut} øker når væskehøyden h øker. Vi har¹

$$\text{Turbulent strømming utløp: } q_{ut} = k_t \sqrt{h}$$

$$\text{Laminær strømming utløp: } q_{ut} = k_l h$$

Sannsynligvis er strømningsbildet turbulent, men la oss for enkelthets skyld anta laminær strømming. Innsatt $V = Ah$ blir da "volumbalansen"

$$\frac{d(Ah)}{dt} = A \frac{dh}{dt} = q_{inn} - k_l h \quad [m^3/s] \quad (7.7)$$

Dette er en 1.ordens differensialligning for $h(t)$. Vi omordner ligningen (separasjon av variable) til

$$A \frac{dh}{q_{inn} - k_l h} = dt$$

Dersom q_{inn} er konstant kan den enkelt integreres fra $t = 0$ og $h = 0$ til t og h og vi får

$$h(t) = \frac{q_{inn}}{k_l} \left(1 - e^{-\frac{k_l t}{A}} \right) \quad (7.8)$$

Dette er altså en situasjon hvor vi fyller badekaret med proppen ute. Vi finner at $h(t)$ øker med tiden, mest til å begynne med, men så gjør det økte nivået at mer begynner det å renne mer ut, og økningen stopper opp og vi vil til slutt (for $t \rightarrow \infty$) komme til et balansepunkt (stasjonært punkt) hvor $q_{ut} = q_{inn}$ og h ikke lenger øker. Denne verdien, som vi her kaller h^* , kan bestemmes ved å sette inn $t = \infty$. Eksponentialleddet er da 0 og (7.8) gir

$$h^* = h(\infty) = \frac{q_{inn}}{k_l} \quad (7.9)$$

Stasjonær massebalanse. Hvis du synes at dette med differensialligninger og løsning av disse er vanskelig, så kan vi trøste med at i dette faget så vil vi stort se på tilfeller der beholdningen innenfor kontrollvolumet er konstant, dvs. vi kan sette opp de stasjonære balansene direkte. Da får vi istedet algebraiske ligninger som er langt enklere å løse.

La oss se på dette for badekaret vårt. Vi er altså i en situasjon hvor mengden vann i badekaret ikke lenger øker. Den stasjonære materialbalansen fra (??) gir da

$$w_{inn} = w_{ut} \quad [kg/s] \quad (7.10)$$

¹ Strømmingen ut av badekaret drives av trykkfallet over utløpet som er $p - p_0 = \rho gh$, og det spiller videre en rolle om hvorvidt strømmingen er turbulent eller laminær. Dere vil lære mer om strømming senere.

som i vårt tilfelle med antagelse om konstant tetthet gir følgende stasjonære “volumbalanse”

$$q_{inn} = q_{ut} = k_l h$$

der $q_{ut} = k_l h$ og vi finner $h = q_{ut}/k_l$, dvs. h øker med q_{inn} . Dette er det samme som svi fant fra (7.9) over ved å løse differensialligningen og la $t \rightarrow \infty$.

Komponentbalanser

Komponentbalanser formuleres vanligvis på molbasis, men det kan av og til være hensiktsmessig å formulere komponentbalansene på massebasis istedet for på molbasis. Spesielt gjelder dette dersom man ikke har reaksjon.

La oss illustrere komponentbalansen ved å se på satsvis destillasjon.

Satsvis destillasjon

Et ett-trinns satsvis (eller mer eksakt semi-satsvis siden produkt tas av kontinuerlig) destillasjonsapparat er vist i figur 7.2. Dette kalles ofte *Rayleigh*

Figure 7.1: Satsvis destillasjon

destillasjon eller åpen destillasjon. Det som skjer er rett og slett at vi “koker av” en blanding og kondenerer og samler opp dampen som tas av. 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 ($V = Q/\Delta_{\text{vap}}H$ hvor Q er tilført varmemengde). La oss betrakte en komponent som har molfraksjon x i væskefasen og molfraksjon y i dampfasen.

