

PT-1 toets 3 - 20-06-2014, 10:45-12:30

Cursus: 4051PRTE1Y Procestechologie 1
Docenten: F. Kapteijn & V. van Steijn

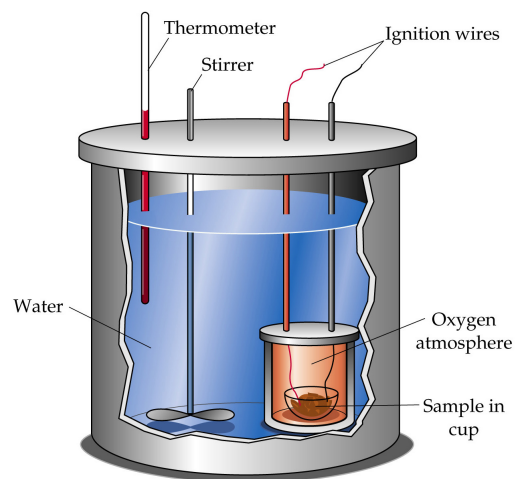
- Lees elke vraag *volledig* door voordat je aan (a) begint.
- Schrijf op elk blad je naam en studentnummer en nummer alle bladen.
- Gebruik een pen, geen potlood.
- Schrijf op welke berekeningen je uitvoert, de weg naar het antwoord is minstens zo belangrijk als het antwoord zelf.
- Geef bij getallen ook de bijbehorende eenheden.
- Je kunt in totaal **50** punten halen. De punten zijn per vraag en per deelvraag aangegeven, verdeel je tijd goed.
- Het is alleen toegestaan om een rekenmachine en een handgeschreven A4-tje te gebruiken, andere zaken zoals het boek zijn niet toegestaan.
- Smartphones dienen uitgezet te zijn.

Let op: Op de laatste pagina staan tabellen die je nodig hebt voor het oplossen van de vragen.

Vraag 1 (30 pt) Reactie enthalpie gemeten met een calorimeter

Benzoëzuur (C_6H_5COOH) is een vaste kleurloze substantie en wordt onder andere gebruikt als conserveringsmiddel voor voeding. De "standard heat of combustion" van deze substantie kan bepaald worden met een calorimeter.

Dit gebeurt als volgt: 4.88 gram benzoëzuur ($SG = 1.27$, $Mw = 122$ g/mol) wordt in een reactiekamer geplaatst. Deze kamer (volume 1013.84 mL) wordt vervolgens verder opgevuld met zuurstof tot de druk in de reactiekamer 10 atm is. Daarna wordt de kamer afgesloten en volledig ondergedompeld in een waterbad waarin 2000 gram water zit. Daarna wordt de deksel van het waterbad gesloten, waardoor het waterbad goed geïsoleerd is van de omgeving. Door de deksel van het waterbad gaat een thermometer die de watertemperatuur aangeeft. De roerder zorgt ervoor dat het water een uniforme temperatuur heeft maar kan verder buiten beschouwing worden gelaten in deze opgave. Ook gaat er een elektriciteitsdraad door de deksel. Deze staat in verbinding met de reactiekamer en wordt gebruikt om de verbranding te ontsteken.



--- **vervolg volgende pagina** ---

Voordat de ontsteking plaatsvindt is de temperatuur van het hele systeem 20°C. Na ontsteking loopt de temperatuur op en stabiliseert op een waarde van 35.2°C. Ga er vanuit dat de verbranding volledig is.

Gebruik voor de gasconstante: $R=0.08206 \text{ L.atm/mol.K}$.

