



Tentin pvm: 24.5.2011

KE-100.3700 POLYMEROINTITEKNIikka (6 op)

1. a) Teollisen emulsiopolymeroinnin periaate?
b) Mistä johtuu jatkuvatoimisen emulsiopolymeroinnin taipumus oskillointiin ja kuinka se voidaan saada hallintaan?

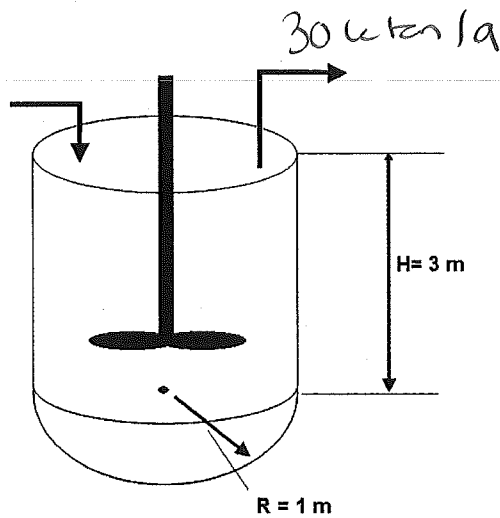
2. Polykondensaatiolla voidaan valmistaa esimekiksi polyestereitä. Mainitse tärkeimmät tämän tyyppisten polymerointien piirteet ja vaikeudet teollisten prosessien kannalta. Kuinka näitä vaikeuksia on voitu ratkaista teollisissa prosesseissa?
Muutokset...

3. a) Kuinka seinämän sisäpinnan lämmösiirtokerroin voidaan määrittää reaktiokalorimetrialla?
b) Miksi polymerointireaktorin seinämän sisäpinnan lämmösiirtokerroin on tärkeää tuntea? Mitkä seikat siihen vaikuttavat?

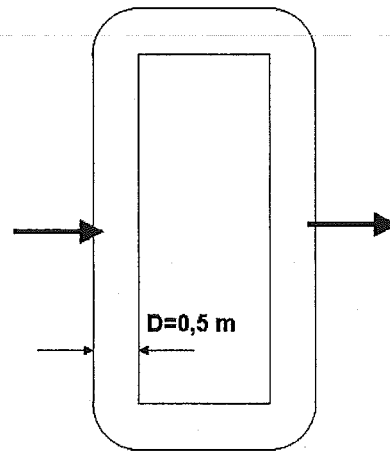
4. Propeenin polymerointitekniikat?

KE-100.3700 Polymerointitekniikka:

Eteeniä polymeroidaan 90 °C n-heptaanissa homogeenisellä metalloseenikatalyytillä stationääritilassa. Reaktio tapahtuu kuvan 1 mukaisessa CSTR-reaktorissa ja muodostuva HDPE ($-\Delta H_R = 101,5 \text{ kJ/mol}$) muodostaa polymeroituessaan dispersion. Reaktorin tuotto on 30 kton/a. Reaktorin seinämän lämmönsiirtokerroin on $1500 \text{ W/(m}^2\text{K)}$. Missä lämpötilassa reaktorin seinämä tulee pitää, jos polymerointi tehdään kuvan 2 mukaisessa tilavuudeltaan yhtä suuressa loop-reaktorissa? Molemmista reaktoreista tuotevirran mukana poistuu 1 MW:n lämpövirta.



Kuva 1. CSTR-reaktori.

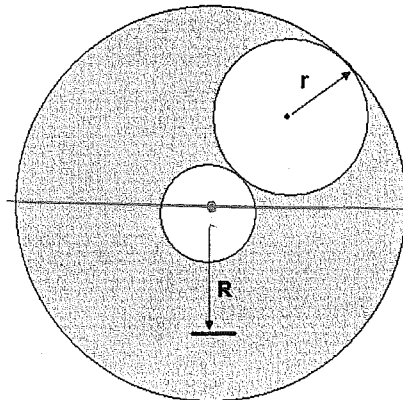


Kuva 2. Loop-reaktori.

Loop-reaktorin tilavuuden ja pinta-alan määrittämisessä voit käyttää tarvittaessa apuna seuraavia toruksen yhtälöitä:

$$A = 4\pi Rr$$

$$V = 2\pi^2 Rr^2$$



Kaavakokoelma

$$n = \frac{m}{M} \quad c = \frac{n}{V} \quad \rho = \frac{m}{V} \quad V_m = \frac{n}{V} \quad pV = nRT \quad k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\bar{M}_n = M_0 \times \bar{X}_n \quad p = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad R_p = -\frac{d[M]}{dt}$$

Askelpolymerointi:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0}{[M]} \quad \bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad r = \frac{N_{A,0}}{N_{B,0}}, r < 1 \quad r = \frac{N_A}{N_B + 2N_{B'}} \quad p_c = \frac{2}{f_{avg}} \quad f_{avg} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

Ketjupolymerointi:

$$R_i = -\frac{d[I]}{dt} = k_i [M] \times [R \cdot] = 2f \times k_d [I] \quad R_i = 2k_t [M \cdot]^2 \quad [I] = [I]_0 e^{-k_d t}$$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \times [M \cdot] \quad [M \cdot] = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \quad \tau = \frac{[M \cdot]}{R_i}$$

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_i} \quad \bar{X}_n = 2\nu \text{ (kombinaatio)} \quad \bar{X}_n = \nu \text{ (toisiintuminen)}$$

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_i + R_{ts} + R_{tr,M} + R_{tr,S}} \quad \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_i}{2R_p} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

$$X_M = 1 - \exp\left(-2 \frac{K_0}{k_d} \left(1 - \exp\left(\frac{-k_d t}{2}\right)\right)\right) \quad K_0 = k_p \sqrt{\frac{fk_d [I]_0}{k_t}}$$

ATRP:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p K [M] [I] [Cu^+]}{[Cu^{2+}]} \quad \bar{X}_n = \frac{p[M]_0}{[I]_0} \quad \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{X}_n}$$

Emulsiopolymerointi:

$$R_p = k_p [M] [P \cdot] \quad [P \cdot] = \frac{10^3 N^{\bar{n}}}{N_A} \quad r_p = k_p [M] \quad r_i = \frac{R_i}{N} \quad \bar{X}_n = \frac{r_p}{r_i}$$

Ionipolymerointi:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^-] \times [M] \quad \bar{X}_n = \frac{[M]}{[I]} \quad \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{X}_n}$$

Kopolymerointi:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$\text{Finemann\&Ross: } \frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = \frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \times r_1 + r_2$$

Vakiot:

$$R = 8,3145 \text{ J/(K mol)} \quad N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad g = 9,80665 \text{ m/s}^2$$

0°C = 273,15 K

1 bar = 10⁵ Pa

Moolimassat (g/mol):

| | | | | | | | |
|----|--------|----|--------|----|--------|----|--------|
| H | 1,008 | C | 12,011 | N | 14,007 | O | 15,999 |
| Al | 26,982 | Cl | 35,453 | Ti | 47,867 | Zr | 91,224 |
