CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Kemisk reaktionsteknik
1997-09-06

1997
6 sep -97

Uppgift 1 (optimering, ideal tankreaktor) 6 poäng

Adrian Emilsson (utexaminerad från CTH 1984), som är teknisk chef för AB KRT ställs ofta inför besvärliga processtekniska problem (jfr rapporter i tidigare tentamina). Företaget tillverkar en farmaceutisk produkt B (sekretesskäl gör att vi får införa fiktiva benämningar) ur utgångsföreningen A. Reaktionen kan skrivas A → B och utföres i vätskefas. Man vet att reaktionshastigheten kan skrivas $r = k\,c_A\,c_B$, dvs processen är autokatalytisk. Emilsson har tänkt sig att utföra processen kontinuerligt i två seriekopplade tankreaktorer, försedda med mycket effektiva omrörare. Inflödet till reaktoranläggningen består av en lösning, som enbart innehåller föreningen A. Reaktionen skall drivas till en omsättningsgrad av 90% och temperaturen skall vara densamma i bägge reaktorerna. På grund av det ansträngda konjunkturläget vill man att reaktorvolymerna skall väljas så att den totala reaktorvolymen blir så liten som möjligt. Reaktoroptimering är inte Emilssons starka sida, vilket han är väl medveten om. Han vänder sig därför till en nyanställd ingenjör vid företaget. Vilket inbördes optimalt volymförhållande mellan reaktorerna bör väljas och vilken blir omsättningsgraden i de olika reaktorerna? Stationär drift anses råda och reaktorerna kan betraktas som ideala tankreaktorer.

Uppgift 2 (ideal tubreaktor) 6 poäng

Den homogena reaktionen mellan svavelånga (S_2) och metan (CH_4) har studerats vid trycket 1 bar i en ideal tubreaktor av kvarts med volymen 25 cm^3. Reaktorns diameter är så liten att omblandningen i axiell led kan försummas. Reaktionen mellan metan och svavel kan skrivas

$$CH_4 + 2S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S$$

Vid 600°C är reaktionen ett förlopp av andra ordningen och reaktionshastigheten kan skrivas $r = k_p\, p_{CH_4}\, p_{S_2}$. Vid en viss försöksserie som varade 10 min bildades totalt 0,1 g koldisulfid (CS_2). Strömningshastigheten i ingående flöde i detta experiment är 0,2 mol S_2/h och 0,1 mol CH_4/h. Halten koldisulfid (CS_2) och svavelväte (H_2S) kan försummas i ingående flöde. Uppvärmningen av inflödet sker momentant till 600°C, likaså sker avkylningen av utflödet momentant. Beräkna hastighetskonstanten k_p i enheten mol/(cm^3 bar^2 h) vid 600°C med ledning av ovanstående data. Molvikten för metan är 16 kg/kmol och för koldisulfid 76 kg/kmol.

Uppgift 3 (optimering, adiabatisk jämviktsprocess) 7 poäng

Den reversibla vätskefasreaktionen A ⇌ R skall genomföras kontinuerligt i två seriekopplade ideala <u>adiabatiska</u> tankreaktorer försedda med mellankylare. Inflödet till den första reaktorn innehåller enbart A och temperaturen i inflödet är 298 K. Omsättningsgraden i utflödet från den andra reaktorn är $(x_A)_2 = 0{,}8$.

Beräkna de driftsförhållande som minimerar den totala reaktorvolymen. I uppgiften ingår att beräkna: Omsättningsgraden i den första reaktorn samt temperaturerna i reaktorerna. Uppgiften förutsättes lösas med hjälp av bifogat diagram och nedanstående uppgifter.

forts.

Uppgift 3, forts.