Vi setter opp total massebalanse og massebalanse for lett komponent over kontrollvolumet som vist i figuren (“Akkumulert = d(Beholdning)/dt = - Ut” [mol/s])

Total massebalanse

$$\frac{dN}{dt} = -V \quad [\text{mol/s}] \quad (7.11)$$

Massebalanse for komponent (“Beholdningen” av lett komponent ved et gitt tidspunkt er xN)

$$\begin{aligned} \frac{d(xN)}{dt} &= -yV \\ \Rightarrow N \frac{dx}{dt} + x \frac{dN}{dt} &= -yV \end{aligned} \quad (7.12)$$

Innsatt for dN/dt fra (7.11)

$$N \frac{dx}{dt} = -V(y - x) \quad (7.13)$$

For en “lett” komponent vil $y - x$ være positiv og dx/dt negativ, dvs. x (molfraksjon av komponenten i væsken) avtar over tid.

(7.13) 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 (7.13) på (7.11) som gir

$$N \frac{dx}{dN} = y - x$$

som kan omordnes til

$$\frac{dN}{N} = \frac{dx}{y - x} \quad (7.14)$$

som kalles *Rayleigh-ligningen*. Ligningen kan enkelt integreres hvis vi kjenner y som funksjon av x fra damp-væske likevekten.

7.3 Systemer med reaksjon

La N_A [mol] være beholdningen (mengden) av komponent A innenfor kontrollvolumet. Da er pr. tidsenhet

Akkumulert = d Beholdning / dt = dN_A/dt [mol A/s]
--

Hvis $F_{A,inn}$ og $F_{A,ut}$ [mol A /s] er strømmengden inn og ut av A, og det ikke tilføres komponent A ved diffusjon, blir da molbalansen for komponent A pr. tidsenhet [mol A/s]

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A,inn} - F_{A,ut} + G_A \quad (7.15)$$

der G_A [mol A dannet/s] er mengde A som dannes ved reaksjon pr tidsenhet. Merk at G_A er *negativ* i dette tilfellet siden A fjernes ved reaksjonen.

Hvis reaksjonen var $A \rightarrow 2B$ ville tilsvarende materialbalansen for komponent B bli

$$\frac{dN_B}{dt} = F_{B,inn} - F_{B,ut} - \underbrace{2G_A}_{G_B} \quad (7.16)$$

der -2 er den støkiometriske faktoren for komponent B relativt til komponent A. Merk at G_B er positiv i dette tilfellet.

Som vanlig skal alle komponentbalansene [mol] skal summere til den totale massebalanse [kg] når man tar hensyn til molvektene for komponentene, fordi

$$m = \sum_i M_i N_i \quad [kg]$$

der M_i [kg/mol] er molvekten for komponent i .

7.3.1 Dannet ved reaksjon og reaksjonshastigheten

Mengde dannet ved reaksjon, G_A , kan som tidligere vist uttrykkes ved f.eks. reaksjonsomfanget eller omsetningsgraden. Her skal vi imidlertid se på en noe mer fundamental måte å bestemme den på nemlig fra reaksjonskinetikken (reaksjonshastigheten).

Reaksjonshastigheten. For et kontrollvolum med perfekt blanding kan vi skrive

$$G_A = r_A V$$

der r_A [mol A reagert/s m³] er *reaksjonshastigheten*, som er hastigheten av dannelse av komponent A pr volumenhet (hvis det ikke er perfekt blanding må vi integrere over kontrollvolumet, $G_A = \int r_A dV$). Merk at dette betyr at det omsettes dobbelt så mye A hvis reaktorvolumet fordobles. Reaksjonshastigheten avhenger generelt av konsentrasjon og temperatur, og den spesifikke formen avhenger av hva slags reaksjonsmekanisme man har

For eksempel for en 1.ordens reaksjon ($A \rightarrow$ produkter) har vi når vi regner på konsentrasjonsbasis

$$(-r_A) = k(T)c_A \quad [mol A/m^3, s] \quad (7.17)$$

hvor k [1/s] er hastighetskonstanten og c_A [mol A/ m³] er konsentrasjonen. Som antyd det antas hastighetskonstanten k kun å avhenge av temperaturen.

