Eksempler på mol- og massebalancer

Anne Ladegaard Skov

Sindhu Vudayagiri

Institut for Kemiteknik

28001 Ingeniørarbejde

2019

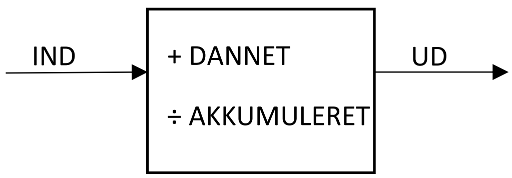
Rev. august 2022 Martin Høj

Indholdsfortegnelse

1 MOL- OG MASSEBALANCER

Mol- og massebalancer er vitale for at kunne drive og designe kemitekniske anlæg. Rent principielt er det blot en matematisk metode til at holde styr på, hvilke komponenter/stoffer man har hvor og hvornår i et kemisk system (f.eks. en reaktor eller en destillationskolonne).
Molbalancen for en komponent i et givet system dikterer:

IND + DANNET = UD + AKKUMULERET



IND: Hvad der kommer ind i systemet
UD: Hvad der kommer ud af systemet
DANNET: Hvad der dannes i systemet.
AKKUMULET: Hvad der akkumuleres i systemet (eller med andre ord, hvad der ophobes i systemet).
I dette kursus regner vi kun med stationære* systemer, det betyder AKK= 0. Hermed reduceres balancen til:

IND + DANNET = UD

Ligningen ovenfor kan også skrives som:

IND – REAGERET = UD

I dette kursus benytter vi os af ”DANNET” ledet og regner det med fortegn, negativt for reaktanter og positivt for produkter. Det giver præcist samme resultat i sidste ende.

*Stationære systemer: Til hvilken som helst tid er flow og sammensætning ens, både overordnet, men også på komponent-basis. Desuden er tryk og temperatur konstante i tiden. Bemærk at flow, sammensætning, temperatur og tryk ikke nødvendigvis ens alle steder i systemet, f.eks. er der ved hhv. indløbet og udløbet af en flow reaktor forskellig sammensætning, temperatur og flow, men reaktoren er stadig et stationært system, såfremt betingelserne for stationaritet er opfyldt alle steder i reaktoren (at flow, sammensætning, temperatur og tryk i f.eks. indløbet og udløbet er konstante i tiden). Eksempler på ikke-stationære systemer: Opstart og nedlukning (ændring i flow, temperatur, tryk etc.), aflejring (akkumulering!) af komponenter i rør/reaktorer og batch reaktorer (sammensætning ændre sig med tiden, muligvis også tryk og temperatur).

Både mol- og massebalancer kan gøres for totalsystemet og på komponentbasis.

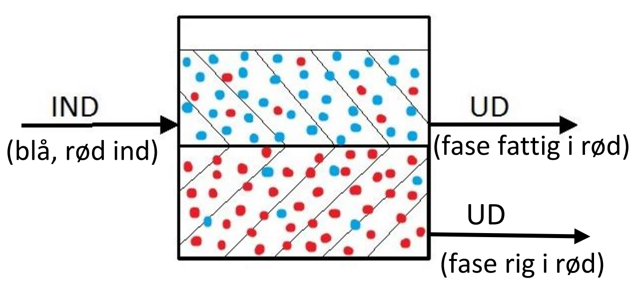
Normalt, når der opstilles balancer for kemitekniske anlæg, laves der molbalancer på komponentniveau og derefter massebalancer over hele systemet for at tjekke udregningerne.

For stationære systemer vil der altid gæld at $m_{UD,\ total} = m_{IND,\ total}$ da masse ikke kan dannes eller forsvinde. Det gælder dog ikke nødvendigvis at $n_{UD,total}$ er ens med $n_{IND,tot}$, da der kan forløbe en kemisk reaktion, hvor stofmængden af produkter er forskellig fra stofmængden af reaktanter. Dog er $n_{UD} = n_{IND}$ for grundstoffer, da grundstoffer hverken dannes eller forsvinde.

Eksempler på beregninger gives i sektion 3.