Data

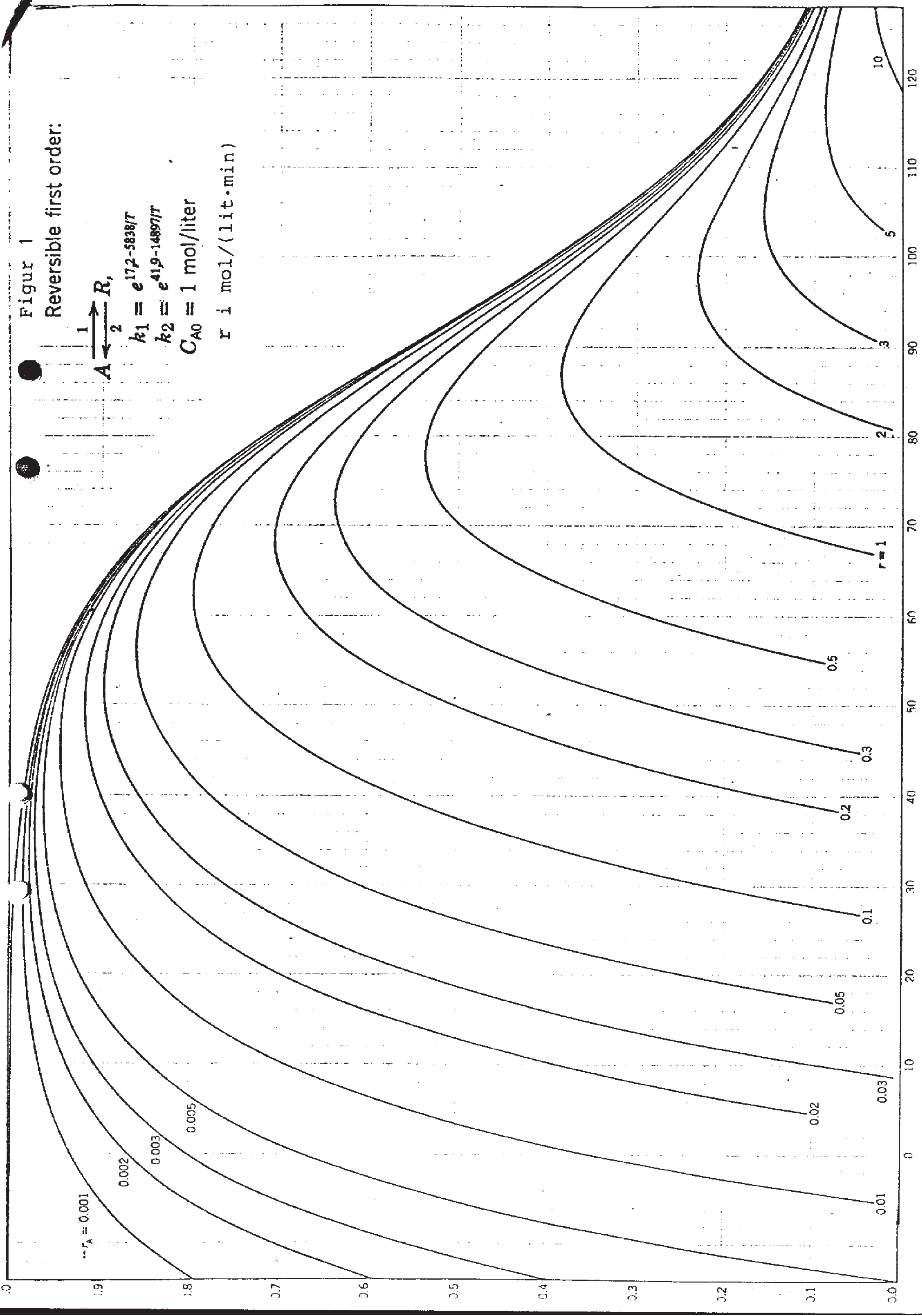
$k_f = \exp(17{,}2 - 11600/RT)$ min^{-1}
$k_b = \exp(41{,}9 - 29600/RT)$ min^{-1}

Energienheten i aktiveringsenergin är calorier, dvs R = 1,987 cal/(mol K).
Reaktionsentalpin, $-\Delta H$ = 18000 kcal/kmol (oberoende av temperaturen).
Flödets densitet, ρ = 1000 kg/m^3 (oberoende av temperatur och sammansättning).
Flödets specifika värme, c_p = 0,238 kcal/(kg K) (oberoende av temperatur och sammansättning).
Inflödets sammansättning är c_{Af} = 1 kmol/m^3 och c_{Rf} = 0.