For høyere ordens reaksjoner vil k være benevnt hvis vi regner på konsentrasjonsbasis. For eksempel for en 2.ordens reaksjon med

$$(-r_A) = kc_A^2 \quad [\text{mol A}/\text{m}^3, \text{s}] \quad (7.18)$$

har hastighetskonstanten k enheten $[\text{m}^3/\text{mol A}, \text{s}]$.

Andre enheter. Reaksjonshastigheten kan uttrykkes i andre enheter, f.eks. på molfraksjonsbasis. Vi har (dette er nærmest en definisjon)

$$G_A = (-r_A)V = (-\hat{r}_A)N \quad [\text{mol A}/\text{s}]$$

der x_A $[\text{mol A}/\text{mol}]$ er molfraksjonen. Vi har $c_A = (x_A N)/V$ som gir sammenhengen

$$(-\hat{r}_A) = (-r_A)V/N \quad [\text{mol A}/\text{mol}, \text{s}]$$

For en 1.ordens reaksjon gir dette

$$(-\hat{r}_A) = k(T)x_A \quad [\text{mol A}/\text{mol}, \text{s}]$$

der k $[1/\text{s}]$ er den samme hastighetskonstanten som i (7.17).

For en 2.ordens reaksjon fås ikke den samme tallverdien for hastighetskonstanten. Anta at $(-r_A) = kc_A^2$ $[\text{mol A} / \text{m}^3, \text{s}]$. Da får vi

$$(-\hat{r}_A) = \hat{k}x_A^2 \quad [\text{mol A}/\text{mol}, \text{s}] \quad (7.19)$$

der $\hat{k} = kN/V$ har enheten $[1/\text{s}]$.

7.3.2 Batch-reaktor (Reaksjon i begerglass)

La oss betrakte en satsvis reaktor (batchreaktor) uten masseutveksling (lukket system). Balanseligningen for et lukket system kan generelt skrives

$$\frac{d}{dt} \text{Beholdning} = \underbrace{\text{Dannet ved reaksjon} + \text{Tilført annen måte}}_{\text{Pr. tidsenhet}} \quad (7.20)$$

Her kommer for et lukket system leddet "Tilført annen måte" (gjennom vegg) kun inn i energibalansen som $Q + W$.

La oss sette opp massebalansen for komponent A. Beholdningen er $N_A = c_A V$ $[\text{mol A}]$ og vi skriver mengde dannet (generert) ved reaksjon på formen $G_A = r_A V$ $[\text{mol A} / \text{s}]$. Vi får

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = r_A V \quad [\text{mol A}/\text{s}] \quad (7.21)$$

og hvis volumet er konstant

$$\frac{dc_A}{dt} = r_A \quad [\text{mol A}/\text{s}, \text{m}^3] \quad (7.22)$$

Denne ligningen brukes ofte som definisjonen på reaksjonshastigheten (!!?), men merk at dette kun har mening i en *batchreaktor med konstant volum*.

7.3.3 Blandetanksreaktor

La oss se i mer detalj på kjemiteknikerens yndlingsprosess - blandetanken. Det er en tank med innstrøm og utstrøm der det antas perfekt blanding slik at temperatur og sammensetning er den samme over alt i tanken - dette synliggjøres vanligvis med å tegne inn en rører. Volumet V av gass eller væske i tanken antas å kunne variere med tiden.

