

Eksamen Prosessteknikk 8.desember 2004 – løsningsforslag

Oppgave 1

1 dag = 24 timer (godtar også beregninger basert på 8 timer eller 12 timer uten trekk).

$$1300 \text{ tonn/dag} = \frac{1300 \times 10^3}{24} = 54166.67 \text{ kg/time}$$

$$\text{Molvekt NH}_3 = 17 \Rightarrow \frac{54166.67}{17} = 3186.27 \text{ kmol/time}$$

$$\text{Antall mol N}_2 \text{ forbrukt} = \frac{3186.27}{2} = 1593.14 \text{ kmol/time}$$

$$\text{Forholdet N}_2\text{:Ar i luft} = 78 : 1; \text{ dermed blir antall mol Ar gjenvunnet} : \frac{1593.14}{78} = 20.42 \text{ kmol/time}$$

a) Ideell gass $pV = nRT$

$$\Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$\text{innsatt: } V = \frac{20.42 \times 10^3 \times 8.314 \times 298}{200 \times 10^5} = 2.53 \text{ m}^3 = 2530 \text{ liter}$$

$$\text{Antall sylindere} = \frac{2530}{50} = 50.6$$

Dvs 50 sylindere pr døgn.

b) reell gass, van der Waals.

Strategi: Finne molart V_m ved å løse tilstandsligninga, deretter finne V og antall sylindere. Siden vi bare har dum kalkulator er det enklest å løse dette ved prøving og feiling (trial and error), setter inn estimater for V_m , beregner p , finner V_m som gir $p = 200 \text{ bar} = 2 \times 10^7 \text{ Pa}$. Tar utgangspunkt i ideell gass, $V_m = RT/P = (8.314 \times 298)/2 \times 10^7 = 1.24 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, og setter inn i v.d.W, beregner p , justerer gjetningen inntil $p = 2 \times 10^7$.

Iterasjon	V_m (estimat) (m^3)	P (beregnet) Pa	Kommentar
1	1.24×10^{-4}	1.81×10^7	Estmat = ideell gass, P ca 10% for lavt
2	1.12×10^{-4}	2.01×10^7	Dette er egentlig bra nok, men siden vi ligger ca. 0.5% for høyt, justerer vi estimatet tilsvarende og regner gjennom en gang til
3	1.126×10^{-4}	2.00×10^7	M.a.o. $V_m = 1.126 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

$$\text{Gassvolumet blir } V = n \cdot V_m = 20.42 \cdot 10^3 \cdot 1.126 \cdot 10^{-4} = 2.30 \text{ m}^3 = 2300 \text{ liter}$$

Dvs. $2300/50 = 46$ sylindere pr. døgn.

Forskjellen mellom ideell og reell gas utgjør altså ca. 8%.

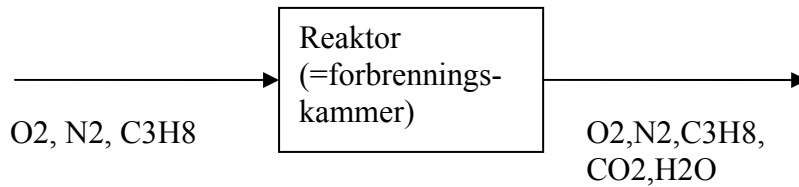
Oppgave 2.

a) SI gir oss

$$\Delta_r H^0(298) = 3(-394) + 4(-242) - (-104) - 5 \cdot 0 = -2046 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^0(298) = 3(-394) + 4(-229) - (-24) - 5 \cdot 0 = -2074 \text{ kJ/mol}$$

b)



Reaksjonen er: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (1)

$$v_{\text{C}_3\text{H}_8} = -1, v_{\text{CO}_2} = 3, v_{\text{O}_2} = -5, v_{\text{H}_2\text{O}} = 4, v_{\text{N}_2} = 0$$

Dermed

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = n_{\text{C}_3\text{H}_8,0} + v_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot \xi = n_{\text{C}_3\text{H}_8,0} - \xi$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2,0} - 5\xi$$