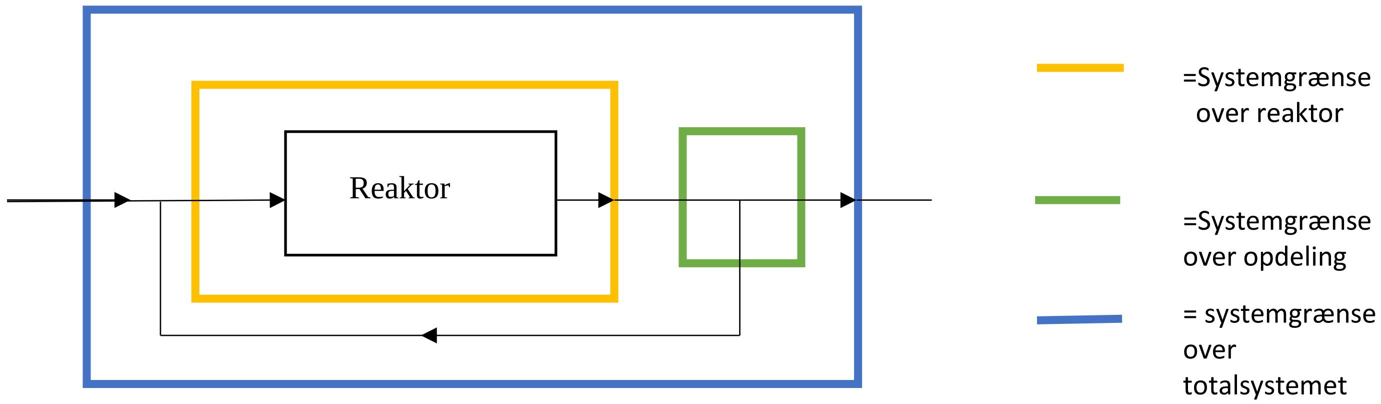
2 ENHEDSOPERATIONER

Kemitekniske anlæg brydes sædvanligvist ned i enheder, såkaldte enhedsoperationer. Det kan f.eks. være en centrifuge, en reaktor, en sedimenteringstank eller en destillationskolonne. De tegnes simpelt som kasser, og i videregående kurser med mere avancerede illustrationer/symboler. Vi vil for nu bare benytte os af kasser for enheder og pile for strømme (ude i virkeligheden er en strøm et rør der leder gas, væske og/eller faststof mellem enheder). En enhedsoperation vil altid have minimum én strøm ind og én strøm ud. Separationsprocesser (f.eks. centrifuge, sedimenteringstank, destillationskolonne) er kendetegnet ved (som regel) én strøm ind, som så bliver splittet i en såkaldt ”rig” fase og en ”tynd” fase mht. en eller flere komponenter. En strøm kan også opdeles i to delstrømmen uden en separationsproces, så vil begge delstrømme have samme sammensætning som fødestrømmen.



3 SYSTEMGRÆNSER

For at kunne regne på kemitekniske anlæg benytter man sig af systemgrænser, som er en metode til at afgrænse det system, man kigger på og neddele opgaven med at lave mol- og massebalancer for hele anlægget til mindre delopgaver.



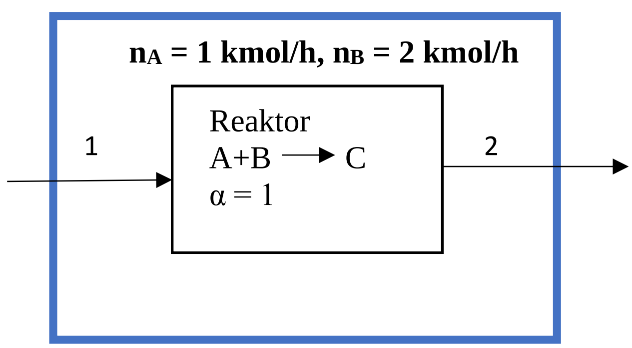
For det givne (del)system afgrænset af en systemgrænse, kan man derefter opstille balancen:

IND + DANNET = UD + AKKUMULERET

Masse-og molbalancer

Hvis vi kigger på en overordnet massebalance, så vil massen altid være bevaret, men der findes ikke en overordnet mol-balance, da der i reaktioner kan dannes færre eller flere mol end der reagerer.

Eksempel



IND + DANNET = UD + AKK

Molbalance over systemgrænsen:

IND: $n_{A,ind} = 1$ kmol/h

$n_{B,ind} = 2$ kmol/h

DANNET: $n_{A,dannet} = -1$ kmol/h

$n_{B,dannet} = -1$ kmol/h

$n_{C,dannet} = 1$ kmol/h

DEFINITION: α er omsætningsgraden, hvor stor en brøkdel af underskudsreaktanten A der reagerer, matematisk $\alpha = (n_{A,ind} - n_{A,ud})/n_{A,ind}$. α er derfor et enhedsløst tal og $0 \leq \alpha \leq 1$.