- (a) Geef de definitie van "standard enthalpy of combustion". **(1 pt)**
- (b) Geef de reactievergelijking voor de volledige verbranding van benzoëzuur bij standaard druk en temperatuur. **(1 pt)**
- (c) Gebruik de "enthalpies of formation" uit de tabel op de laatste pagina om de "standard enthalpy of combustion" te berekenen en laat zien dat deze hetzelfde is als de tabelwaarde. **(2 pt)**

Beschouw de reactiekamer

- (d) Teken en label een stromingsdiagram voor de verbrandingsreactie in dat systeem. **(5 pt)**
- (e) Bereken de molfracties van H_2O , CO_2 , en O_2 in de reactiekamer na de volledige verbranding van benzoëzuur. Je hoeft daarbij geen onderscheid te maken tussen water in de vloeistoffase en water in de gasfase. **(5 pt)**
- (f) Bereken de druk in de reactor na de volledige verbranding. Ga er hierbij vanuit dat al het water ($SG=1$) in de vloeistoffase aanwezig is. **(4 pt)**
- (g) Bereken de totale hoeveelheid warmte die geproduceerd wordt in de reactiekamer. Belangrijk: verwaarloos bij je berekening dat de inhoud van de reactor vóór en na de reactie niet gelijk is aan de referentietemperatuur en leg uit (zonder berekening) waarom deze aanname geoorloofd is. **(1 pt)**

Beschouw nu het volledige systeem

- (h) De reactiewarmte die je in (g) berekend hebt wordt gebruikt voor de opwarming van de wanden van de reactiekamer (massa = 150 g, $c_p = 0.9 \text{ J/gK}$) en het water ($c_p=1 \text{ cal/gK}$; $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$) in het waterbad op. Bereken de eindtemperatuur van het hele systeem en laat zien dat deze inderdaad oploopt tot 35.2°C. Als je geen antwoord had bij (g), gebruik dan het symbool Q in deze analyse en leidt een formule af voor de temperatuur in termen van Q . **(4 pt)**
- (i) Een van de meetonnauwkeurigheden van een calorimeter zit in het feit dat niet al het geproduceerde water in de vloeistoffase voorkomt, maar dat een deel in de gasfase voorkomt. Bereken de partiële druk van het water in de reactor en gebruik deze om te bepalen hoeveel mmol water voorkomt in de vloeistoffase en hoeveel mmol voorkomt in de gasfase. **(3 pt)**

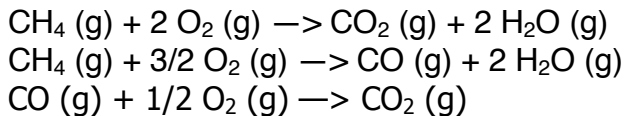
Gegeven: Antoine relatie voor water $\log_{10} p^* = A - B/(T+C)$ met $A=8.10765$, $B=1750.286$, $C=235$ en p^* in mm Hg en T in °C; $760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm}$)

--- **vervolg volgende pagina** ---

- (j) Bereken de relatieve meetfout die je maakt in de "enthalpy of combustion", wanneer je verwaarloost dat een deel van het water in de dampfase voorkomt. (2 pt)
- (k) Geef minimaal vier andere onnauwkeurigheden/aannames die de nauwkeurigheid van een experiment met een calorimeter beïnvloeden. (2 pt)

Vraag 2 (20 pt) Verbranding van methaan

Beschouw een adiabatische reactor waarin methaan wordt verbrand met lucht (21% zuurstof), waarbij zuurstof in overmaat is en al het methaan reageert. Methaan stroomt de reactor in met een moldebiet $\dot{n}_1 = 3600$ mol/uur bij een temperatuur van 25°C, terwijl lucht (moldebiet \dot{n}_2) de reactor instroomt met een temperatuur van 100°C. In de reactor vinden de volgende drie reacties plaats:



De ongereageerde reactanten en producten verlaten de reactor met een moldebiet \dot{n}_3 bij een adiabatische temperatuur van 300°C. De relatieve verzadiging van water in de uitgangsstroom is 0.02%. Neem aan dat de druk in het hele systeem 1 atm is.