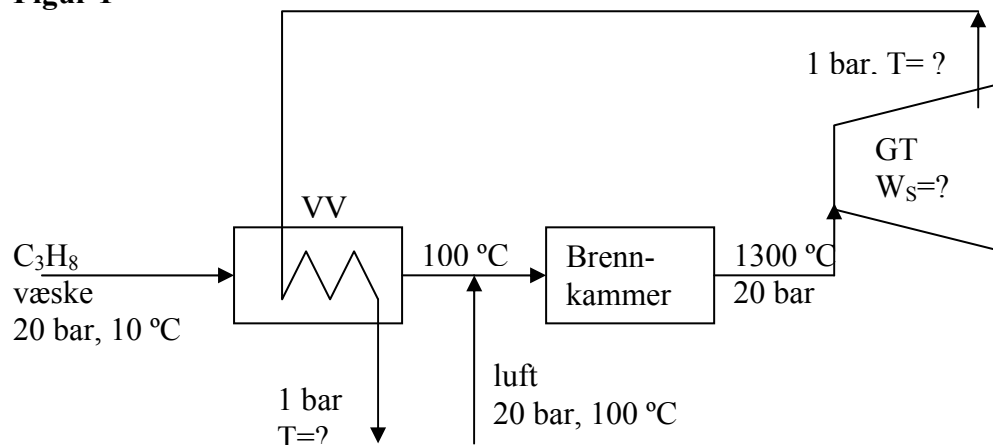
$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2,0}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 3\xi$$

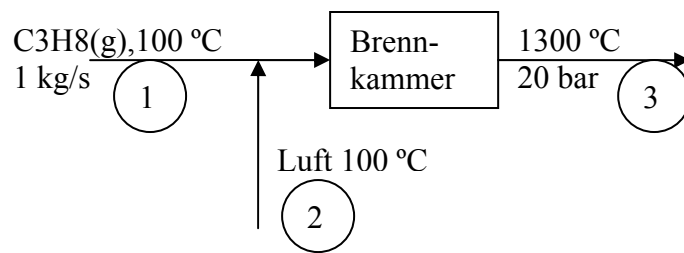
$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 4\xi$$

c) Forbrenningen skjer slik,

Figur 1



men her kan vi forenkle dette, vi ser bare på brennkammeret (alle strømmer er pr. sekund.)



Massebalansen er lett å regne ut (fullstendig forbrenning, all propan forbrennes). Antar ideell gass, energiberegningen blir uavhengig av trykket.

Energibalansen blir

$$\Delta H = H_3 - (H_1 + H_2) = 0$$

(Her kan vi også bruke andre ruter, for eksempel delprosessmetoden, bør gi samme resultat!)

Data (fra SI)

	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^0$ (kJ/mol)	c_p^0 (J/K,mol)	$\Delta_{\text{vap}} H$ (kJ/mol)
C3H8	-104	-24	74	19
O2	0	0	29	-
N2	0	0	29	-
CO2	-394	-394	37	-
H2O	-242	-229	34	-

Basis: 1 mol C3H8, x mol O2

$$H_j = \sum_i n_i [\Delta_f H^0(298) + c_p (T-298)] \quad (\text{Generell ligning, referanse} = 298 \text{ K})$$

$$H_1 = 1 \times (-104) \times 1000 + 74 \times (373-298) = -98.45 \text{ kJ (propan gass ved 373 K)}$$

$$H_2: \text{Luft, } x \text{ mol O}_2 + \frac{79}{21} x \text{ mol N}_2, c_p = 29$$

$$H_2 = \left(x + \frac{79}{21} x \right) \times 29 \times (373-298) = 10.36 \cdot x \text{ kJ}$$

H_3 : Fra molbalanse, $\xi = 1$

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = n_{\text{C}_3\text{H}_8,0} + \nu_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot \xi = n_{\text{C}_3\text{H}_8,0} - \xi = 1 - 1 = 0$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2,0} - 5\xi = x - 5\xi = x - 5$$

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2,0} = \frac{79}{21} x = 3.762x$$

$$n_{\text{CO}_2} = 3\xi = 3$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 4\xi = 4$$

$$\begin{aligned}
H_3 &= 3 \cdot (-394) \cdot 1000 + 3 \cdot 37 \cdot (1573 - 298) && (\text{CO}_2) \\
&+ 4 \cdot (-242) \cdot 1000 + 4 \cdot 34 \cdot (1573 - 298) && (\text{H}_2\text{O}) \\
&+ (x-5) \cdot (0) \cdot 1000 + (x-5) \cdot 29 \cdot (1573 - 298) && (\text{O}_2) \\
&+ \frac{79}{21} \cdot x \cdot 29 \cdot (1573 - 298) && (\text{N}_2)
\end{aligned}$$