La oss sette opp massebalansen for komponent A. Vi har $N_A = c_A V$ (beholdningen), $G_A = r_A V$ (generert ved reaksjon), $F_{A,inn} = q_{inn} c_{A,inn}$ og $F_A = q_{ut} c_A$ [mol A/s]. (7.15) gir da

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = q_{inn} c_{A,inn} - q_{ut} c_A + r_A V \quad [mol A/s] \quad (7.23)$$

Merk at vi pga. antagelsen om perfekt omrøring har antatt $c_{Aut} = c_A$.

Beholdningen av masse er $m = \rho V$ [kg] og den totale materialbalansen blir

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_{inn} q_{inn} - \rho q_{ut} \quad [kg/s] \quad (7.24)$$

Væskefasereaktor. La oss se på en væskefasereaktor hvor det ofte er rimelig å anta at tettheten er konstant, dvs. $\rho = \rho_{inn}$. Massebalansen tar da form av en "volumbalanse"

$$\frac{dV}{dt} = q_{inn} - q_{ut} \quad [m^3/s] \quad (7.25)$$

Venstre side av (7.23) kan skrives

$$\frac{d(c_A V)}{dt} = V \frac{dc_A}{dt} + c_A \frac{dV}{dt}$$

og ved innsetting av (7.25) fås massebalansen for komponent A på formen (*konstant tetthet*)

$$V \frac{dc_A}{dt} = q_{inn}(c_{A,inn} - c_A) + r_A V \quad [mol A/s] \quad (7.26)$$

Vi ser at hvis det ikke er reaksjon så vil c_A endres kun hvis $c_{A,inn}$ er ulik fra c_A (som forventet!).

Det er interessant å merke seg at (7.26) er den samme ligningen som vi ville ha fått fra (7.25) ved å anta konstant volum (forskjellen er at i (7.26) er V en funksjon av tid og ikke er konstant).

Gassfasereaksjon og molbasis

I en gassreaktor vil V være konstant, men tetthetene vil variere med sammensetningen og med temperatur og trykk.

Det kan ofte være mer hensiktsmessig å bruke molbrøk istedet for konsentrasjon, spesielt gjelder dette om vi ser på gasser. Vi skriver da $N_A = x_A N$, der x_A er molfraksjon [mol A / mol totalt] og N [mol] er totalt antall mol i systemet. Videre $F_{A,inn} = F_{inn} x_{A,inn}$ og $F_A = F_{ut} x_A$, der F_{inn} og F_{ut} [mol/s] er de totale molstrømmer. Materialbalansen for komponent A blir da [mol A/s]

$$\frac{d(x_A N)}{dt} = F_{inn} x_{A,inn} - F_{ut} x_A + G_A \quad (7.27)$$

Den totale materialbalansen på molbasis som fås ved å summere (7.27) for alle komponenter blir [mol/s]

$$\frac{dN}{dt} = F_{inn} - F_{ut} + \delta \cdot G_A \quad (7.28)$$

hvor δ er den totale moltallsendringen for reaksjonen når 1 mol A omsettes. For eksempel for reaksjonen $A \rightarrow 2B$ er $\delta = 2 - 1 = 1$.

7.4 Differensiell energibalanse

Vi neglisjerer bidrag fra kinetisk og potensiell energi. Energibalansen (5.28) blir på differensiell form

$$\boxed{\frac{dU}{dt} = H_{inn} - H_{ut} + Q - p \frac{dV}{dt} + W_s} \quad [J/s] \quad (7.29)$$

Eksempel 7.3 Dynamikk for oppvarming av kokeplate. *La oss betrakte en kokeplate med masse $m = 1$ kg, spesifikk varmekapasitet $c_V = 0.5$ [kJ/kg,K]. Kokeplaten tilføres en effekt på $Q_1 = 2000$ W og varmetapet fra kokeplaten er gitt ved $UA(T - T_o)$ hvor $T_o = 290$ K er omgivelsenes temperatur, $A = 0.04$ m² og U er varmeovergangstallet. Med kokeplaten på (ikke prøv dette hjemme!) vil $T \Rightarrow 1000$ K når $t \rightarrow \infty$. Hvor er tidskonstanten for oppvarmingen av kokeplaten (definert som den tid det tar for å oppnå 63% av temperaturendringen)?*

Dette er et lukket system uten arbeide. Energibalansen blir

$$\frac{dU}{dt} = Q = Q_1 - UA(T - T_o)$$

hvor vi har at $dU/dt = C_V dT/dt = mc_V dT/dt$.