Övriga data framgår av diagrammet (sid 3). I detta är enheten för hastigheten kmol/(m^3 min).

För att minska omfattningen av den numeriska behandlingen har i tabellen på omstående sida sammanställts sammanhörande värden för den adiabatiska reaktionen i den första reaktorn. Enheterna i tabellhuvudet har utelämnats för att spara utrymme. Enheterna är samstämmiga med dem som förekommer i övrigt i texten.

x	T	$1/(RT^2)$	k_f	k_b	r	1/r	r^2	k_fE_f	k_bE_b
0,50	336	$4{,}46 \cdot 10^{-6}$	0,84	0,088	0,376	2,66	0,141	9744	2605
0,55	340	$4{,}35 \cdot 10^{-6}$	1,03	0,15	0,382	2,62	0,146	11832	4144
0,60	343	$4{,}25 \cdot 10^{-6}$	1,26	0,25	0,356	2,81	0,127	14268	6808
0,65	347	$4{,}16 \cdot 10^{-6}$	1,52	0,40	0,272	3,67	0,074	17168	11248
0,70	351	$4{,}08 \cdot 10^{-6}$	1,76	0,58	0,122	8,21	0,015	20416	17168


Figur 1
Reversible first order:
$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} R$,
$k_1 = e^{17.2-5838/T}$
$k_2 = e^{41.9-14897/T}$
$C_{A0} = 1$ mol/liter
r i mol/(lit·min)
$-r_A = 0.001$
0.002
0.003
0.005
0.01
0.02
0.03
0.05
0.1
0.2
0.3
0.5
r = 1
2
3
5
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Kemisk reaktionsteknik
1997-09-06

Uppgift 4 (uppehållstidsfördelning) 5 poäng

Ett steg-svarsförsök med en kontinuerligt arbetande reaktor utfört enligt principen "sluten mätsträcka" spårämneskoncentrationen i utflödet som funktion av tiden enligt tabellen nedan. Tiden t=0 motsvarar tidpunkten för stegändringen i inflödet. Beräkna ur dessa data uppehållstidsfördelningens medelvärde varians samt avgör i vad mån tankseriemodellen och dispersionsmodellen är användbara beräkningsmodeller för denna reaktor.

forts.

Uppgift 4, forts.

Resultat av steg-svarsförsök

t/min	c_s/µmol m^3
1	0,002
3	0,011
5	0,016
10	0,022
15	0,031
20	0,038
25	0,040
30	0,041

Uppgift 5 (beskrivande) 6 poäng

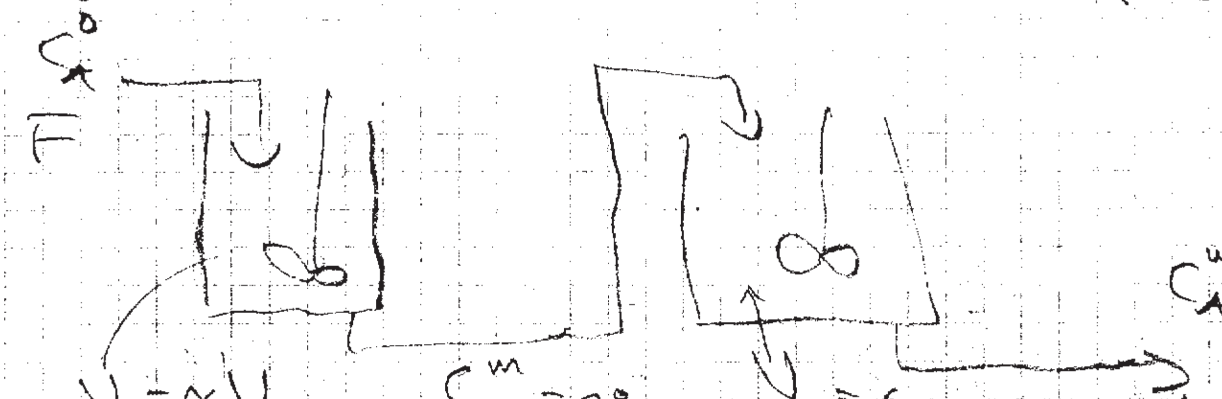
a) Angiv minst fyra olika situationer då en recirkulation av reaktorutflödet (efter eventuell separation) till reaktorns inflöde är befogad.

b) Vad är fasplananalys och på vilket sätt ger en sådan information om en process' stabilitet?

c) Beskriv hysteresisfenomenet vid tändning och släckning av en ideal tankreaktor som arbetar under adiabatiska betingelser, då koncentrationen av reaktanten i inflödet tillåts variera.