Der kigges på ud-strømmen (her strøm 2, ofte kaldt produktstrømmen). Vi regner med at systemet er stationært, så AKK = 0 kmol/h, og balancen derfor IND + DANNET = UD

$n_{A,ud} = n_{A,ind} + n_{A,dannet}$ = 1 kmol/h – 1 kmol/h = 0 kmol/h, da α=1

$n_{B,ud} = n_{B,ind} + n_{B,dannet}$ = 2 kmol/h – 1 kmol/h = 1 kmol/h

$n_{C,ud} = n_{C,ind} + n_{C,dannet}$ = 0 kmol/h + 1 kmol/h = 1 kmol/h

Der kommer kun 2 kmol/h produktstrøm ud, selvom der fødes 3 kmol/h ind.

Massebalance over totalsystemet:

Er molarmasserne M_A og M_B kendte må der gælde at $M_C = M_A + M_B$ (da 'C = AB', molekylet C indeholder de samme atomer som molekylerne A og B tilsammen)

$m_{ind} = m_{ud}$ (da der ikke dannes eller forsvinder masse)

$n_{A,ind} \cdot M_A + n_{B,ind} \cdot M_B = n_{B,ud} \cdot M_B + n_{C,ud} \cdot M_C$ =>

$1 \cdot M_A + 2 \cdot M_B = 1 \cdot M_B + 1 \cdot M_C$ =>

$1 \cdot M_A + 1 \cdot M_B = 1 \cdot M_C$ =>

$M_A + M_B = M_C$, så totalmassebalancen er korrekt.

Totalmassebalancen anvendes ofte til at tjekke, om man har regnet korrekt i sine molbalancer.

4 ENHEDSOPERATIONER UDEN REAKTIONER

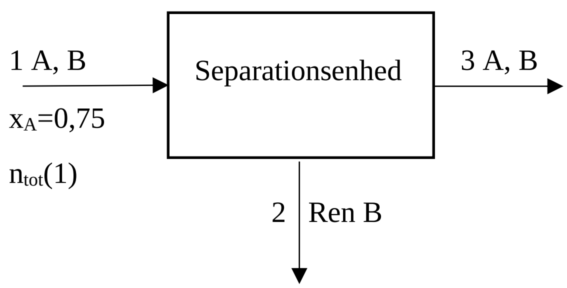
4.1 SEPARATIONSPROCESSER

Når vi ikke har reaktioner i et stationært system, som f.eks. i separationsprocesser, udgår ”DANNET” leddet og massebalancen for komponenter reduceres til:

$$\text{IND} + \cancel{\text{DANNET}} = \text{UD} + \cancel{\text{AKK}}$$

$$\text{IND} = \text{UD}$$

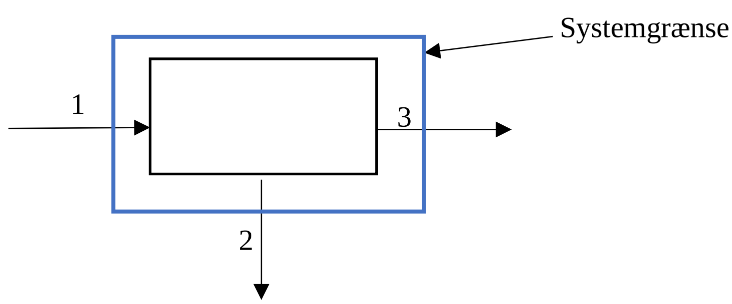
Der findes mange måder at beskrive separations-enheders effektivitet på. Vi gennemgår her nogle eksempler.



Eksempel

En given separationsenhed adskiller en strøm af A og B til to strømme (strøm 2 og 3). Sammensætningen af strøm 1 er 75 mol% A og dermed 25 mol% B. Strøm 2 indeholder ren B, men kun 97% af den indkommende mængde af B fra strøm 1 kommer ud i strøm 2. Resten ”går tabt” med strøm 3. Beregn molstrømmene i systemet.

