

# Eindantwoorden PT-1 toets 2 - 28-05-2014, 8:45-10:30

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

---

- Lees elke vraag goed door voordat je 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 **60** 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.
- 

## Eindantwoorden

### Opgave 1

(a)

Ideale oplossing betekent: dat het fase evenwicht tussen vloeistof en damp beschreven kan worden met of Raoult's wet of met Henry's wet.

(b)

'normaal' = bij 1 atm

Kookpunt: Temperatuur waarbij eerste dampbellen ontstaan

Dauwpunt: Temperatuur waarbij eerste condensdruppels ontstaan

(c)

Je voert bij gelijkblijvende druk warmte toe aan de reactor en observeert bij welke temperatuur de eerste dampbellen beginnen te vormen.

(d)

Invullen Antoine's wet

n-heptaan:  $p_h^*(T=T_{bp}) = 1044.15 \text{ mm Hg}$

n-octaan:  $p_o^*(T=T_{bp}) = 475.92 \text{ mm Hg}$

Aanname:

waarde voor heptaan geldt ook buiten het opgegeven bereik in B4.

(e) [5 punten]

Wet Raoult voor n-heptaan en n-octaan kan gecombineerd worden tot  
 $P - x_h p_h^*(T) = (1-x_h) p_o^*(T)$

Numeriek aantonen "links = "rechts"

$$760 - 0.5 \cdot 1044.15 = (1-0.5) \cdot 475.92$$

$$273.92 = 273.92$$

(f)

Drie verschillen:

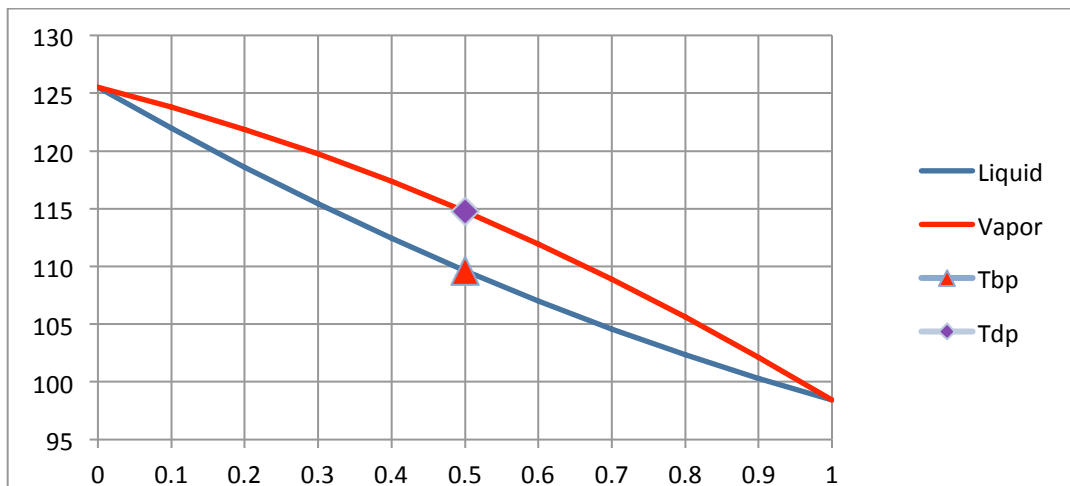
1. Dampdrukken berekenen bij  $T=T_{dp}$ .
2. Nu zit alles in de gasfase, dus  $y_h=y_o=0.5$ . (in plaats van  $x_b=x_t=0.5$ )
3. De twee Raoult vergelijkingen moet op zo'n manier worden gecombineerd dat  $x_h$  geëlimineerd wordt in plaats van  $y_h$ .

(g)

Opzoeken kookpunten pure componenten (tabel B1)

$$T_{b,\text{heptaan}} = 98.43 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{b,\text{octaan}} = 125.5 \text{ }^\circ\text{C}$$