---

① 97-09-06 $\quad r = kC_A C_B$



$V_1 = \alpha V_{tot}$ $\quad C_A^{in} = C_A^0(1 - x_A^{in})$ $\quad V_2 = (1-\alpha)V_{tot}$ $\quad C_A^{ut} = C_A^0(1 - x_A^{ut})$

$C_B^{in} = C_A^0 - C_A^{in}$ $\quad C_B^{ut} = C_A^0 x_A^{ut}$

- Reaktor 1 MB map A

$$FC_A^0 - FC_A^{in} - rV_1 = 0$$

$$F(C_A^0 - C_A^{in}) = kC_A^{in} C_B^{in} V_1 \qquad C_B^{in} = C_A^0 - C_A^{in}$$

$$F = kC_A^0(1 - x_A^{in})\alpha V_{tot} \qquad (1)$$

- Reaktor 2 MB map A

$$FC_A^{in} - FC_A^{ut} - kC_A^{ut} C_B^{ut} V_2 = 0$$

$$F\cancel{C_A^0}(\cancel{1} - x_A^{in} - \cancel{1} + x_A^{ut}) = k\cancel{C_A^0}(1 - x_A^{ut}) C_A^0 x_A^{ut} V_2$$

$$F(x_A^{ut} - x_A^{in}) = kC_A^0(1 - x_A^{ut}) x_A^{ut}(1-\alpha)V_{tot} \qquad (2)$$

- Eliminera V_{tot} genom att dela (2) med (1)

$$x_A^{ut} - x_A^{in} = \frac{\cancel{kC_A^0}(1 - x_A^{ut}) x_A^{ut}(1-\alpha)\cancel{V_{tot}}}{\cancel{kC_A^0}(1 - x_A^{in})\alpha \cancel{V_{tot}}}$$

Lös ut α som funkt. av x_A

$$\frac{(x_A^{ut}-x_A^{in})(1-x_A^{in})}{(1-x_A^{ut})x_A^{ut}} = \frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1}{\alpha}-1$$

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{(x_A^{ut}-x_A^{in})(1-x_A^{in})}{(1-x_A^{ut})x_A^{ut}} \qquad (3)$$

Lös ut V_{tot} från (1)

$$V_{tot} = \frac{F}{kC_A^0(1-x_A^{in})\alpha} = \{\text{sätt in (3)}\}$$

$$= \frac{F}{kC_A^0}\cdot\left[\frac{1}{1-x_A^{in}} + \frac{(x_A^{ut}-x_A^{in})\cancel{(1-x_A^{in})}}{(1-x_A^{ut})x_A^{ut}\cancel{(1-x_A^{in})}}\right]$$

Sök minsta $\overbrace{\text{reaktorvolym}}^{\text{totala}}$ $\Rightarrow$ minimera V_{tot} m.a.p. x_A^{in}

$$\frac{dV_{tot}}{dx_A^{in}} = \frac{F}{kC_A^0}\cdot\left[\frac{1}{(1-x_A^{in})^2} - \frac{1}{(1-x_A^{ut})x_A^{ut}}\right] = 0$$

$$\Rightarrow (1-x_A^{in})^2 = (1-x_A^{ut})x_A^{ut}$$

$$x_A^{in} = 1-\sqrt{(1-x_A^{ut})x_A^{ut}} = 1-\sqrt{(1-0{,}9)\cdot 0{,}9}$$

$$\underline{x_A^{in} = 0{,}7}$$

Är detta optimum verkligen ett min

$$\frac{d^2 V_{tot}}{d(x_A^m)^2} \sim \frac{1}{(1-x_A^m)^3} > 0 \quad \text{för } x_A^m = 0{,}7$$