- (a) Teken en label het stromingsdiagram. Gebruik hierbij de volgende notatie voor de fracties: y_{CO_2} voor de fractie van CO_2 , etc. (4 pt)
- (b) Voer een vrijheidsgradenanalyse uit en laat zien dat het systeem oplosbaar is. (4 pt)
- (c) Stel alle onafhankelijke materiaalbalansen op. (2 pt)
- (d) Geef de definitie van relatieve verzadiging. (1 pt)
- (e) Bereken de molfractie water in de uitgangsstroom. Gebruik hierbij dat de dampdruk voor water $p^*(T=300^\circ\text{C})=85.8$ atm. (2 pt)
- (f) Beargumenteer welke van de twee methoden "heat of formation" of "heat of reaction" het meest geschikt is bij de analyse van dit systeem. (1 pt)
- (g) Stel de energiebalans op en druk deze vervolgens uit in de moldebieten en fracties van het systeem. Geef de referentie(s) en leg uit waarom je voor deze referentie(s) kiest. (3 pt)
- (h) Bereken alle specifieke enthalpieën die nodig zijn voor het oplossen van de energiebalans. Maak een enthalpietabel en vul hierin al deze waarden in (in kJ/mol). Omdat je de waarden van de molstromen \dot{n}_2 en \dot{n}_3 (nog) niet berekend hebt mag je deze in symbolen opnemen in de enthalpietabel. (3 pt)

Nu alle vergelijkingen bepaald zijn kunnen alle onbekenden worden opgelost. Dit is veel rekenwerk, dus dat zullen we je niet vragen om te doen tijdens de toets...

--- einde toets 3, tabellen op volgende pagina ---

Table B1 uit het boek van Felder & Rousseau.

Compound	Formula	$\Delta\hat{H}_f^\circ$	$\Delta\hat{H}_c^\circ$
		kJ/mol	kJ/mol
Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	-385.2 (c)	-3226.7 (c)
Carbon monoxide	CO	-110.52(g)	-282.99(g)
Carbon dioxide	CO ₂	-412.9 (l) -393.5 (g)	
Methane	CH ₄	-74.85	-890.36
Nitrogen	N ₂	0 (g)	
Oxygen	O ₂	0 (g)	
Water	H ₂ O	-285.84 (l) -241.83 (g)	

Table B.8 Specific Enthalpies of Selected Gases: SI Units

T	\hat{H} (kJ/mol)						
	Air	O ₂	N ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
0	-0.72	-0.73	-0.73	-0.72	-0.73	-0.92	-0.84
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
100	2.19	2.24	2.19	2.16	2.19	2.90	2.54
200	5.15	5.31	5.13	5.06	5.16	7.08	6.01
300	8.17	8.47	8.12	7.96	8.17	11.58	9.57
400	11.24	11.72	11.15	10.89	11.25	16.35	13.23
500	14.37	15.03	14.24	13.83	14.38	21.34	17.01

Eindantwoorden PT-1 toets 3 - 20-06-2014, 10:45-12:30

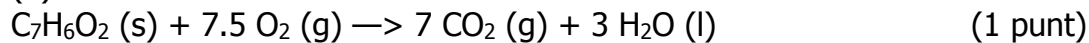
Cursus: 4051PRTE1Y Procestechologie 1
Docenten: F. Kapteijn & V. van Steijn

Opgave 1

(a)

Definitie: Enthalpieverandering van een verbrandingsreactie bij een druk van 1 atm en een temperatuur van 25C.