(h)

$$DF = 2 + C - P$$

$$C = 2$$

$$P = 2$$

$$DF = 2 + 2 - 2 = 2$$

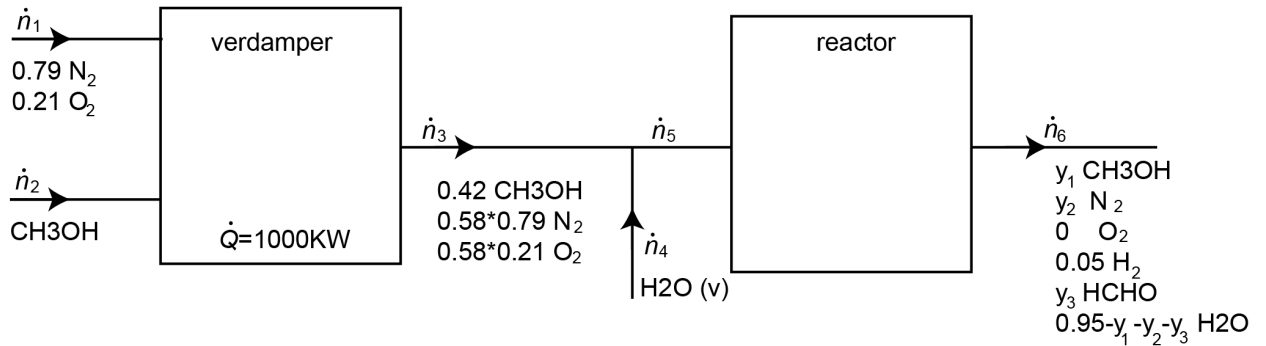
Als twee intensieve variabelen gespecificeerd zijn, hier temperatuur en druk, dan liggen de andere intensieve variabelen zoals de molfracties vast.

(i) [2 punten]

Horizontale lijn bij 112 C. Snijpunt liquid-lijn geeft samenstelling vloeistof, snijpunt vapor-lijn die van de damp;  $x \sim 0.43$ ,  $y \sim 0.62$ .

## Opgave 2

(a)



(b)

3 onbekenden ( $\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3$ )

0 reacties

2 onafhankelijke componentbalansen ( $CH_3OH$ , lucht)

1 energiebalans

DF = 0

(c)

$$CH_3OH: \quad \dot{n}_2 = 0.42\dot{n}_3$$

$$\text{Lucht:} \quad \dot{n}_1 = 0.58\dot{n}_3$$

(d)

$$\text{Algemene energiebalans: } \dot{Q} - \dot{W} = \Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p$$

Versimpelingen:

$$\dot{W} = 0 \quad \text{geen (shaft)work}$$

$\Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p \ll \Delta\dot{H}$  kinetische en potentiële energie zijn verwaarloosbaar t.o.v. enthalpieverschil, want er is een faseovergang.

$$\text{Versimpelde energiebalans: } \dot{Q} = \Delta\dot{H}$$

(e)

$$\dot{Q} = (0.42\hat{H}_{3,CH_3OH} + 0.58\hat{H}_{3,lucht}) \dot{n}_3 - \hat{H}_{2,CH_3OH}\dot{n}_2 - \hat{H}_{1,lucht}\dot{n}_1$$

(f)

Referenties: CH<sub>3</sub>OH (l, 25°C, 1 atm)

lucht (g, 25°C, 1 atm)

Uitleg keuze:

Voor lucht: makkelijk, want dank aan tabel B8 gebruikt worden.

Voor methanol: makkelijk, omdat de enthalpie aan de ingang van het subsystem dan gelijk is aan 0.

Keuze levert op dat aan de ingang:  $\hat{H}_{2,CH_3OH} = 0$ ,  $\hat{H}_{1,lucht} = 0$ .

Bepaling  $\hat{H}_{3,lucht}$  uit tabel B8 via interpolatie:

$$\hat{H}_{3,lucht}(T = 145.4) = 3.53 \text{ kJ/mol}$$

Bepaling  $\hat{H}_{3,CH_3OH}$

Hypothetisch pad voor methanol:

CH<sub>3</sub>OH (l, 25°C, 1 atm) → CH<sub>3</sub>OH (l, 64.7°C, 1 atm) → CH<sub>3</sub>OH (v, 64.7°C, 1 atm)  
→ CH<sub>3</sub>OH (v, 145.4°C, 1 atm)

1. Verwarmen naar kookpunt bij 1 atm (64.7 °C, zie tabel B1),

2. Faseovergang,

3. Verder opwarmen naar 145.4°C.

Uitdrukking specifieke enthalpie

$$\hat{H}_{3,CH_3OH} = \int_{T=25}^{T=64.7} (A + BT + CT^2 + DT^3) dT + \Delta\hat{H}_v + \int_{T=64.7}^{T=145.4} (A + BT + CT^2 + DT^3) dT$$

Opzoeken gegevens en invullen geeft

$$\hat{H}_{3,CH_3OH} = \int_{T=25}^{T=64.7} (A + BT + CT^2 + DT^3) dT + \Delta\hat{H}_v + \int_{T=64.7}^{T=145.4} (A + BT + CT^2 + DT^3) dT =$$

$$= 3.13 + 35.27 + 4.15$$

$$= 42.55 \text{ kJ/mol}$$

(g)

De energiebalans onder (e) reduceert tot  $\dot{Q} = (0.42\hat{H}_{3,CH_3OH} + 0.58\hat{H}_{3,air}) \dot{n}_3$ .