$\therefore$ minimum

- Sök volymförh. α för detta x_A^m
  Använd ekv. (3)

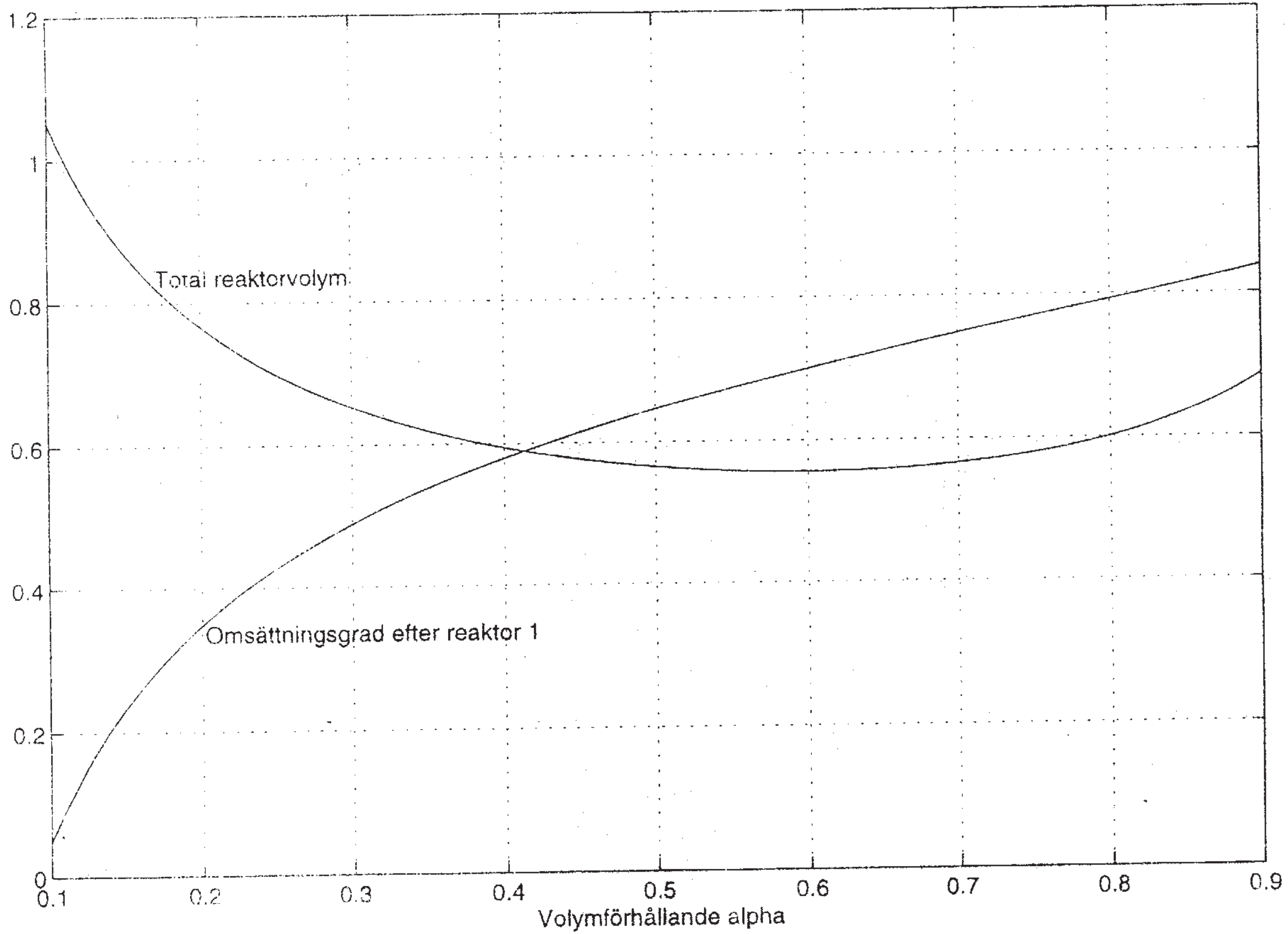
$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{(0{,}9-0{,}7)(1-0{,}7)}{(1-0{,}9)\cdot 0{,}9} = \frac{5}{3}$$

$$\alpha = \frac{3}{5} = \underline{\underline{0{,}6}}$$

Svar: Volymförhållandet bör vara
reaktor 1 : 60% av totala volymen
" 2 : 40% — " —

Omsättn.graden i reaktor 1 är 70%
" " " 2 : 90%.

