

KE-40.2500 Prosessien perusteet

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

TENTTI 10.3.2009 13-18.

1. Selitä lyhyesti termodynamiikan 1. ja 2. pääsääntö sekä standarditila?(max. 6p)
2. Totta vai tarua? Perustele vastauksesi lyhyesti. (max. 6p)

- a) Kaasufaasissa tapahtuvassa reaktiossa, jossa stoikiometrian mukaan kokonaismolekyyli määrä pienenee, paineen nostaminen parantaa tasapainokonversiota.
- b) Lähtöaineiden konsentraatiot vaikuttavat reaktioseoksen tasapainopitoisuuksiin.
- c) Nestefaasissa tapahtuvassa reaktiossa, jossa stoikiometrian mukaan molekyyli määrä pienenee ja jonka reaktioseosta voidaan pitää ideaalisena seoksena, liuottimen lisääminen pienentää tasapainovakion arvoa.
- d) Endotermisen reaktion tasapainokonversio paranee lämpötilan noustessa.
- e) Endotermisen kaasufaasireaktion tasapainokonversio pienenee paineen kasvaessa.
- f) Lähtöaineiden konsentraatiot vaikuttavat reaktion tasapainovakion arvoon?

3. Metaanin ja ilman (21 % O₂) seos voi syttyä itsestään vain, jos metaanin mooliosuus ilman ja metaanin seoksessa on välillä 0,05 – 0,15 (syttymisväli). Seos, jossa on 9 mol-% metaania ilmassa ja jonka virtausmäärä on 700 kg/h, on laimennettava niin, että alempi syttymisraja saavutetaan mikä on tarvittava ilmamäärä? (max 6n)

4. Dimetyylieetteriä voidaan valmistaa metanolista. Missä lämpötilassa 85% metanolista konvertoituu dimetyylieetteriksi? Kannattaako konversion kasvattamiseksi nostaa painetta? Perustele vastauksesi. Voit käyttää laskuissa hyväksesi oheista HSC-tulostusta.

Taulukko 1. Dimetyylieetterin muodostusreaktion termodynaamisia arvoja lämpötilan (T) funktiona. Reaktiolämpö (ΔH), reaktion Gibbsin muodostusenergia (ΔG) ja reaktion tasapainovakio (K).

$$2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{DMEg}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

T C	ΔH kJ	ΔS J/K	ΔG kJ	K	Log(K)
0.000	-24.158	-24.334	-17.512	2.234E+003	3.349
50.000	-23.599	-22.452	-16.343	4.385E+002	2.642
100.000	-23.079	-20.956	-15.260	1.369E+002	2.136
150.000	-22.619	-19.798	-14.242	5.731E+001	1.758
200.000	-22.217	-18.898	-13.276	2.922E+001	1.466
250.000	-21.888	-18.235	-12.349	1.710E+001	1.233
300.000	-21.580	-17.673	-11.451	1.106E+001	1.044
350.000	-21.277	-17.165	-10.580	7.708E+000	0.887
400.000	-21.005	-16.746	-9.733	5.693E+000	0.755
450.000	-20.781	-16.424	-8.904	4.398E+000	0.643
500.000	-20.612	-16.198	-8.089	3.520E+000	0.547
550.000	-20.497	-16.053	-7.283	2.899E+000	0.462
600.000	-20.433	-15.977	-6.483	2.443E+000	0.388
650.000	-20.415	-15.957	-5.684	2.097E+000	0.322
700.000	-20.441	-15.984	-4.886	1.829E+000	0.262
750.000	-20.505	-16.049	-4.085	1.617E+000	0.209
800.000	-20.605	-16.143	-3.281	1.444E+000	0.160
850.000	-20.734	-16.260	-2.471	1.303E+000	0.115
900.000	-20.887	-16.394	-1.654	1.185E+000	0.074
950.000	-21.063	-16.541	-0.831	1.085E+000	0.035
1000.000	-21.257	-16.696	0.000	1.000E+000	0.000

Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
CH ₃ OH(g)	32.042	100.000	2.000	64.084	44.827 l
C ₂ H ₆ O(DMEg)	46.069	71.888	1.000	46.069	22.414 l
H ₂ O(g)	18.015	28.112	1.000	18.015	22.414 l

5. Rikkitrioksidia valmistetaan adiabaattisessa putkireaktorissa seuraavan reaktioyhtälön mukaan: $\text{SO}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$

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

$$\begin{aligned} C_p(\text{SO}_2) &= 50,2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ C_p(\text{SO}_3) &= 73,3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ C_p(\text{O}_2) &= 32,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ C_p(\text{N}_2) &= 31,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

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.

Taulukko 2. Rikkitrioksidin muodostusreaktion termodynaamisia arvoja lämpötilan (T) funktiona. Reaktiolämpö (deltaH), reaktion Gibbsin muodostusenergia (deltaG) ja reaktion tasapainovakio (K).

HSC-tulostus

SO₂(g)+0.5 O₂(g) = SO₃(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° -arvot oletetaan vakioiksi

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

C_p°	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
Δa , Δb ja Δc	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_γ	aktiivisuuskertoimista muodostettu tasapainovakio
K_ϕ	fugasiteettikertoimista muodostettu tasapainovakio
γ	aktiivisuuskerroin
ϕ	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
ν	stoikiometrinen kerroin
n	ainemäärä mooleina tasapainossa

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