Dit geeft direct een uitdrukking voor  $\dot{n}_3 = \dot{Q} / (0.42\hat{H}_{3,CH_3OH} + 0.58\hat{H}_{3,air}) = 50.2$  mol/s.

Invullen in de materiaalbalans voor methanol en zuurstof geeft:

CH<sub>3</sub>OH:  $\dot{n}_2 = 0.42\dot{n}_3 = 21.1$  mol/s

Invullen in materiaalbalans voor O<sub>2</sub> (of air of totaal)

O<sub>2</sub>:  $\dot{n}_1 = 0.58 \times \dot{n}_3 = 29.1$  mol/s

Voor alternatieve getallen:

$\dot{n}_3 = 40$  mol/s.

$\dot{n}_2 = 0.42\dot{n}_3 = 16.8$  mol/s

$\dot{n}_1 = 0.58 \times \dot{n}_3 = 23.2$  mol/s

(h)

Single pass conversion methanol:  $(\dot{n}_2 - y_{CH_3OH} \dot{n}_6) / \dot{n}_2$

(i)

Vrijheidsgradenanalyse:

5 onbekenden ( $y_{N_2}, y_{HCHO}, y_{CH_3OH}, \dot{n}_4, \dot{n}_6$ )

-4 onafhankelijke atoombalansen (C, H, O, N)

DF = 1 (conclusie: energiebalans nodig voor DF=0)

Materiaalbalansen:

C:  $\dot{n}_2 = y_1 \dot{n}_6 + y_3 \dot{n}_6$

H:  $4\dot{n}_2 = 4 y_1 \dot{n}_6 + 2 \cdot 0.05\dot{n}_6 + 2y_3\dot{n}_6 + 2(1 - 0.05 - y_1 - y_2 - y_3)\dot{n}_6$

O:  $2 \cdot 0.21\dot{n}_1 + \dot{n}_2 = y_1\dot{n}_6 + y_3\dot{n}_6 + (1 - 0.05 - y_1 - y_2 - y_3)\dot{n}_6$

N:  $2 \cdot 0.79\dot{n}_1 = y_2\dot{n}_6$

# PT-1 toets 2 - 28-05-2014, 8:45-10:30

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

---

- Lees elke vraag goed door voordat je 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 **60** 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 (24 pt) Fasenevenwicht tussen hydrocarbons

*n*-Heptaan en *n*-octaan worden in een glazen reactor gegoten in gelijke molaire hoeveelheden tot de reactor volledig gevuld is. Daarna wordt de reactor afgesloten. De deksel kan vrij bewegen zodat de druk in de reactor gelijk blijft aan 1 atm (=760 mm Hg), ook bij opwarming. Neem aan dat het mengsel zich gedraagt als een ideale oplossing.

- Leg uit wat deze aanname betekent. **(2 pt)**
- Geef de definities van het "normale kookpunt" en het "normale dauwpunt". **(2 pt)**
- Iemand heeft op het glas geschreven  $T_{bp} = 109.62^{\circ}\text{C}$ . Leg uit welk simpel experiment je kunt doen om te verifiëren dat dit het kookpunt is voor het mengsel dat we hier beschouwen. **(2 pt)**
- Bereken de dampspanning van *n*-heptaan en *n*-octaan bij de opgegeven kookpuntstemperatuur. Leg uit welke aanname(s) je maakt. **(4 pt)**
- Gebruik Raoult's wet om numeriek aan te tonen dat de temperatuur die op het glas geschreven is inderdaad het kookpunt is van het mengsel. **(5 pt)**

--- *vervolg volgende pagina* ---

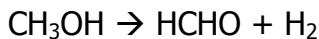
- (f) Ook staat er op het glas geschreven dat  $T_{dp} = 114.78^{\circ}\text{C}$ . Leg uit wat er verandert aan de analyse in (e) wanneer je wilt controleren of de opgegeven waarde de dauwpuntstemperatuur van het mengsel is. (N.B.: doe de berekening niet!) (2 pt)
- (g) Schets het Txy-diagram voor een mengsel van  $n$ -heptaan en  $n$ -octaan bij een druk van 1 atm; neem de opgegeven waarden van  $T_{bp}$  en  $T_{dp}$  op in je schets. Neem tevens de waarden van de kookpunten van de pure componenten op in je schets. (3 pt)

Na deze berekeningen warmen we de reactorinhoud tot een temperatuur van  $112^{\circ}\text{C}$ , terwijl de druk gelijk blijft.

