

Tentti 24.10.2014 klo 8-13

Laskimet ja luentokalvot sallittu, ei muuta sallittua materiaalia.

Kaikki tehtävät 6 pistettä / tehtävä

### Tehtävä 1

Vastaa lyhyesti. Perustele vastauksesi.

- Mitä on Knudsen-diffuusio? (1p)
- Miten Quasi-tasapainotilaoletusta voidaan hyödyntää katalyyttisten reaktioiden mekanismeja johdettaessa? (1p)
- Kuinka voit ennakoida ja mahdollisuuksien mukaan minimoida katalyytin deaktivoitumista? (1p)
- Todista, että reaktiossa jota rajoittaa ulkoinen aineensiirto, katalyyttikerroksen pituuden kasvattaminen kaksinkertaiseksi nostaa konversion 50 %:sta 75 %:iin. (1p)
- Miksi pakatuissa katalyyttipedeissä ei voida aina käyttää mahdollisimman pieniä katalyyttipartikkeleita? (1p)
- Mitä tarkoittavat homogeenisessä katalyysissä erityinen (specific) ja yleinen (general) happo-emäskatalyyysi? (1p)

### Tehtävä 2

Propeenia hydrataan propaaniksi. Propeenin häviämisen nopeuslauseke on muotoa

$$-r_{\text{propeeni}} = \frac{kP_{\text{propeeni}}P_{\text{H}_2}}{(1 + \sqrt{K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2}} + K_{\text{propaani}}P_{\text{propaani}})^2}$$

Mitä nopeuslausekkeen perusteella voidaan päätellä reaktiomekanismista?

- Adsorboituvatko propeeni ja vety katalyytin pinnalle? Jos adsorboituvat, onko adsorptio molekylaarinen vai dissosiativinen? Perustele. (1p)
- Noudattaako reaktio Langmuir-Hinshelwood vai Eley-Rideal -tyyppistä mekanismia? Perustele. (1p)
- Onko mekanismi single site vai dual site? Perustele. (1p)
- Vapautuuko propaani suoraan kaasufaasiin? Perustele. (1p)
- Mikä on reaktionopeuden määräävä vaihe? Perustele. (1p)
- Esitä mekanismin osareaktiot. (1p)

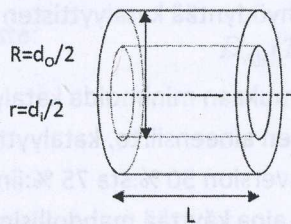


### Tehtävä 3

Irreversiibeliä kaasufaasireaktiota  $A \rightarrow R$  ajetaan kiintopetireaktorissa isotermisesti paineen ollessa 1 atm. Reaktio on toista kertalukua A:n suhteen (eli  $-r_A = \eta k C_A^2$ ).

Reaktionopeusvakion arvo on  $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A:n syöttökonsentraatio on  $12 \text{ mol m}^{-3}$  ja tilavuusvirtaus on  $0.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Painehäviön reaktorissa voi jättää huomioimatta.

- Jos reaktiota ei ole aineensiirtorajoitteinen ( $\eta = 1$ ), kuinka monta kiloa katalyyttiä tarvitaan että A:n konversioksi saadaan 90 %?
- Katalyyttipartikkelit ovat ontoja sylinterin tai renkaan muotoisia. Niiden ulkohalkaisija on 2 cm, sisähalkaisija 1 cm ja pituus 2 cm. Katalyyttipartikkelien tiheys on  $3000 \text{ kg m}^{-3}$  ja A:n efektiivinen diffuusiokerroin on  $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Arvioi sisäisen tehokkuuskertoimen ( $\eta$ ) arvo katalyyttipedin alussa sekä lopussa. Voit olettaa, että ulkoinen aineensiirtovastus ei vaikuta reaktionopeuteen, ja että katalyyttipartikkelit ovat isotermisiä.



Thielen moduulin yleinen muoto kaiken muotoisille ja kokoisille partikkeleille:

$$\Phi_n = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\left( \frac{n+1}{2} \frac{S_a k \rho_p C_A^{n-1}}{D_e} \right)}$$

missä katalyyttipartikkelien karakteristinen pituus,  $V_p/S_p$ , on 0.002 m. Ominaispinta-alan,  $S_a$ , voit jättää huomioimatta koska se on laskettu mukaan reaktionopeusvakioon. Jos  $\Phi_n < 10$ , niin tehokkuuskertoimen ( $\eta$ ) voi laskea yhtälön

$$\eta = \frac{\tanh(\Phi)}{\Phi}$$

avulla. Jos  $\Phi_n \gg 10$ , tehokkuuskertoimen yhtälö supistuu muotoon

$$\eta = \frac{1}{\Phi}$$

- Kuinka monta kiloa katalyyttiä tarvitaan, kun sisäinen diffuusio määrää reaktionopeuden jotta A:n konversio olisi 90 %? Voit edelleen olettaa, että ulkoinen aineensiirtovastus ei vaikuta reaktionopeuteen. Pohdi, miksi katalyyttimäärä tässä ja a)-kohdassa poikkeavat huomattavasti toisistaan.

### Tehtävä 4

Dimeeriä ( $A_2$ ) valmistetaan panosreaktorissa alkeisreaktiolla  $2A \rightarrow A_2$  nestefaasissa. Reaktiossa käytetään metallikatalyyttiä, joka deaktivoituu noudattaen nollatta kertalukua aktiivisuuden suhteen.

Deaktivoituminen on konsentraatiosta riippumatonta. Reaktoria ajetaan isotermisesti vakio-tilavuudessa. Kuinka suuri konversio reaktorissa lopulta saavutetaan?

Reaktionopeusvakion arvo kyseisessä lämpötilassa on  $0,01 \text{ dm}^6 / (\text{g}_{\text{cat}} \text{ mol min})$  ja deaktivoitumisen aikavakion arvo  $0,01 \text{ min}^{-1}$ . Reaktorin tilavuus on  $0,5 \text{ dm}^3$  ja se sisältää alkutilanteessa  $0,5 \text{ g}$  tuoretta katalyyttiä ja  $5 \text{ mol A}$ :ta.