Løsning: Komponentbalance for A over hele systemet:



n(A,1) = n(A,2) + n(A,3)
Strøm 2 er ren B, derfor n(A,2) = 0, så n(A,1) = n(A,3) = x(A,1)·n_{tot}(1) [hvor x(A,1) = 0,75 er molbrøken af A i strøm 1]
Altså:
n(A,3) = 0,75· n_{tot}(1)
Komponentbalance for B:
n(B,1) = n(B,2) + n(B,3)
n(B,1) = (1 – 0,75) · n_{tot}(1) = 0,25 · n_{tot}(1)
n(B,2) = 0,97 · n(B,1) = 0, 97 · 0,25 · n_{tot}(1) = 0,2425 · n_{tot}(1)
n(B,3) = n(B,1) – n(B,2) = 0,25 · n_{tot}(1) – 0,2425 · n_{tot}(1) = 0,0075 · n_{tot}(1)

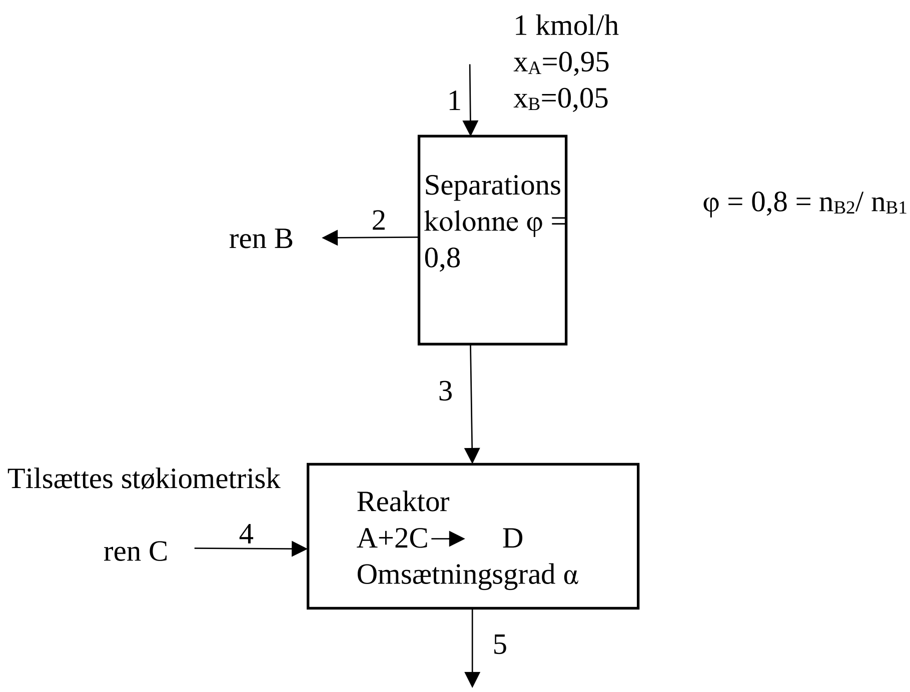
Opgaver:
Løs delopgave 1 først i både 4.1 and 4.2. Delopgaverne 2 and 3 kræver styr på reaktive systemer, som gennemgås efterfølgende. Løs dem, hvis du har styr på reaktive systemer (eller vil have en udfordring med at udlede princippet selv). Hvis ikke, regn dem senere.