Uppgift 1. 1997-09-06



1997-09-06

Reaktionshastigheten kan skrivas

(1)

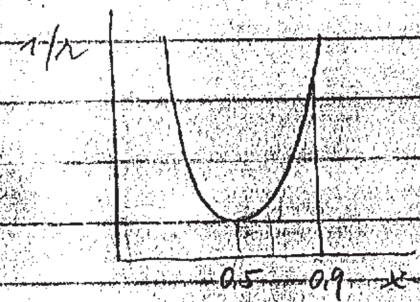
$$r = k c_0^2 (1-x) x$$

Derivera r map x

$$\frac{dr}{dx} = k c_0^2 \left[(1-x) 1 + x(-1) \right]$$

$$\frac{dr}{dx} = 0 \text{ för } x = 0.5 \text{ d.v.s.}$$

$1/r$ går genom ett minimum för $x = 0.5$



Det kan vara lätt att förledas att tro att den första reaktorn skall dimensioneras så att omsättningsgraden blir $x = 0.5$ för denna reaktor. Detta är fel, det rätta värdet erhålles genom följande beräkning:

$$\left.\begin{aligned} q c_0 - q c_0 (1-x) - k c_0^2 (1-x) x V_1 &= 0 \\ q c_0 (1-x) - q c_0 (1-0.9) - k c_0^2 (1-0.9) 0.9 V_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} &(1) \\ &(2) \end{aligned}$$

Forts

(Vänd!)

Ur (1) erhålles:

$$q c_0 x = k c_0^2 (1-x) x V_1$$

$$\frac{V_1}{q} k c_0 = \frac{x}{(1-x)x} = \frac{1}{1-x}$$

Ur (2) erhålles:

$$\frac{0{,}9-x}{0{,}09} = \frac{V_2}{q} k c_0$$

$$\Sigma \frac{V}{q} k c_0 = \frac{1}{1-x} + \frac{0{,}9-x}{0{,}09}$$

$$\frac{d\Sigma}{dx} = \frac{1}{(1-x)^2} - \frac{1}{0{,}09}$$

$\frac{d\Sigma}{dx} = 0$ för

$$(1-x)^2 = 0{,}09$$

$$1-x = (\pm)\, 0{,}3 \qquad (- \text{ ger } x = 1{,}3)$$

$$x = 0{,}7$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{V_1}{q} k c_0 &= \frac{1}{0{,}3} = 3{,}33 \\ \frac{V_2}{q} k c_0 &= \frac{0{,}2}{0{,}09} = 2{,}22 \end{aligned}\right\} \text{dvs } V_1/V_2 = \frac{3{,}33}{2{,}22} = 1{,}5:1$$

(Vänd!)

Med $x = 0{,}5$ hade erhållits

$$V_1 / V_2 = 2 / 4.44 = 0{,}45$$

För $x = 0{,}7$ erhålles $\frac{\Sigma V_n}{9} k_{co} = 5{,}55$

För $x = 0{,}5$ erhålles $\frac{\Sigma V_n}{9} k_{co} = 6.44$

② 1997-09-06

$$CH_4 + 2S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2S$$

$r = k_p \cdot p_{CH_4} \cdot p_{S_2}$

MB map CH_4 över dV_r (mol/s):

$$F_j^{\circ} \cdot dX_j = -\nu_j \cdot r \cdot dV_r$$

$$\frac{V_r}{F_{CH_4}^{\circ}} = \frac{1}{k_p} \int_0^{X_{CH_4}^{ut}} \frac{dX_{CH_4}}{p_{CH_4} \cdot p_{S_2}} \quad (1)$$

$$\begin{cases} F_{CH_4} = F_{CH_4}^{\circ} \cdot (1 - X_{CH_4}) = 0{,}1(1-X) & \frac{mol}{h} \\ F_{S_2} = F_{S_2}^{\circ} - 2 \cdot F_{CH_4}^{\circ} \cdot X_{CH_4} = 0{,}2(1-X) & \text{—"—} \\ F_{CS_2} = F_{CH_4}^{\circ} \cdot X_{CH_4} = 0{,}1 \cdot X & \text{—"—} \\ F_{H_2S} = 2 \cdot F_{CH_4}^{\circ} \cdot X_{CH_4} = 0{,}2 \cdot X & \text{—"—} \end{cases}$$