(b)



(c)

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_c^\circ &= 7 \Delta \hat{H}_f^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta \hat{H}_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 7.5 \Delta \hat{H}_f^\circ (\text{O}_2) - 1 \Delta \hat{H}_f^\circ (\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 (\text{s})) \\ &= 7 * -393.5 + 3 * -285.84 - 7.5 * 0 - 1 * -385.2 \\ &= -3227 \text{ kJ/mol (komt inderdaad overeen met tabelwaarde)} \end{aligned}$$

(d)

[Voeg stromingsdiagram in]

(e)

Voor de reactie aanwezig in de kamer:

$$\text{Benzoëzuur: } n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2, \text{voor}} = m / M_w = 40 \text{ mmol}$$

Zuurstof:

Volume zuurstof = volume reactor - volume benzoëzuur

$$\text{Volume benzoëzuur} = m / (\text{SG} * \rho_{\text{H}_2\text{O}}) = 4.88 \times 10^{-3} / (1.27 \times 1000) = 3.84 \text{ mL}$$

$$\text{Volume zuurstof: } V_{\text{O}_2} = 1013.84 - 3.84 = 1010 \text{ mL}$$

$$\text{Ideale gaswet: } p V_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} RT \rightarrow n_{\text{O}_2, \text{voor}} = pV/RT = 419.9 \text{ mmol}$$

Consumptie / productie bij reactie:

Consumptie zuurstof:

$$n_{\text{O}_2, \text{nodig}} = 7.5 n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2} = 300 \text{ mmol}$$

Productie water en CO2:

$$n_{\text{H}_2\text{O}, \text{na}} = 3 n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2} = 120 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{na}} = 7 n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2} = 280 \text{ mmol}$$

Na de reactie aanwezig in de kamer:

$$n_{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2, \text{voor}} = 0 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{O}_2, \text{na}} = 419.9 - 300 = 119.9 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}, \text{na}} = 120 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{na}} = 280 \text{ mmol}$$

$$\text{Totale hoeveelheid mol: } = 519.9 \text{ mmol}$$

Fracties

$$y_{O_2} = 119.9 / 519.9 = 0.23$$

$$y_{H_2O} = 120 / 519.9 = 0.23$$

$$y_{CO_2} = 280 / 519.9 = 0.54$$

(f)

Bepaling volume water in de vloeistoffase:

$$V_{H_2O(l)} = n_{H_2O(l)} * MW_{H_2O(l)} / (SG_{H_2O(l)} \rho_{H_2O(l)}) = 2.16 \text{ mL}$$

Bepaling volume van de gassen

$$V_{gas} = 1013.84 - 2.16 = 1011.68 \text{ mL}$$

Bepaling druk:

$$P = (n_{CO_2} + n_{O_2}) R T / V_{gas} = 9.51 \text{ atm}$$

(g)

$$Q = \Delta H = \Delta \hat{H}_c^0 n_{C_7H_6O_2} = 3227 \text{ kJ/mol} \times 0.04 \text{ mol} = 129.1 \text{ kJ}$$

(h)

De totale reactiewarmte wordt gebruikt om het water in het waterbad op te warmen en de wanden van de reactor, zodat

$$Q_{reactie} = Q_{waterbad} + Q_{reactorwand} + Q_{inhoudreactor}$$

De laatste term brengt in rekening dat de inhoud van de reactor voor de reactie op 20°C is (en niet op de referentietemperatuur van 25°C), terwijl de inhoud na de reactie op 35.2°C is (en niet op de referentietemperatuur van 25°C)

Benodigde energie voor opwarmen water van 20°C naar 35.2°C:

$$Q_1 = 4.18 (35.2 - 20) 2000 = 127 \text{ kJ}$$

Benodigde energie voor opwarmen reactorwand van 20°C naar 35.2°C:

$$Q_2 = 0.9 (35.2 - 20) 150 = 2 \text{ kJ}$$

$$\text{Dus } Q_{reactie} = Q_{waterbad} + Q_{reactorwand} \quad (129 \text{ kJ} = 129 \text{ kJ})$$

Alternatief:

$$Q = [4.18 * 2000 + 0.9 * 150] (T_{eind} - 20)$$

$$\text{Dus } T_{eind} = 20 + Q / [4.18 * 2000 + 0.9 * 150]$$

Uitleg:

Uitleg waarom enthalpieverschillen voor afwijkende begin en eindtemperatuur van 25°C niet belangrijk zijn: kleine hoeveelheden, kleine temperatuurverschillen, geen significante bijdrage ten opzichte van de rest met veel meer massa en een hogere warmtecapaciteit.

