

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 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.

Liite 1. 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

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

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

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

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

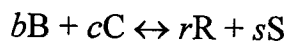
$$\Delta G_T^\circ = \sum (\Delta_f G_T^\circ)_{\text{tuotteet}} - \sum (\Delta_f G_T^\circ)_{\text{lähtöaineet}}$$

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

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

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

Kaasufaasireaktio:



$$K_a = \frac{a_R^r \cdot a_S^s}{a_B^b \cdot a_C^c}$$

ideaalikaasu: $K_a = K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_B^b \cdot P_C^c}$

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

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

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

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

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

C_p°	läm
$\Delta H^\circ(T)$	stan
$\Delta_f H^\circ$	yhdi
$\Delta S^\circ(T)$	stan
$\Delta G^\circ(T)$	Gibl
$\Delta a, \Delta b$ ja Δc	saad
	yhtä
I_H ja IS	ovat
	yhde
$G^\circ(T) - H^\circ(0)$	taulu
$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	taulu
K_a	term
K_p	tasap
K_γ	fuga
γ	fuga
T_c	kriitt
T_r	redu
P	koko
	myös
P_c	kriitt
P_r	redu
ν	stoik
n	ainen

(

((

1. Selitä lyhyesti te

- 1) pääsääntö
muuttuma
- 2) Termodyn
 - Jokainen
 - Tasapain
 - Esim.

häviävät.

2) Standarditilat? M

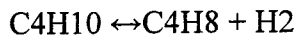
Kaasut	puh
Kiinteä	puh
Neste	puh
Liuokset	lain

Jokaiselle standarditila
 $\Delta fG_o = 0$

3. Butaania dehydrat
läpi" konversio rea
jälkeen reagoimato
joista yksi sisältää
metaania, 15 mol-
prosessissa syntyviä
butaanin tuoresyöttä



Pääreaktio:



HUOM!! Pääreaktion ohella tapahtuu muitakin reaktioita koska muodostuu muita tuotteita. Näistä reaktioista ei ole varmuutta.

Butaania reaktoriin $(F_0 + D)$ mol/s

Butaanista reakoi $0,05 \cdot (F_0 + D)$ mol/s

Reaktorissa muodostunut buteeni $0,5 \cdot 0,05 \cdot (F_0 + D)$ mol/s

Tase sisään – ulos + muodostunut – kulunut = 0

Butaani:

$$F_0 - 0 - 0 - 0,05 \cdot (F_0 + D) = 0$$

Kun $F_0 = 1$ mol/s $D = 19$ mol/s

Buteeni:

$$0 - A + 0,5 \cdot 0,05 \cdot (F_0 + D) - 0 = 0$$

Kun $F_0 = 1$ mol/s ja $D = 19$ mol/s

$$A = 0,5 \text{ mol/s}$$

Vety osa-ainetase, koska pääreaktion ohella tapahtuu muita reaktioita:

Sisään: $10 \cdot F_0$ (butaanissa)

Ulos: $8 \cdot A + B \cdot (4 \cdot 0,05 + 6 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,10 + 2 \cdot 0,70)$

Tase sisään – ulos = 0

$$10 \cdot 1 - 8 \cdot 0,5 - B \cdot 2,91 = 0$$

Kun $F_0 = 1$ mol/s, $A = 0,5$ mol/s $B = 2,06$ mol/s

Hiili osa-ainetase samasta syystä kuin vedyllä:

$4 \cdot F_0 - (4 \cdot A + 2,06 \cdot (0,05 + 2 \cdot 0,15 + 2 \cdot 0,10) + C) = 0$

$4 - (2 + 1,133 + C) = 0$

$$C = 0,867 \text{ mol/s}$$

4 Totta vai tarua ? Perustele vastauksesi lyhyesti.

- a) Kaasufaasissa tapahtuvassa reaktiossa, jossa stoikiometrian mukaan molekyylimäärä pienenee, paineen nostaminen parantaa tasapainokonversiota.

Totta. Le Chatelierin periaatteen mukaan reaktion tasapainoasema siirtyy suuntaan, joka pyrkii kumoamaan ulkoisissa olosuhteissa tapahtuvat muutokset.

- b) Lähtöaineiden konsentraatiot vaikuttavat reaktioseoksen tasapainopitoisuuksiin.

