

## KE-40.2500      Prosessien perusteet

Tentissä saa käyttää materiaalina vain fysikaalisen kemian taulukoita kirjaa sekä kemian laitetekniikan taulukoita ja piirroksia kirjaa.

TENTTI 10.3.2008 8-13.

1. Selitä lyhyesti termodynamiikan 1. ja 2. pääsääntö.
2. Standarditilat? Mikä on alkuaineen  $\Delta_f G^\circ$  arvo standarditilassa?
3. Butaania dehydrataan buteeniksi kiinteäkerrosreaktorissa. Butaanin ”kerran läpi” konversio reaktorissa on 5% ja selektiivisyys buteeniksi 50%. Reaktorin jälkeen reagoimaton butaani kierrätetään ja tuotteet erotetaan kolmeen virtaan, joista yksi sisältää puhdasta buteenia, toinen pelkkää hiiltä ja kolmas 5 mol-% metaania, 15 mol-% etaania, 10 mol-% eteeniä ja 70 mol-% vetyä. Laske prosessissa syntyvien tuotteiden määrät sekä kierrätetyn butaanin määrä, kun butaanin tuoresyöttö on 1 mol/s.
4. Totta vai tarua? Perustele vastauksesi lyhyesti.
  - a) Kaasufaasissa tapahtuvassa reaktiossa, jossa stoikiometrian mukaan molekyylimäärä pienenee, paineen nostaminen parantaa tasapainokonversiota.
  - b) Lähtöaineiden konsentraatiot vaikuttavat reaktioseoksen tasapainopitoisuuksiin.
  - c) Nestefaasissa tapahtuvassa reaktiossa, jossa stoikiometrian mukaan molekyylimäärä pienenee ja jonka reaktioseosta voidaan pitää ideaalisena seoksena, liuottimen lisääminen pienentää tasapainovakion arvoa.
  - d) Endotermisen reaktion tasapainokonversio paranee lämpötilan noustessa.
  - e) Endotermisen reaktion tasapainovakio pienenee paineen kasvaessa.
  - f) Lähtöaineiden konsentraatiot vaikuttavat reaktion tasapainovakion arvoon.

5. Rikkitrioksidia valmistetaan adiabattisessa putkireaktorissa seuraavan reaktioyhtälön mukaan :
- $$SO_2 + 0.5 O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

Reaktio tapahtuu kaasufaasissa ja paine reaktorissa on 1,3 bar. Syöttö sisältää 11 mol-%  $SO_2$ , 10 mol-%  $O_2$  ja loput tyypeä. Katalyytin määrä reaktorissa on riittävän suuri, jotta reaktio saavuttaa tasapainon. Keskimääräiset lämpökapasiteetit ovat:

$$\begin{aligned} C_p(SO_2) &= 50,2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ C_p(SO_3) &= 73,3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ C_p(O_2) &= 32,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ C_p(N_2) &= 31,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Reaktion tasapainovakion lämpötilariippuvuus (Kelvin) on:

$$\ln(K)=11595/T - 11,0$$

Laske vaadittava syötön lämpötila, kun haluttu konversio rikkidioksidin suhteen on 73%. Tehtävään liittyvä HSC-tuloste on liitteenä.

## Liite 1. HSC-tulostus

$\text{SO}_2(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$				
T	deltaH	deltaS	deltaG	K
°C	kJ	J	kJ	
25	-98.952	-94.021	-70.919	2.67E+12
50	-99.036	-94.293	-68.565	1.21E+11
75	-99.105	-94.499	-66.205	8.59E+09
100	-99.160	-94.651	-63.841	8.66E+08
125	-99.200	-94.756	-61.473	1.16E+08
150	-99.228	-94.823	-59.103	1.98E+07
175	-99.242	-94.857	-56.732	4.10E+06
200	-99.245	-94.864	-54.361	1.00E+06
225	-99.237	-94.847	-51.989	2.83E+05
250	-99.219	-94.811	-49.618	9.01E+04
275	-99.191	-94.759	-47.249	31830.000
300	-99.154	-94.693	-44.881	12320.000
325	-99.109	-94.617	-42.514	5164.000
350	-99.058	-94.532	-40.150	2322.000
375	-99.000	-94.441	-37.788	1111.000
400	-98.936	-94.345	-35.428	561.500
425	-98.868	-94.245	-33.070	298.200
450	-98.795	-94.143	-30.716	165.500
475	-98.718	-94.038	-28.363	95.600
500	-98.637	-93.931	-26.014	57.230
525	-98.552	-93.823	-23.667	35.400
550	-98.464	-93.715	-21.322	22.550
575	-98.373	-93.606	-18.981	14.760
600	-98.279	-93.497	-16.642	9.901
625	-98.183	-93.389	-14.306	6.793
650	-98.085	-93.281	-11.973	4.759
675	-97.985	-93.174	-9.642	3.398
700	-97.883	-93.068	-7.314	2.470
725	-97.779	-92.963	-4.989	1.824
750	-97.675	-92.859	-2.666	1.368
775	-97.568	-92.756	-0.346	1.040
800	-97.461	-92.655	1.972	0.802
825	-97.353	-92.555	4.287	0.625
850	-97.243	-92.457	6.600	0.493
875	-97.133	-92.360	8.910	0.393
900	-97.022	-92.265	11.218	0.317
925	-96.911	-92.171	13.523	0.257
950	-96.799	-92.078	15.826	0.211