(i)

Water is de enige condenseerbare component, gebruik Raoult voor de relatie tussen partiële druk en dampdruk

$$p_{H_2O} = p_{H_2O}^* (T=35.2^\circ\text{C})$$

Berekening dampdruk met Antoine:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^*(T=35.2^\circ\text{C}) = 0.056 \text{ atm}$$

Berekening aantal mmol water in de gasfase met ideale gaswet:

$$n_{\text{H}_2\text{O}(v)} = p_{\text{H}_2\text{O}}^* V / RT = 2.25 \text{ mmol}$$

Bepaal aantal mmol water in de vloeistoffase

$$n_{\text{H}_2\text{O}(l)} = n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}(v)} = 120 - 2.2 \text{ mmol} = 117.75 \text{ mmol}$$

(j)

Uit (h) weten we dat: $Q = 129.1 \text{ kJ}$

De energie om 2.25 mmol $\text{H}_2\text{O}(v)$ te verdampen bij 25°C

$$(\Delta \hat{H}_v = 44.01 \text{ kJ/mol}) = 2.25 \times 10^{-3} \times 44.01 = 0.099 \text{ kJ}$$

Dus relatieve meetfout is $(0.099 \text{ kJ} / 129.1 \text{ kJ}) \times 100\% = 0.1\%$

(k) [2 punten]

Aannames / Onnauwkeurigheden

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
- ...

Opgave 2

(a)

[Voeg stromingsdiagram in; gebruik hierbij de volgende labels bij de uitgangsstroom: y_{O_2} , y_{CO_2} , y_{CO} , y_{N_2} , en druk $y_{\text{H}_2\text{O}}$ uit als $(1 - y_{\text{O}_2} - y_{\text{CO}_2} - y_{\text{CO}} - y_{\text{N}_2})$]

(b)

6 onbekenden (\dot{n}_2 , \dot{n}_3 , y_{CO_2} , y_{CO} , y_{O_2} , y_{N_2})

-3 onafhankelijke atoombalansen (C, O, H)

-1 molecuulbalans (N_2)

-1 energiebalans

-1 additionele relatie (relatieve saturatie van water gegeven)

=====

DF = 0 (—> oplosbaar)

(c)

Drie onafhankelijke atoombalansen voor de reagerende species en 1 molecuulbalans voor de inerte specie:

$$\text{C: } \dot{n}_1 = \dot{n}_3 (y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}})$$

$$\text{H: } 4\dot{n}_1 = 2\dot{n}_3 (1 - y_{\text{O}_2} - y_{\text{CO}_2} - y_{\text{CO}} - y_{\text{N}_2})$$

$$\text{O: } 0.21 \cdot 2\dot{n}_2 = \dot{n}_3 (2y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}} + 2y_{\text{O}_2} + (1 - y_{\text{O}_2} - y_{\text{CO}_2} - y_{\text{CO}} - y_{\text{N}_2}))$$

$$\text{N}_2: 0.79 \dot{n}_2 = \dot{n}_3 y_{\text{N}_2}$$

(d)

In formulevorm: $s_r = 100\% \cdot p / p^*(T)$

In woorden: xx

(e)

Bereken de partiële druk met definitie

(1 punt)

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = s_r p^*(T=300^\circ\text{C}) = 0.0002 \cdot 85.8 \text{ atm} = 0.017 \text{ atm}$$

Bereken de fractie:

(1 punt)

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} / P = 0.017 / 1 = 0.017$$

(f)

Heat of formation, want meerdere reacties.