For å bestemme U las oss bruke opplysningen om at i stasjonær tilstand er $T = 1000$ K. Den stasjonære varmebalansen blir

$$0 = Q_1 - UA(T - T_o)$$

of vi finner

$$U = \frac{2000}{0.04(1000 - 290)} = 70.4 \quad [W/m^2]$$

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 varmebalansen gir

$$mc_V \frac{dT}{dt} = Q_1 - UA(T - T_o)$$

Dette er en 1.ordens differensialligning som kan skrives er på følgende standard form

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{T}{\tau} + b \quad (7.30)$$

I vårt tilfelle er

$$\tau = \frac{mc_V}{UA} = 177.5 \quad [s]$$

(vi vil se at dette er tidskonstanten) og

$$b = \frac{Q + UA T_o}{mC_V}$$

Differensialligningen (7.30) kan løses på mange måter. Med b konstant blir løsningen (kan sjekkes ved innsetting)

$$T(t) = T(0)e^{-t/\tau} + b\tau(1 - e^{-t/\tau}) \quad (7.31)$$

hvor $T(0)$ er verdien av T ved $t = 0$. Ligningen kan omskrives på "avviksform"

$$\Delta T(t) \triangleq T(t) - T(0) = \underbrace{(b\tau - T(0))}_{\Delta T(\infty)}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (7.32)$$

hvor $\Delta T(\infty) = b\tau - T(0)$ fordi $(1 - e^{-t/\tau}) \rightarrow 1$ når $t \rightarrow \infty$.

Ved tiden $t = \tau$ har vi at

$$(1 - e^{-t/\tau}) = 1 - e^{-1} = 1 - 0.37 = 0.63$$

dvs. $\Delta T(\tau) = 0.63\Delta T(\infty)$, så vi ser at det tar tiden $t = \tau = 177.5$ s for å oppnå 63% av endringen i kokeplatens temperatur.

Kommentar. Tidskonstanten virker liten. Dette kan forklares med at U sannsynligvis er mindre til å begynne med og øker når luften kommer i bevegelse når temperaturen blir høy.

Eksempel 7.4 Dynamikk for temperaturendring i blandetank.

Betrakt en kontinuerlig prosess der en væskestrøm på 1 kg/s “mellomlagres” på en tank på 1.2 m³ før den sendes videre (tanken er der for å ha litt “buffer” hvis det skulle skje noe). Tettheten av væsken er 1000 kg/m³. Det kan antas perfekt blanding i tanken. Innstrømmen er konstant (1 kg/s) og volumet (massen) i tanken antas konstant.

Proessen opereres stasjonært og temperaturen inn på tanken er 50°C og temperaturen på strømmen ut er 50°C (så det er ikke noe varmetap). Plutselig endres temperaturen på innstrømmen til 60°C (dette kalles et “sprang”). 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 øket med $0.63 \cdot 10 = 6.3^\circ$ til 56.3°C?

Løsning. Siden massen i tanken er konstant sier massebalansen bare at $w_{ut} = w_{inn} = 1$ kg/s.