Dermed

$$H_3 = 176.07x - 2020.0 \quad (\text{kJ})$$

$$\text{Molbalansen blir } \Delta H = H_3 - (H_1 + H_2) = 0$$

$$176.07x - 2020.0 = 10.36x - 98.45$$

$$x = 11.60 \text{ (mol)} \quad (= n_{\text{O}_2})$$

$$\text{Som gir: } n_{\text{N}_2} = 11.60 \cdot 79/21 = 43.62 \text{ mol}$$

$$\text{Luftmengde: } n_{\text{luft}} = n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} = 55.22 \text{ mol}$$

$$\text{(Alt over er pr 1 mol propan) 1 kg propan: } 1000/44 = 22.73 \text{ mol}$$

$$\text{Luftmengde} = 22.73 \cdot 55.22 = 1255.2 \text{ mol}$$

(MW, luft = 28.84, gir massestrøm luft $1255.2 \cdot 28.84 = 36.2 \text{ kg/s}$. Mesteparten som strømmer gjennom systemet er altså luft!)

Luftoverskuddet? (Basis; 1 mol C₃H₈)

Støkiometrisk mengde luft = 5 mol O₂

Det fødes altså $11.6/5 = 2.3$ x nødvendig luftmengde, overskuddet er 6.6 mol/s, eller 132% overskudd..

c) Gass-sammensetningen ut av reaktoren:

Komponent	Mengde	Molbrøk
CO ₂	3	0.0524
O ₂	11.60-5=6.6	0.1153
N ₂	43.62	0.7623
H ₂ O	4	0.070
Total	57.22	1.00

$$c_p(\text{gass ut}) = \sum_i x_i \cdot c_{p,i}$$

$$= 0.0524 \cdot 37 + 0.1353 \cdot 29 + 0.7623 \cdot 29 + 0.070 \cdot 34$$

$$= 29.76$$

Mengde gass ut: Tabellen over er beregnet med 1 mol C₃H₈ som basis, 1 kg C₃H₈ er 22.73 mol, altså er gassmengden ut $57.22 \cdot 22.73 = 1300 \text{ mol/s}$.

Turbin (antar adiabatisk, isentropisk):

$$T_2' = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{C_p}}$$

$$T_2' = (1300+273) \left(\frac{1}{20} \right)^{\frac{8.314}{29.76}} = 681.2 \text{ K (408 } ^\circ\text{C)}$$

Ideelt arbeid:

$$W_s' = n \times C_p \times \Delta T$$

$$W_s' = 1300 \times 29.76 \times (1300 - 408) = 34510 \text{ kJ}$$

Reellt arbeid

$$W_s = W_s' \times \eta = 34510 \times 0.80 = 27608 \text{ kJ}$$

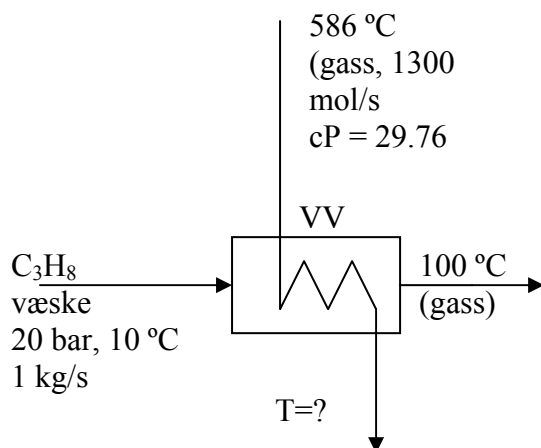
Vi har at $W_s = n \times C_p \times \Delta T$, dette gir

$$T_2 = T_1 - \frac{W_s}{n \times C_p} = (1300+273) - \frac{27608 \times 10^3}{1300 \times 29.76} = 859.4 \text{ K (586 } ^\circ\text{C)}$$

Vi ser at det er en betydelig høyere temperatur ut sammenlignet med en ideell turbin.