(g)

Energiebalans adiabatisch proces: $0 = \Delta \dot{H}$

Uitwerken in systeemvariabelen geeft

$$0 = \dot{n}_3 [y_{\text{CO}_2} \hat{H}_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}} \hat{H}_{\text{CO}} + y_{\text{O}_2} \hat{H}_{\text{O}_2} + (1 - y_{\text{O}_2} - y_{\text{CO}_2} - y_{\text{CO}} - y_{\text{N}_2}) \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{N}_2} \hat{H}_{\text{N}_2}] - \dot{n}_2 (0.21 \hat{H}_{\text{O}_2} + 0.79 \hat{H}_{\text{N}_2}) - \dot{n}_1 \hat{H}_{\text{CH}_4}$$

met in stroom 3

$$\hat{H}_{\text{CO}_2} = \Delta \hat{H}_{\text{f}}^{\circ} \text{CO}_2 + \hat{H}_{\text{CO}_2} (T=300^\circ\text{C}) - \hat{H}_{\text{CO}_2} (T=25^\circ\text{C})$$

$$\hat{H}_{\text{CO}} = \Delta \hat{H}_{\text{f}}^{\circ} \text{CO} + \hat{H}_{\text{CO}} (T=300^\circ\text{C}) - \hat{H}_{\text{CO}} (T=25^\circ\text{C})$$

$$\hat{H}_{\text{O}_2} = \Delta \hat{H}_{\text{f}}^{\circ} \text{O}_2 + \hat{H}_{\text{O}_2} (T=300^\circ\text{C}) - \hat{H}_{\text{O}_2} (T=25^\circ\text{C})$$

$$\hat{H}_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta \hat{H}_{\text{f}}^{\circ} \text{H}_2\text{O} + \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}} (T=300^\circ\text{C}) - \hat{H}_{\text{H}_2\text{O}} (T=25^\circ\text{C})$$

en in stroom 2

$$\hat{H}_{\text{O}_2} = \Delta \hat{H}_{\text{f}}^{\circ} \text{O}_2 + \hat{H}_{\text{O}_2} (T=100^\circ\text{C}) - \hat{H}_{\text{O}_2} (T=25^\circ\text{C})$$

$$\hat{H}_{\text{N}_2} = \Delta \hat{H}_{\text{f}}^{\circ} \text{N}_2 + \hat{H}_{\text{N}_2} (T=100^\circ\text{C}) - \hat{H}_{\text{N}_2} (T=25^\circ\text{C})$$

en in stroom 1

$$\hat{H}_{\text{CH}_4} = \Delta \hat{H}_{\text{f}}^{\circ} \text{CH}_4 + \hat{H}_{\text{CH}_4} (T=25^\circ\text{C}) - \hat{H}_{\text{CH}_4} (T=25^\circ\text{C})$$

Referenties:

(1 punten)

We gebruiken de heats of formation methode, dus daarom gebruiken we de verbindingen zoals ze in de natuur voorkomen bij 25 °C en 1 atm.

O₂ (g, 25 °C, 1 atm)

N₂ (g, 25 °C, 1 atm)

H₂ (g, 25 °C, 1 atm)

C (s, 25 °C, 1 atm)

(h)

Enthalpietabel

Componenten	in		uit	
	Mol/uur	kJ/mol	Mol/uur	kJ/mol
CH₄ (g)	\dot{n}_1	-74.85	0	
O₂ (g)	$0.21\dot{n}_2$	2.24	$\dot{n}_3 y_{O_2}$	8.47
N₂ (g)	$0.79\dot{n}_2$	2.19	$\dot{n}_3 y_{N_2}$	8.12
CO₂ (g)	0		$\dot{n}_3 y_{CO_2}$	-381.92
CO (g)	0		$\dot{n}_3 y_{CO}$	-102.35
H₂O (g)	0		$\dot{n}_3 (1 - y_{O_2} - y_{CO_2} - y_{CO} - y_{N_2})$	-232.27