4.1. Separationsprocesser

1. Opstil molbalancen omkring separationskolonnen.

2. Opstil molbalancen omkring reaktoren når α=1.

3. Hvad består produktstrømmen af, hvis hhv. α=1 eller α=0,9



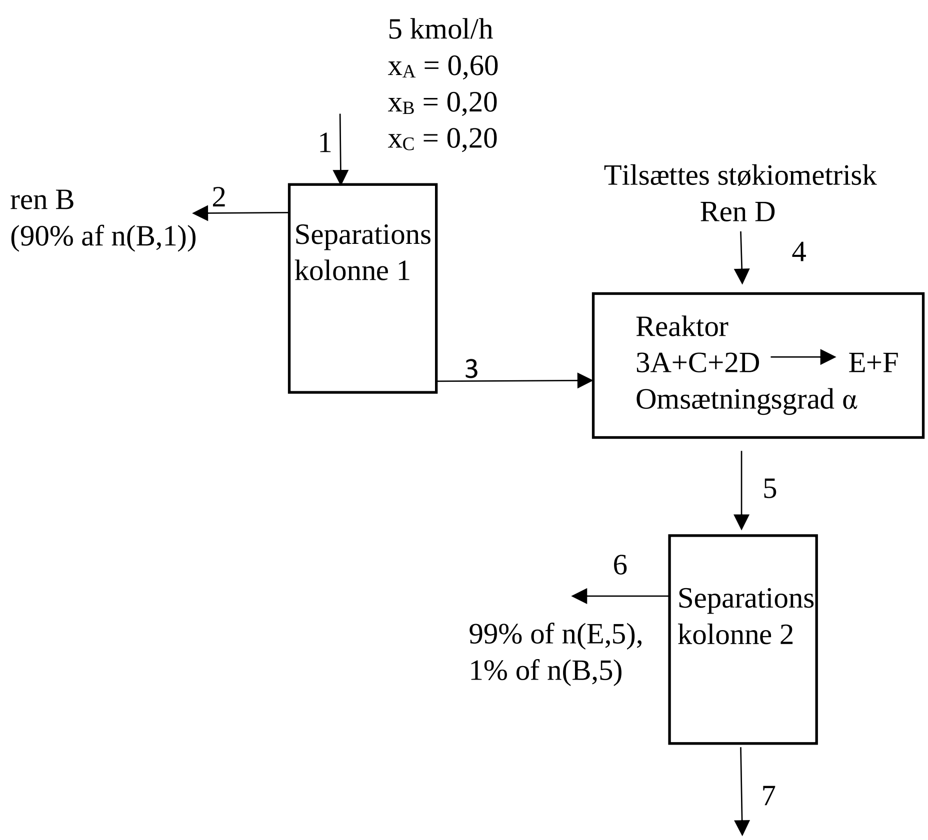
4.2. Separationsprocesser

1. Opstil molbalancen omkring separationskolonnen 1.

2. Opstil molbalancen omkring reaktoren hvis α=1.

3. Opstil molbalancen omkring separationskolonnen 2.

4. Hvad består outputstrømmen 7 af, hvis α=0,9.



5 ENHEDSOPERATIONER MED REAKTIONER

5.1 REAKTORER

For enhedoperationer med kemisk reaktion tager vi højde for ”DANNET” ledet (der regnes med fortegn, negativt for reaktanter og positivt for produkter). ”AKK” ledet udgår for stationære systemer.

IND+DANNET = UD+~~AKK~~

Eksempel for støkiometriske reaktionsblandinger

Der haves en reaktion: $A+2B \longrightarrow C+3D$,

og A og B tilføres støkiometrisk, A tilsættes i mængden 1 kmol/h.
Omsætningsgraden er 1 (= fuldstændig omsætning). Bestem molmængder af alle 4 komponenter efter reaktionen.
(Alle tal i kmol/h)

	A	+	2B	$\longrightarrow$	C	+	3D
IND	1		2		0		0
DANNET	-α·1=-1		-2·α=-2		α=1		3·α=3
UD	0		0		1		3

Hvis omsætningsgraden er α=0,9, beregn da molstrømmene efter reaktionen.

	A	+	2B	$\longrightarrow$	C	+	3D
IND	1		2		0		0
DANNET	-1·α = -0,9		-2·α = -2· 0,9 = -1,8		1·α = 0,9		3·α = 3·0,9 = 2,7
UD	1-1·α = 0,1		2 -2·α = 0,2		0 + 1·α = 0,9		0 + 3·α = 2,7

Overskud af en eller flere komponenter

Der haves reaktionen $A+10B \longrightarrow C$, som ved støkiometriske forhold forløber meget langsomt. Dog kan man ved stort overskud af B opnå hurtig reaktion. Der tilsættes derfor B i dobbelte mængder af, hvad der er behøvet.

a) Beregn stofmængderne af alle komponenter i udgangsstrømmen efter reaktoren, når der tilføres 1 kmol/h af A og α=1.
(Alle tal i kmol/h)

	A	+	10B	$\longrightarrow$	C
IND	1		2·10 = 20		0
DANNET	-1·α = -1		-10·α = -10		α = 1
UD	1-1·α =0		20-10·α = 10		0 + α = 1

b) Samme øvelse med α=0,7

	A	+	10B	$\longrightarrow$	C
IND	1		2·10 = 20		0
DANNET	-1·α = -0,7		-10·α = -7		α = 0,7
UD	1-1·α = 1-0,7 = 0,3		20-10·α = 20-7 = 13		0 + α = 0,7

Kommentar: I reaktioner med ustøkiometriske forhold er det altid vigtigt at identificere hvilken komponent, der er tilsat i underskud og dermed er den begrænsende reaktant. Ovenfor er det A. Derfor er omsætningsgraden α bestemt ud fra mængden af A der omsættes.