Energiproduksjonen blir $27608 \text{ kJ/s} = 27.6 \text{ MW}$.

d) Varmeveksling



Det er ikke angitt hva slags varmeveksler, så vi antar motstrøm.

Energibalansene:

Kald side: Propan skal fordampes og varmes fra 10 til 100 °C (2 delprosesser, fordamping ved 10 °C og oppvarming av gass fra 10 til 100):

Pr kg propan: $Q_c = \Delta_{\text{vap}}H + c_p \times \Delta T$

SI: $\Delta_{\text{vap}}H = 19 \text{ kJ/mol} = 19 \times 1000/44 = 431.8 \text{ kJ/kg}$ (Vi antar denne er uavhengig av temperatur, den er oppgitt ved 25 °C, og vil være temmelig lik ved 10 °C)

$$c_p = 74 \text{ J/mol,K} = 74 \times 1000/44 = 1682 \text{ J/kg,K} = 1.682 \text{ kJ/kg,K}$$

Dermed (basis 1 kg propan/s)

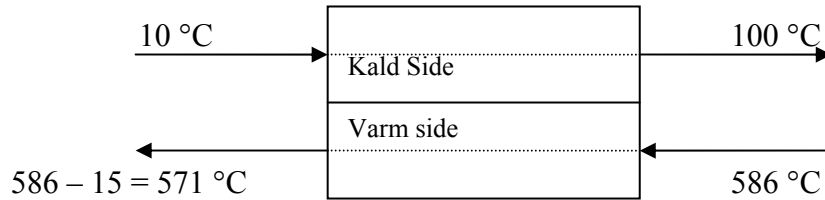
$$Q_c = 431.8 + 1.682(100-90) = 583.2 \text{ kJ}$$

Energibalansen gir at $Q_H = Q_c = 583.2 \text{ kJ}$

Varm side: $Q_H = H_{ut} - H_{inn} = n \cdot c_p \cdot \Delta T$

$$\text{Det gir } \Delta T = \frac{Q}{n \cdot c_p} = \frac{583.2 \text{ kJ} \times 10^3}{1300 \times 29.76} = 15 \text{ K}$$

Motstrøms VV:



Dette gir

$$\Delta T_1 = 586 - 100 = 486 \text{ K}$$

$$\Delta T_2 = 571 - 10 = 561 \text{ K}$$

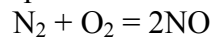
$$\Delta T_{lm} = \frac{486 - 561}{\ln \frac{486}{561}} = 523 \text{ K}$$

Design-ligninga for varmeveksleren: $Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{lm}$

$$\text{Som gir } A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{lm}} = \frac{583.2 \times 10^3}{500 \times 523} = 2.2 \text{ m}^2$$

e) En viktig bireaksjon i slike systemer er dannelse av NO_x, her representert ved NO (NO_x er NO og NO₂, vi forenkler litt og ser bare på NO).

Vi ser altså på likevekten mellom N₂ og O₂ ved 1300 °C (1573K):



Ved likevekt: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}} \times \frac{P_0^2}{P_0^2}$

Beregner $\Delta_r G^\circ(1573)$, antar ideell gass og konstant Cp

$$\Delta_r c_p = 2 \times 30 - 29 - 29 = 2 \text{ J/K, mol}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \times 90 - 0 - 0 = 180 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = 2 \times 87 - 0 - 0 = 174 \text{ kJ/mol}$$

Fra definisjonen av Gibbs energi

$$\Delta_r S_{298}^0 = \frac{(180 - 174)1000}{298} = 20.1 \text{ J/K, mol}$$

Ved 1573 K:

$$\Delta_r H_{1573}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r c_p \cdot \Delta T = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r c_p \cdot (1573 - 298)$$

$$\Delta_r H_{1573}^0 = 180 + 2 \times \frac{(1573 - 298)}{1000} = 182.55 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S_{1573}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r c_p \times \ln \frac{1573}{298}$$

$$\Delta_r S_{1573}^0 = 20.1 + 2 \times \ln \frac{1573}{298} = 23.43 \text{ J/K, mol}$$