**KE-40.2500 Prosessien perusteet**  
**Laskuihin liittyviä kaavoja (jaetaan tentissä)**

---

$$C_p^\circ = a + bT + cT^2$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + I_H$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298K}^\circ + \int_{298K}^T \Delta C_p dT \approx \Delta H_{298K}^\circ + \Delta C_p^\circ (T - 298K)$$

kun  $C_p^\circ$  - arvot oletetaan vakioiksi

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta a \ln T + \Delta bT + \frac{1}{2} c\Delta T^2 + I_S$$

$$\Delta G_T^\circ = I_H + (\Delta a - I_S)T - T\Delta a \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3$$

$$\left( \frac{\Delta_f G_T^\circ}{T} \right)_{\text{yhdiste}} = \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} + \frac{\Delta_f H_0^\circ}{T} \right)_{\text{yhdiste}} - \sum \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{alkuaineet}}$$

$$\Delta G_T^\circ = \sum (\Delta_f G_T^\circ)_{\text{tuotteet}} - \sum (\Delta_f G_T^\circ)_{\text{lähtöaineet}}$$

$$(\Delta_f H_T^\circ)_{\text{yhdiste}} = [(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta_f H_0^\circ]_{\text{yhdiste}} - \sum [H_T^\circ - H_0^\circ]_{\text{alkuaineet}}$$

$$\Delta H_T^\circ = \sum (\Delta_f H_T^\circ)_{\text{tuotteet}} - \sum (\Delta_f H_T^\circ)_{\text{lähtöaineet}}$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_a$$

Kaasufaasireaktio:  $bB + cC \leftrightarrow rR + sS$

$$K_a = \frac{a_R^r \cdot a_S^s}{a_B^b \cdot a_C^c} \quad \text{ideaalikaasu:} \quad K_a = K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_B^b \cdot P_C^c}$$

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{kun } \Delta H^\circ \approx \text{vakio ko. lämpötila-alueella}$$

$$K_a = \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s \cdot n_R^r \cdot n_S^s}{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \cdot n_B^b \cdot n_C^c} \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\sum \nu}$$

$$\sum \nu = (r + s) - (b + c)$$

$$\sum n = n_R + n_S + n_B + n_C + n_{\text{inerti}}$$

$$\ln \gamma = \frac{9}{128} \cdot \frac{P_r}{T_r} \left( 1 - \frac{6}{T_r^2} \right)$$

$C_p^\circ$	lämpökapasiteetti
$\Delta H^\circ(T)$	standardientalpia lämpötilassa $T$
$\Delta_f H^\circ$	yhdisteen standardimuodostumisentapia
$\Delta S^\circ(T)$	standardientropia lämpötilassa $T$
$\Delta G^\circ(T)$	Gibbsin energia standarditilassa, lämpötilassa $T$
$\Delta a, \Delta b$ ja $\Delta c$	saadaan tuotteiden ja lähtöaineiden lämpökapasiteettien yhtälöistä
$I_H$ ja $I_S$	ovat integrointivakioita, joiden arvot voidaan laskea vastaavasti yhden tunnetun $\Delta H^\circ(T)$ ja $\Delta S^\circ(T)$ -arvon avulla
$G^\circ(T) - H^\circ(0)$	taulukoituja arvoja
$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	taulukoituja arvoja
$K_a$	termodynaaminen tasapainovakio
$K_p$	tasapainovakio lausuttuna osapaineiden avulla
$K_\gamma$	fugasiteettikertoimista muodostettu fugasiteettivakio
$\gamma$	fugasiteettikerroin
$T_c$	kriittinen lämpötila
$T_r$	reduoitu lämpötila = $T/T_c$
$P$	kokonaispaine (painesuureille käytetään usein symbolina myös pientä kirjainta $p$ )
$P_c$	kriittinen paine
$P_r$	reduoitu paine = $P/P_c$
$\nu$	stoikiometrinen kerroin
$n$	ainemäärä mooleina tasapainossa

Huom. Termodynaamisten suureiden määrittämisessä käytetään standarditilana yleensä lämpötilaa 298,15 K ja painetta 1 bar.