$F_{tot} = 0{,}3$ mol/h

$$\begin{cases} p_{CH_4} = y_{CH_4} \cdot P = \dfrac{0{,}1(1-X)}{0{,}3} \cdot P \\ p_{S_2} = \dfrac{0{,}2(1-X)}{0{,}3} \cdot P \end{cases}$$

$$(1) \Rightarrow \frac{V_r}{F^{\circ}_{CH_4}} = \frac{4,5}{K_p} \int_0^{X^{ut}_{CH_4}} \frac{dx}{(1-x)^2} \qquad (2)$$

under 10 min bildas 0,1 gr. CS_2

$$\Rightarrow F^{\circ}_{CH_4} \cdot X^{ut}_{CH_4} = F_{CS_2}$$

$$0,1 \cdot X^{ut}_{CH_4} = \frac{0,1 \cdot 6}{76} \quad \frac{mol\ CS_2}{h}$$

$$\Rightarrow X^{ut}_{CH_4} = 0,0789$$

$$\overset{(2)}{\Longrightarrow} K_p \simeq 1,54 \cdot 10^{-3} \quad \left[\frac{mol}{bar^2 \cdot cm^3 \cdot h}\right]$$

1997-09-06

(3)

$$\tau_1 = \frac{x_1}{r(x_1,T)} \quad , \quad \tau_2 = \frac{x_2 - x_1}{r(x_2,T)}$$

$x_2 = 0{,}80$ och konst

Sålunda $r(x_2,T) = r(x_2, T_{opt}) = r_m(x_2)$

Enligt diagrammet erhålles $r_m(0{,}80) = 0{,}1$ kmol/m^3 min

$(T_{opt})_2 = 335\ K \rightarrow 62\ ^\circ C$

$$\Sigma\tau = \frac{x_1}{r(x_1,T)} + \frac{0{,}8 - x_1}{r_m(0{,}8)}$$

Min($\Sigma\tau$) erhålles för

$$\frac{\partial(\Sigma\tau)}{\partial x_1} = \frac{1}{r(x_1,T)} - \frac{x_1}{r^2(x_1,T)} \frac{d_a r(x_1,T)}{dx_1} - \frac{1}{r_m(0{,}8)} = 0$$

där $r_a(x_1,T)$ betecknar att r avser en adiabatisk process så att x_1 beror av T via en värmebalans

$$\frac{d r(x_1,T)}{dx_1} = \frac{\partial r(x_1,T)}{\partial x_1} + \frac{\partial r(x_1,T)}{\partial T} \frac{dT}{dx_1}$$

$$r = k_f(1-x) - k_b x$$

$$\left[\frac{\partial r(x_1,T)}{\partial x_1}\right]_T = -(k_f + k_b)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_1} = \frac{1}{RT^2}\left[(1-x_1) k_f E_f - x_1 k_b E_b\right]$$

Värmebalans

$$C_p \rho (T - T_f) = 1 \cdot x(-\Delta H)$$

$$\underbrace{\frac{kcal}{kg\,K} \frac{kg}{m^3} K}_{\frac{kcal}{m^3}} = \frac{kmol}{m^3} \frac{kcal}{kmol}$$

$$\frac{kcal}{m^3} = \frac{kcal}{m^3}$$

$$0{,}238 \cdot 1000 (T - T_f) = x_1 \, 18000$$

$$T = T_f + \frac{18 x_1}{0{,}238}$$

$$\frac{dT}{dx_1} = \frac{18}{0{,}238}$$

$$\frac{\partial(\tau\tau)}{\partial x_1} = 0 \quad \text{ger}$$

$$x_1 = \frac{\frac{1}{r(x_1,T)} - \frac{1}{r_m(0,8)}}{\frac{d_a r(x_1,T)}{dx_1}} \cdot r^2(x_1,T)$$

$$= \frac{\frac{1}{r(x_1,T)} - 0{,}1}{\left\{-(k_f+k_b) + \frac{1}{RT^2}\left[(1-x_1)k_f E_f - x_1 k_b E_b\right]\frac{18}{0{,}238}\right\}} r^2(x_1,T)$$