Totta. Vain tasapainovakioon vaikuttaa vain lämpötila. Tasapainopitoisuudet riippuvat alkutilanteen konsentraatioista.

- c) Nestefaasissa tapahtuvassa reaktiossa, jossa stoikiometrian mukaan molekyylimäärä pienenee ja jonka reaktioseosta voidaan pitää ideaalisena seoksena, liuottimen lisääminen pienentää tasapainovakion arvoa.

Tarua. Tasapainovakioon vaikuttaa vain lämpötila

- d) Endotermisen reaktion tasapainokonversio paranee lämpötilan noustessa.

Totta. Le Chatelierin periaatteen mukaan reaktion tasapainoasema siirtyy suuntaan, joka pyrkii kumoamaan ulkoisissa olosuhteissa tapahtuvat muutokset.

- e) Endotermisen reaktion tasapainovakio pienenee paineen kasvaessa.

Tarua. Tasapainovakioon vaikuttaa vain lämpötila. Mutta jos paine muuttaa lämpötilaa myös tasapainovakio muuttuu.

- f) Lähtöaineiden konsentraatiot vaikuttavat reaktion tasapainovakion arvoon.

Tarua. Tasapainovakioon vaikuttaa vain lämpötila

Tenttitehtävä 5. Reagoiut SO2 määrä = muodostunut SO3 määrä = X mol

	SO2 (g)	+ 0.5 O2 (g)	= SO3 (g)	N2	yhteensä
Alku (mol)	11	10	0	100-11-10= 79	100
TP (mol)	11-X	10-X/2	X	79	96

$$\text{konversio} = 0,73 = \frac{11 - (11 - X)}{11} = \frac{X}{11} = 0,73$$

Josta X = muodostunut SO3 = reagoiut SO2 = 8,03 mol

Tasapainovakion lauseke

$$K_p = \frac{X}{(11 - X) \left(10 - \frac{X}{2}\right)^{0,5}} \left(\frac{P}{\sum n}\right)^{\sum v} = \frac{8,03}{(11 - 8,03) \left(10 - \frac{X}{2}\right)^{0,5}} \left(\frac{1,3}{96}\right)^{-0,5} = 1,105 * 8,59 = 9,50$$

Tällä tasapainovakion lausekkeella voidaan laskea ulostulolämpötila. Kun vielä merkitään $T_{ref} = T_{out}$ on ulostulolämpötila sama kuin reaktorin lämpötila.

$$\ln K_p = \ln(9,50) = 2,25 = \frac{11595}{T} - 11$$

Josta saadaan

$$T = \frac{11595}{13,25} = 875K = 602^\circ C$$

Eli $T_{out} = 602^\circ C$. Energiatase adiabaattinen reaktori $T_{ref} = T_{out} = 602^\circ C$.

Luentomoniste sivu 30 esimerkki 9. Energiatase: C_{p_i} vakio

$$\dot{Q} - \dot{W}_S - F_{A0} \sum \theta_i \bar{C}_{p_i} (T_{out} - T_{in}) - F_{A0} X [\Delta_r H^\circ (T_{ref}) + \Delta \bar{C}_P (T_{out} - T_{ref})] = 0$$

$$\dot{Q} = \dot{W}_S = 0; \quad \text{ei tuotteita syötössä}$$

$$(F_{A0} \bar{C}_{p_A} + F_{B0} \bar{C}_{p_B}) (T_{out} - T_{in}) = -F_{A0} X \Delta_r H^\circ$$

$$- F_{A0} X \Delta_r H^\circ = -8,03 \text{ mol} * -97133J = 779978 J$$

pitäisi olla
-58279 ?
T(°C)
eik

$$(F_{A0} \bar{C}_{PA} + F_{B0} \bar{C}_{PB} + F_{N2} C_{PN2})(T_{out} - T_{in}) = (11 \cdot 50,2 + 10 \cdot 32,9 + 79 \cdot 31,1)(875 - T_{in}) =$$

$$3338,1 \cdot (875 - T_{in}) = 2920838 - 3338,1 T_{in}$$

Ratkaistaan T_{in}

$$2920838 \text{ J} - 3338,1 T_{in} = 779978 \text{ J}$$

$$- 3338,1 T_{in} = -21408607$$

$$T_{in} = -21408607 / -3338,1 = 641,3 \text{ K}$$