- (h) Leg aan de hand van de Gibbs fase regel uit dat de molfracties in vloeistof en dampfase dan vastliggen. Gebruik het woord "intensieve variabelen" in je antwoord. (2 pt)
- (i) Neem de schets uit (g) over op je antwoordblad en leg uit hoe je met dit Txy diagram de molfracties van  $n$ -heptaan in de vloeistof en dampfase kunt bepalen. Geef deze fracties aan in het Txy-diagram. (Let op: doe geen berekening!) (2 pt)

## Vraag 2 (36 pt) Productie van formaldehyde

Formaldehyde is een veelvuldig gebruikte basischemicalie die industrieel geproduceerd wordt door methanol selectief te dehydrogeneren via de volgende reactie:



Dit is een endotherme reactie waar warmte voor nodig is. Deze warmte wordt verkregen door zuurstof toe te voeren aan de reactor, en een deel van de geproduceerde  $\text{H}_2$  selectief te verbranden. Alle zuurstof wordt daarbij opgebruikt. Voor beide reacties wordt een katalysator gebruikt.

Het volledige proces ziet er als volgt uit:

De methanoldamp die nodig is voor de reactie wordt allereerst geproduceerd. Dit gebeurt in een verdamper bij 1 atm, die gevoed wordt met een stroom lucht (moldebiet  $\dot{n}_1$ ) van  $25^{\circ}\text{C}$ , en een stroom vloeibaar methanol (moldebiet  $\dot{n}_2$ ) van  $25^{\circ}\text{C}$ . Aan deze unit wordt 1000 kW warmte toegevoerd. Het methanol-lucht mengsel (moldebiet  $\dot{n}_3$ ) verlaat de verdamper met een temperatuur van  $145.4^{\circ}\text{C}$  en bevat 42 mol% methanol.

Om te voorkomen dat de katalysator deactiveert mag de temperatuur in de reactor niet hoger worden dan  $600^{\circ}\text{C}$ . Daartoe wordt een stroom (moldebiet  $\dot{n}_4$ ) van verzadigd stoom van  $145.4^{\circ}\text{C}$  aan de methanol-lucht stroom toegevoegd, waarna de gecombineerde stroom (moldebiet  $\dot{n}_5$ ) de reactor in gaat. De productstroom verlaat de reactor met een moldebiet  $\dot{n}_6$  en bevat 5 mol%  $\text{H}_2$ . Lucht bevat 21% zuurstof.

--- *vervolg volgende pagina* ---

(a) Teken en label het stromingsdiagram voor het volledige proces. (9 pt)

**Beschouw het subsysteem van verdamper:**

- (b) Voer een vrijheidsgradenanalyse uit. (3 pt)  
(c) Schrijf alle onafhankelijk materiaalbalansen op. (2 pt)  
(d) Geef de algemene vorm van de energiebalans. Leg daarna uit welke termen weggelaten/verwaarloosd kunnen worden en geef de versimpelde algemene energiebalans. (2 pt)  
(e) Druk de energiebalans uit in de variabelen voor dit subsysteem. (1 pt)  
(f) Bereken de specifieke enthalpieën voor methanol en lucht. Neem onderstaande enthalpietabel over op je antwoordblad en vul de berekende waarden voor de specifieke enthalpieën in. Specificeer ook welke referentieconditie(s) je gebruikt hebt en leg uit waarom je voor deze referentie(s) gekozen hebt. Geef tevens voor methanol het hypothetische pad dat je gevolgd hebt voor de berekening van de specifieke enthalpieën. (10 pt)

Referenties: ...

	in		uit	
Componenten				
CH <sub>3</sub> OH	$\dot{n}_2$	$\hat{H}_{2,CH_3OH}$	$0.42\dot{n}_3$	$\hat{H}_{3,CH_3OH}$
lucht	$\dot{n}_1$	$\hat{H}_{1,lucht}$	$0.58\dot{n}_3$	$\hat{H}_{3,lucht}$