$n(A,reag) = \alpha \cdot n(A, ind)$

$n(A,ud) = n(A, ind) - n(A,reag) = n(A, ind) - \alpha \cdot n(A, ind) = (1-\alpha) \cdot n(A, ind)$

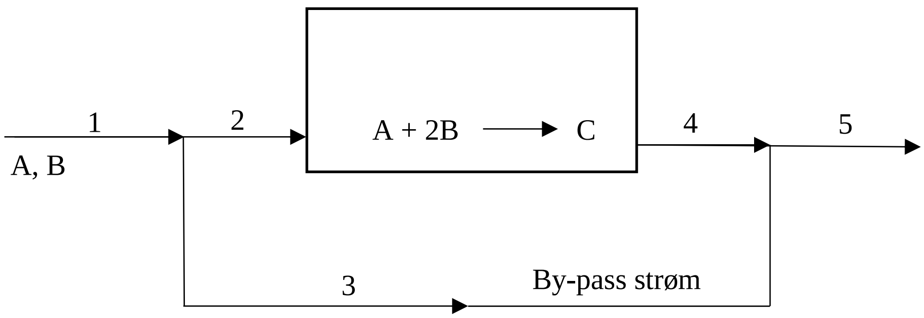
$n(B, ud) = n(B,ind) - n(B,reag) = n(B,ind) - 10 \cdot n(A,reag)$

$n(B,ud) = n(B,ind) - 10 \cdot \alpha \cdot n(A,ind)$

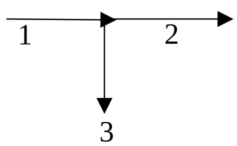
5.2 BYPASS

Bypass: Nogle gange kan det være favorabelt at benytte et bypass, som består i at lede noget af strømmen uden om f.eks. en reaktor. Det kan f.eks. være at noget af fødestrømmen skal bruges senere i en anden reaktor. Vi antager:

1) Kendt fødestrøm
2) A er i underskud eller der er støkiometriske forhold
3) 50% af strøm 1 by-passes

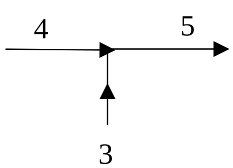


<u>Molbalance for komponenterne over opdeling og samling:</u>



$$n(A,1) = n(A,2) + n(A,3) \qquad (1)$$

$$n(B,1) = n(B,2) + n(B,3) \qquad (2)$$



$$n(A,3) + n(A,4) = n(A,5) \qquad (3)$$

$$n(B,3) + n(B,4) = n(B,5) \qquad (4)$$

<u>Molbalance over reaktor:</u>

IND + DANNET = UD

Komponentbalance for A

$$n(A,2) - \alpha \cdot n(A,2) = n(A,4) \qquad (5)$$

Komponentbalance for B

$$n(B,2) - 2 \cdot \alpha \cdot n(A,2) = n(B,4) \qquad (6)$$

Støkiometrisk koefficient, bemærk α defineres ud fra underskudsreaktanten A

<u>Givne informationer:</u>

50% by-pass: $n(A,2) = n(A,3) = ½\cdot n(A,1)$ (7)

$n(B,2) = n(B,3) = ½\cdot n(B,1)$ (8)

Ligningssystemet løses for A for at finde n(A,5) når n(A,1) er kendt:

Fra ligning (5):

$n(A,4) = n(A,2) - \alpha\cdot n(A,2) = (1-\alpha)\cdot n(A,2) = ½\cdot(1-\alpha)\cdot n(A,1)$ (9)

Fra ligning (3):

$n(A,5) = n(A,4) + n(A,3)$

Indsæt ligning (9) og (7)

$n(A,5) = ½\cdot(1-\alpha)\cdot n(A,1) + ½\cdot n(A,1)$

$n(A,5) = (1-½\cdot\alpha) \cdot n(A,1)$

Ligningssystemet løses for B:

Hvis der er støkiometriske forhold er alle $n(B,i) = 2\cdot n(A, i)$, hvor *i* er strømnummer.