Energibalansen for tanken blir

$$\frac{dU}{dt} = H_{inn} - H_{ut} \quad [J/s]$$

Her er $dU/dt = mc_V dT/dt$ hvor c_V [J/kg, K] er spesifikk varmekapasitet. Videre er

$$H_{inn} - H_{ut} = w_{inn}h_{inn} - w_{ut}h_{ut} = w_{inn}(h_{inn} - h_{ut} = w_{inn}c_P(T_{inn} - T))$$

hvor vi har antatt perfekt omrøring slik at $T_{ut} = T$. Dette er en væske så vi gjør liten feil med å anta $c_V \approx c_P$. Energibalansen blir da

$$mc_P \frac{dT}{dt} = w_{inn}c_P(T_{inn} - T)$$

Vi kan forkorte bort c_P og omforme lifningen til å bli på standard form i (7.30) med tidskonstant

$$\tau = \frac{m}{w_{inn}} = \frac{\rho V}{w_{inn}} = \frac{1000 \cdot 1.2}{1} = 1200 \quad [s]$$

Det vil med andre ord ta 1200s = 20 min før utstrømmens temperatur er 56.3°C (det vil ta uendelig lang tid før den er 60°C). Merk at tidskonstanten her er lik oppholdtiden. Det er typisk for endringer i både konsentrasjon og temperatur for en blandetank uten reaksjon eller oppvarming.

Eksempel 7.5 Tømming av gassbeholder. Dette er det samme som eksempel 5.3. 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.

Vi måtte gi opp å løse denne oppgaven tidligere, men den kan løses ved å bruke den differensielle energibalansen.

La volumet av beholderen være V og antall mol på beholderen N [mol] (som varierer med tiden). Utstrømmen er F_{ut} [mol/s]. Den totale materialbalansen gir

$$\frac{dN}{dt} = -F_{ut} \quad [\text{mol/s}]$$

La oss se på energibalansen. Volumet av beholderen er konstant slik at $dV/dt = 0$. Videre er systemet adiabatisk slik at $Q = 0$ og det tilføres ikke noe mekaniskarbeide dvs. $W_s = 0$. Det er ingen inn-strøm dvs. $H_{in} = 0$. Energibalansen tar da formen

$$\frac{dU}{dt} = -H_{ut} \quad [J/s]$$

Vi har her at

$$U = Nu = N(h - pv) \quad [J]$$

hvor $pV = RT$ (ideell gass) N og h varierer med tiden (dvs. h varierer med temperaturen). Tilsvarende er

$$H_{ut} = F_{ut}h$$

hvor vi har antatt perfekt blanding slik at ved ethvert tidspunkt $h_{ut} = h$. Innsatt i energibalansen fås nå

$$\frac{d}{dt}[N(h - RT)] = -F_{ut}h$$

som etter innsetting av materialbalansen gir

$$N \frac{dh}{dt} - NT \frac{dT}{dt} = -RT F_{ut}$$

Vi har her at $\frac{dh}{dT} = c_P \frac{dT}{dt}$ og vi får

$$\frac{dT}{dt} = - \underbrace{\frac{R}{c_P - R}}_{(\gamma-1)} T \frac{F_{ut}}{N}$$

hvor $\gamma = c_P/c_V$. Vi er egentlig ikke så interessert her i selve tidsforløpet så la oss gange over med dt og innføre $F_{ut}dt = -dN$ (fra materialbalansen). Vi får²

$$\frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dN}{N}$$

² En enklere utledning er å bruke $dU = h dN$ (merk at dN er negativ). Videre er $dU = d(uN) = u dN + N du$ og vi får $N du = (h - u) dN = RT dN$ som med $du = c_V dT$ gir svaret.

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

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2} = 0.1 \frac{T_1}{T_2}$$

Sammen med $T_1 = 300$ og $\gamma - 1 = 0.4$ gir dette

$$T_2 = 300 \left(\frac{30}{T_2} \right)^{0.4}$$

som løses ved iterasjon til å gi

$$T_2 = 155.38[K]$$

(Dette var jo et kraftig temperaturfall, men jeg tror det er riktig.)

8

VEDLEGG