Als je niet uit (f) kwam of je bent onzeker over je antwoorden, gebruik dan de volgende fictieve waarden in het vervolg van de opgave:

$$\hat{H}_{2,CH_3OH} = 0 \frac{kJ}{mol}, \hat{H}_{1,lucht} = 0 \frac{kJ}{mol}, \hat{H}_{3,CH_3OH} = 54 \frac{kJ}{mol}, \hat{H}_{3,lucht} = 4 \frac{kJ}{mol}$$

(g) Bereken de moldebieten  $\dot{n}_1$ ,  $\dot{n}_2$  en  $\dot{n}_3$ . (3 pt)

**Beschouw nu het hele proces**

- (h) Geef een formule in termen van molstromen en een of meerdere fractie(s) voor de "single pass conversion" voor methanol. (2 pt)  
(i) Voer een vrijheidsgradenanalyse uit en laat zien dat je (ook) een energiebalans nodig hebt als je de "single pass conversion" wilt berekenen. Geef tevens alle benodigde materiaalbalansen, maar laat de energiebalans achterwegen (je hebt immers nog niet geleerd hoe je die opstelt voor een reagerend systeem). (4 pt)

**-- einde toets 2 --**



## Tabellen bij toets 2

Table B.1 Selected Physical Property Data<sup>a</sup>

Compound	Formula	Mol. Wt.	SG (20°/4°)	$T_m$ (°C) <sup>b</sup>	$\Delta\hat{H}_m(T_m)^{c,j}$ kJ/mol	$T_b$ (°C) <sup>d</sup>	$\Delta\hat{H}_v(T_b)^{e,j}$ kJ/mol	$T_c$ (K) <sup>f</sup>	$P_c$ (atm) <sup>g</sup>	$(\Delta\hat{H}_f^\circ)^{h,j}$ kJ/mol	$(\Delta\hat{H}_c^\circ)^{i,j}$ kJ/mol
<i>n</i> -Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.20	0.684	-90.59	14.03	98.43	31.69	540.2	27.0	-224.4(l) -187.8(g)	-4816.9(l) -4853.5(g)
<i>n</i> -Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.22	0.703	-57.0	—	125.5	—	568.8	24.5	-249.9(l) -208.4(g)	-5470.7(l) -5512.2(g)
Methyl alcohol (Methanol)	CH <sub>3</sub> OH	32.04	0.792	-97.9	3.167	64.7	35.27	513.20	78.50	-238.6(l) -201.2(g)	726.6(l) -764.0(g)

Table B.4 Antoine Equation Constants<sup>a</sup>

$$\log_{10} p^* = A - \frac{B}{T + C} \quad p^* \text{ in mm Hg, } T \text{ in } ^\circ\text{C}$$

Example: The vapor pressure of acetaldehyde at 25°C is determined as follows:

$$\begin{aligned} \log_{10} p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^*(25^\circ\text{C}) &= 8.00552 - \frac{1600.017}{25 + 291.809} = 2.9551 \\ &\Rightarrow p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^*(25^\circ\text{C}) = 10^{2.9551} = 902 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

Compound	Formula	Range (°C)	A	B	C
<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	25.9 to 99.3	6.90253	1267.828	216.823
<i>n</i> -Octane	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	52.9 to 126.6	6.91874	1351.756	209.100

--- vervolg tabellen op volgende pagina ---

**Table B.2** Heat Capacities<sup>a</sup>

Form 1:  $C_p$  [kJ/(mol·°C)] or [kJ/(mol·K)] =  $a + bT + cT^2 + dT^3$   
 Form 2:  $C_p$  [kJ/(mol·°C)] or [kJ/(mol·K)] =  $a + bT + cT^{-2}$

*Example:*  $(C_p)_{\text{acetone(g)}} = 0.07196 + (20.10 \times 10^{-5})T - (12.78 \times 10^{-8})T^2 + (34.76 \times 10^{-12})T^3$ , where  $T$  is in °C.

*Note:* The formulas for gases are strictly applicable at pressures low enough for the ideal gas equation of state to apply.

Compound	Formula	Mol. Wt.	State	Form	Temp.		$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	$c \times 10^8$	$d \times 10^{12}$	Range (Units of $T$ )
					Unit	°C					
Methyl alcohol (Methanol)	CH <sub>3</sub> OH	32.04	l	1	°C	75.86	16.83				0-65
					°C	42.93	8.301	-1.87		-8.03	0-700

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

$T$	$\hat{H}$ (kJ/mol)						
	Air	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 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

Reference state: Gas,  $P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$ ,  $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$

--- einde tabellen ---