Hvis der ikke er støkiometriske forhold (og B er i overskud) så:

Fra (6) og der indsættes (7) og (8):

$n(B,4) = n(B,2) - 2\cdot\alpha\cdot n(A,2) = ½\cdot n(B,1) - \alpha\cdot n(A,1)$ (10)

Fra (4) og der indsættes (8) og (10):

$n(B,5) = n(B,3) + n(B,4) = ½\cdot n(B,1) + ½\cdot n(B,1) - \alpha\cdot n(A,1) = n(B,1) - \alpha\cdot n(A,1)$

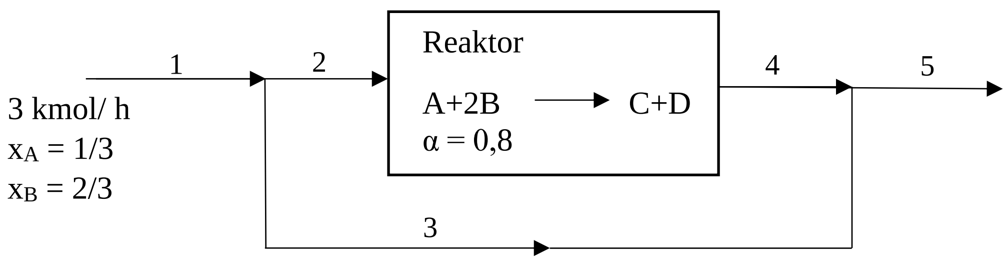
Opgave:

5.2. By-pass

En by-pass (strøm 3) på 30% af fødestrømmen indføres i en produktionslinje som vist nedenfor.

1. Opstil molbalancen omkring reaktoren hvis α=0,8.

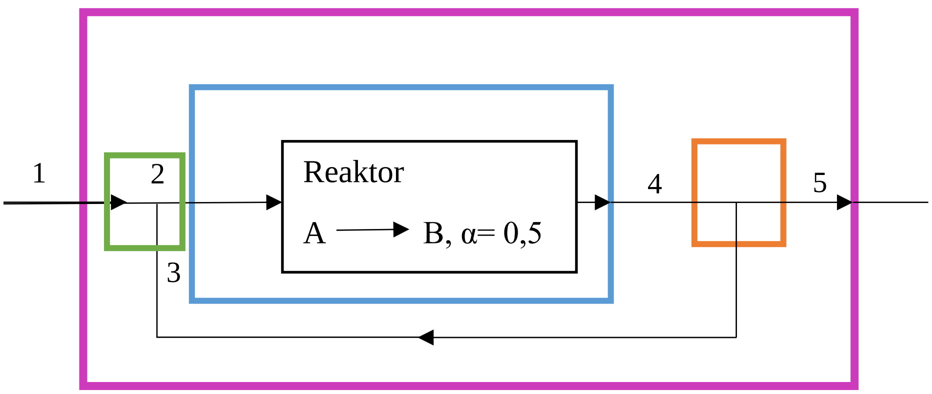
2. Hvad består outputstrømmen 5, af?



5.3 Recirkulation

Recirkulation er regneteknisk den sværeste enhed at regne på, og det kan være nødvendigt at benytte et startgæt og iteration for at løse problemet, men den adskiller sig ikke fra de andre rent principielt.

Recirkulation benyttes, hvis reaktoren ikke har stor nok omsætning, f.eks. hvis der indstiller sig en ligevægt før der opnås fuld omsætning. Der kan enten ske en oprensning af produktstrømmen således at der (primært) recirkuleres uomsat reaktant eller man kan recirkulere en del af produktstrømmen uoprenset (hvis reaktionen ikke er ligevægtsbegrænset), så produktet også ledes tilbage, som i nedenstående eksempel.



Balance for totalsystemet:

$n_{A,ind} + n_{B,ind} + n_{A,dannet} + n_{B,dannet} = n_{A,ud} + n_{B,ud}$

$n_{A,ind} = n_{A,ud} + n_{B,ud}$ (da $n_{A,dannet} = -n_{B,dannet}$)

Eller: n(A,1) = n(A,5) + n(B,5)

Balance over samling (DANNET =0 da ingen reaktion i dette delsystem)

n(A,1) + n(A,3) = n(A,2)

n(B,1) + n(B,3) = n(B,2)

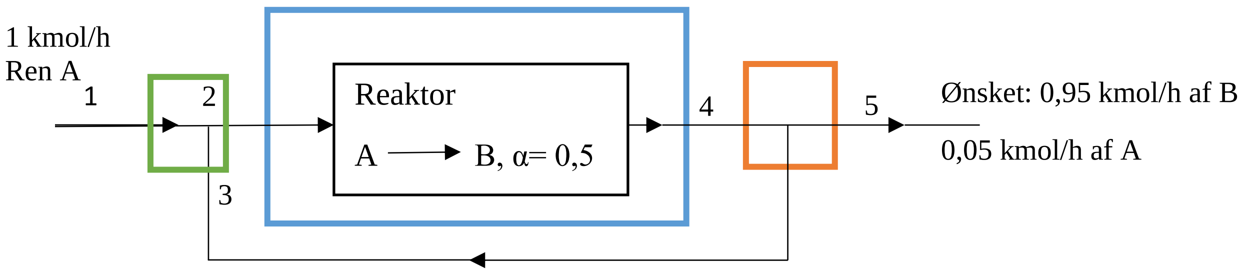
og tilsvarende for opsplitning 2 og over reaktor

<u>Eksempel</u>

Der haves en omsætningsgrad på α = 0,5 for omsætningen af enantiomeren A til enantiomeren B i en given reaktor.