Löses genom passningsräkning (se hjälptabell i taltexten)

$x_1 = 0{,}6$ ger högra ledet

$$HL = \frac{2{,}83 - 10}{-(1{,}23+0{,}23) + 4{,}25\cdot10^{-6}(0{,}4\cdot14268 - 0{,}6\cdot6808)\frac{18}{0{,}238}} \cdot 0{,}125$$

$HL = 0{,}95$

$x_1 = 0{,}65$

$$HL = \frac{3{,}62 - 10}{-1{,}86 + 4{,}16\cdot10^{-6}(0{,}35\cdot17168 - 0{,}65\cdot11248)\frac{18}{0{,}238}} \cdot 0{,}076$$

$HL = 0{,}21$

Linjär interpolation ger $x_1 = 0{,}62$

T_1 erhålles ur värmebalansen

$$T_1 = 298 + \frac{18\cdot0{,}62}{0{,}238} = 345K \Rightarrow 72°C$$

[redacted]

Uppgift 4

Sökes:

$$\langle t\rangle = \int_0^1 t\, dF$$

$$\sigma_t^2 = \int_0^1 t^2 dF - \langle t\rangle^2$$

$$N = \langle t\rangle^2 / \sigma_t^2$$

D/uL ur

$$\sigma_t^2/\langle t\rangle^2 = 2(D/uL) - 2(D/uL)^2\left(1 - e^{-uL/D}\right)$$

Trapetsformeln ger

$$\langle t\rangle = (t_0 + t_1)\frac{\Delta F_1}{2} + (t_1 + t_2)\frac{\Delta F_2}{2} + \cdots + (t_{N-1} + t_N)\frac{\Delta F_n}{2}$$

$$\sigma_t^2 + \langle t\rangle^2 = (t_0^2 + t_1^2)\frac{\Delta F_1}{2} + (t_1^2 + t_2^2)\frac{\Delta F_2}{2} + \cdots + (t_{N-1}^2 + t_N^2)\frac{\Delta F_n}{2}$$

t_n	$F \times 0{,}041$	$\Delta F_n \times 0{,}041$
1	0,002	
3	0,011	0,009
5	0,016	0,005
10	0,022	0,006
15	0,031	0,009
20	0,038	0,007
25	0,040	0,002
30	0,041	0,001

Forts nästa sid.

Forts på uppgift 4

$$\langle t\rangle = \frac{10^{-3}}{2\times 0{,}041}\left[4\times 9 + 8\times 5 + 15\times 6 + 25\times 9 + 35\times 7 + 45\times 2 + 55\times 1\right]$$

$$\langle t\rangle = \frac{10^{-3}}{2\times 0{,}041}\times 781 = 9{,}52 \quad (\text{min})$$

$$\sigma_t^2 + \langle t\rangle^2 = \frac{10^{-3}}{2\times 0{,}041}\left[10\times 9 + 34\times 5 + 125\times 6 + 325\times 9 + 625\times 7 + 1025\times 2 + 1525\times 1\right]$$

$$\sigma_t^2 + \langle t\rangle^2 = \frac{10^{-3}}{2\times 0{,}041}\times 11885 = 144{,}94$$

$$\sigma_t^2 = 144{,}94 - 90{,}63 = 54{,}31$$

$$N = \frac{90{,}63}{54{,}31} = 1{,}67$$

ekv: $\frac{54{,}31}{90{,}63} = 2x - 2x^2\left(1 - e^{-\frac{1}{x}}\right)$, $x = D/uL$

$x = D/uL$

Ekv $2x - 2x^2 = \frac{54.31}{90.63}$

ger ej reella rötter

men den ursprungliga ekv. ger

efter prövning

$D/uL = 0.56$