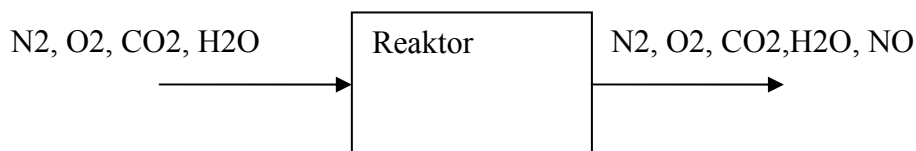
Dermed:

$$\Delta_r G_{1573}^0 = \Delta_r H_{1573}^0 - T \Delta_r S_{1573}^0$$

$$\Delta_r G_{1573}^0 = 182.55 - 1573 \times \frac{23.43}{1000} = 145.7 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{1573} = e^{-\frac{\Delta_r G_{1573}^0}{RT}} = e^{-\frac{145.7 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 1573}} = 1.45 \cdot 10^{-5}$$

Molbalanse: Vi definerer en ”ny” reaktor, hvor innløpet er gassen ut fra forbrenningskammeret (med CO₂ og H₂O) ved 1300 °C, og her ser vi nå bare på N₂ + O₂ = 2NO



Innfører reaksjonsomfanget ξ

$$n_{N_2} = n_{N_2,0} - \xi$$

$$n_{O_2} = n_{O_2,0} - \xi$$

$$n_{NO} = 0 + 2\xi = 2\xi$$

Vedlikevekt:

$$K = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2} \times p_{O_2}} = \frac{\frac{n_{NO}^2}{n_{tot}^2}}{\frac{n_{N_2}}{n_{tot}} \cdot \frac{n_{O_2}}{n_{tot}}} \times \frac{p_0^2}{p_0^2} = \frac{n_{NO}^2}{n_{N_2} \cdot n_{O_2}}$$

Innsatt fra molbalansen:

$$K = \frac{(2\xi)^2}{(n_{N_2,0} - \xi)(n_{O_2,0} - \xi)} \quad (= 1.45 \cdot 10^{-5})$$

Vi har beregnet sammensetningen av gassen ut fra brennkammeret, med basis 1 mol C₃H₈ inn har vi (subskript "0" betyr her innløpet til vår tenkte reaktor hvor bireaksjonen skjer):

$$n_{N_2,0} = 43.62$$

$$n_{O_2,0} = 6.6$$

Dette blir ganske grisete ligninger, så vi forenkler: Vi ser at K er liten, vi antar derfor at ξ er liten, i hvert fall $\ll 6.6$:

Setter derfor

$$n_{N_2} = n_{N_2,0} = 43.62$$

$$n_{O_2} = n_{O_2,0} = 6.6$$

Dermed:

$$K = \frac{4\xi^2}{(n_{N_2,0} - \xi)(n_{O_2,0} - \xi)} = \frac{4\xi^2}{(n_{N_2,0})(n_{O_2,0})} = \frac{4\xi^2}{(43.62)(6.6)} = 1.45 \times 10^{-5}$$

som gir

$$\xi = \sqrt{1.45 \times 10^{-5} \cdot (43.62)(6.6)} \cdot \frac{1}{4}$$

$$\xi = 0.0323$$

Vi ser umiddelbart at antagelsen vi gjorde om at ξ kan neglisjeres i nevneren er riktig!

Vi kan dermed beregne $n_{NO} = 2 \xi = 0.065$ mol

"Konsentrasjonen" av NO blir

$$C_{NO} = \frac{n_{NO}}{n_{tot}} = 52.22 = 0.0011 = 1100 \text{ ppm (volum) (ppm = parts per million)}$$

For forurensninger i lave konsentrasjoner er dette den vanlige måten å angi konsentrasjonen på.

Verdien er høyere enn de faktiske verdier, noe som viser at reaksjonen ikke går helt til likevekt.

g) Grenseverdien for NO_x i avgass fra kraftverk og lignende er typisk 5 ppm, her må det altså gjøres noe for å redusere NO_x. Forslag.

- Øke luftoverskuddet – slik at temperaturen i gassen ut blir lavere. (Effekten av temperaturen er mye større enn effekten av litt mer N₂ og O₂.) Det gir imidlertid mindre effektutbytte i turbinen
- Rense avgassen, for eksempel ved selektiv (katalytisk) reduksjon av NO_x (med NH₃ som reduksjonsmiddel).

Her har vi bare regnet på NO, NO_x er både NO og NO₂, så bildet er i virkeligheten mye mer komplisert!