Fødestrømmen indeholder ren A (1 kmol/h).

Hvor stor skal recirkulationstrømmen være for at opnå 95% omsætning af den tilførte A i fødestrømmen?



Komponentbalance for A (alle enheder = kmol/h)

$n(A,1) + n(A,3) = n(A,2)$ (1)

$n(A,4) = n(A,3) + n(A,5)$

$n(A,4) = n(A,3) + 0{,}05$ (2)

$n(A,2) – \alpha \cdot n(A,2) = n(A,4)$

$n(A,4) = (1-\alpha) \cdot n(A,2)$ (3)

Vi har dermed 3 ligninger med 3 ubekendte (n(A,2), n(A,3), n(A,4))

Vi eliminerer n(A,2) fra lign. (1) ved at indsætte lign. (3) og den kendte værdi for n(A,1) = 1:

$1 + n(A,3) = \frac{n(A,4)}{(1-\alpha)} \Rightarrow n(A,4) = (1-\alpha) \cdot (1+n(A,3))$ (4)

Vi eliminerer n(A,4) fra lign. (2) ved at indsætte lign. (4) og der løses for n(A,3):

$n(A,3) + 0{,}05 = (1-\alpha) \cdot (1+n(A,3))$

$n(A,3) - (1-\alpha) \cdot n(A,3) = (1-\alpha) - 0{,}05$

$n(A,3) = \frac{1-\alpha-0{,}05}{1-(1-\alpha)} = \frac{1-\alpha-0{,}05}{\alpha}$

$n(A,3) = \frac{1-0{,}5-0{,}05}{0{,}5} = \frac{0{,}45}{0{,}5} = 0{,}9\ kmol/h$

Det vil sige, at

$$\frac{n(A,3)}{n(A,5)} = \frac{0{,}9\ kmol/h}{0{,}05\ kmol/h} = 18$$

Dette forhold gælder også for komponent B da sammensætningen af strøm 4, 3 og 5 er ens, derfor:

$$\frac{n(B,3)}{n(B,5)} = 18 \ \ => n(B,3) = 18 \cdot 0{,}95 \ kmol/h$$

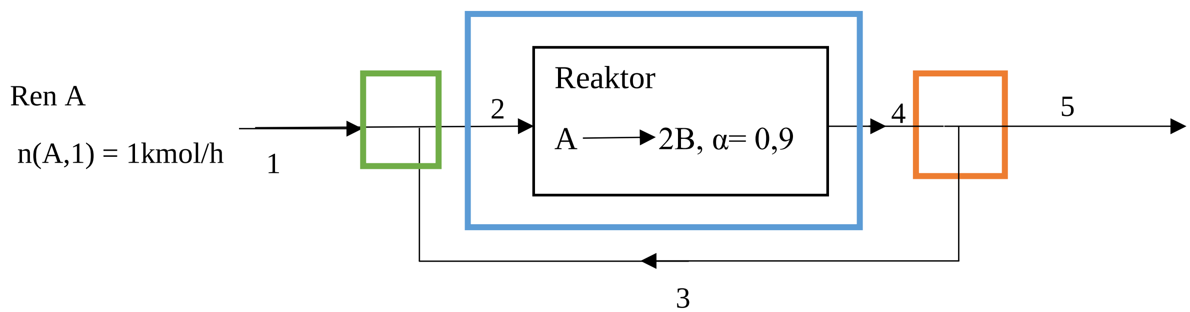
n(B,3) = 17,1 kmol/h.

Recirkulationsstrømmen bliver derfor,

n(tot,5) = n(B,5) + n(A,5) = 18 kmol/h

Opgave

5.3. Recirkulation



a) Bestem produktstrømmens (strøm 5) komposition, når 50% af strøm 4 recirkuleres, altså:

n(A,3) = 0,5·n(A,4)

b) Hvis der ønskes 99% omsætning af fødestrømmen, hvor stor skal recirkulationsstrømmen da være?