

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Prosessitekniikan laboratorio

Kandidaatintyö

**PERMUURAHAIHAPON VALMISTAMINEN
MIKROREAKTORISSA**

Kaisa Suutari

Ohjaaja: Eero Kolehmainen

Tarkastaja: Tutkijaopettaja Arto Laari

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Kaisa Suutari
Nimi: Permuurahaishapon valmistaminen mikroreaktorissa
Osasto: LUT Kemia
Vuosi: 2013
Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Hakusanat: Mikroreaktori, Permuurahaishappo

Kandidaatintyön teoriaosassa perehdytään mikroaktoreihin sekä niiden etuihin ja haasteisiin. Lisäksi esitellään lyhyesti, kuinka sekoitus näissä reaktoreissa voidaan järjestää erilaisten sekoituselementtien avulla sekä uusien ainetta lisäävien valmistusmenetelmien tarjoamat mahdollisuudet reaktorien valmistukselle. Mikroreaktorien edut liittyvät pääasiassa prosessin helpompaan hallittavuuteen, mikä johtaa mm. turvallisuuden lisääntymiseen ja energiasäästöihin.

Lisäksi esitellään kokeellisessa osassa lähtöaineina käytettävät vetyperoksidi ja muurahaishappo, sekä tuotteena syntyvä permuurahaishappo ja sen käyttökohteita. Permuurahaishappoa käytetään mm. desinfiointiaineiden yhtenä komponenttina. Sitä voidaan käyttää myös paperikoneen vesikierron bakteerien tappamiseen. Epästabiiliutensa vuoksi permuurahaishappo voi räjähtää jopa huoneenlämmössä, mikä aiheuttaa merkittävän riskin sen varastoinnille ja kuljetukselle. Tästä syystä työssä tutkittu menetelmä permuurahaishapon valmistamiseksi mikroreaktorissa tarjoaa hyvän vaihtoehdon permuurahaishapon tuottamiseksi suoraan tarpeeseen.

Kokeellisessa osassa permuurahaishappoa valmistettiin muurahaishaposta ja vetyperoksidista käyttäen rikkihappoa katalyyttinä reaktion nopeuttamiseksi. Lämpötilan ja viipymäajan vaikutusta tutkittiin permuurahaishapon muodostumiseen. Molempien nosto vaikutti edullisesti permuurahaishapon saantoon, mutta lämpötilan nosto lisää samalla räjähdysriskiä. Mikroreaktorissa lämpötilan nosto on kuitenkin suhteessa turvallisempaa makroreaktoriin verrattuna.

ABSTRACT

Author: Kaisa Suutari

Title: Production of performic acid in microreactor

Department: LUT Chemistry

Year: 2013

Bachelor's thesis, Lappeenranta University of Technology

Keywords: Microreactor, Performic acid

In the theory part of this bachelor's thesis microreactors were reviewed as well as their benefits and challenges. In addition, it briefly describes how mixing in microreactors can be arranged in form of mixing elements and the possibilities offered by additive manufacturing for microreactor production is reviewed. The benefits of microreactors are mainly related to better control of the process resulting in enhanced process safety and energy savings.

In the theory part there are also reviewed the reactants used in experimental part in production of performic acid: formic acid and hydrogen peroxide. Also some applications for performic acid are reviewed. Performic acid can be used for example as one component in disinfectants and in paper machine water cycle to kill bacteria. Due to its instability performic acid may explode even at room temperature, which causes a significant risk to storage and transportation. For this reason, the studied method of production of performic acid in microreactor offers a good alternative to produce performic acid small amounts continuously when needed.

In the experimental part performic acid was prepared from formic acid and hydrogen peroxide using sulfuric acid as a catalyst to accelerate the reaction. The influence of temperature and residence time was studied. The raise of both residence time and temperature affects positively on performic acid yield, but the increase in temperature also increases the risk of explosion. However microreactors are considered relatively safe options even in these cases.

SYMBOLILUETTELO

c_0	alkukonsentraatio	mol/kg
c	konsentraatio	mol/kg
E_n	ekvivalenttipaino	mg/mmol
m	massa	mg
n_t	titrausliuoksen normaalisuus	mmol/ml
t_t	titrausliuoksen tiitteri	-
V_t	titrausliuoksen kulutus	ml
$w\%$	pitoisuus painoprosenttina	%
Y	saanto	-
X_A	konversio	-

LYHENTEET

FA	muurahaishappo
HP	vetyperoksidi
PFA	permuurahaishappo

SISÄLLYS

1	Johdanto	2
2	Permuurahaishappo	2
2.1	Permuurahaishapon valmistusreaktio ja lähtöaineet	3
2.1.1	Muurahaishappo	3
2.1.2	Vetyperoksidi	4
2.2	Permuurahaishapon käyttökohteet.....	4
3	Mikroreaktorit.....	5
3.1	Edut ja ongelmat.....	7
3.2	Mikroreaktorit teollisuudessa	8
4	Permuurahaishapon valmistus mikroreaktorissa	9
4.1	Koelaitteisto ja mittausten suoritus	9
4.2	Tuotteen analysointi	11
4.2.1	Vetyperoksidipitoisuuden määrittäminen	11
4.2.2	Permuurahaishapon pitoisuuden määrittäminen	12
4.3	Mittaustulosten käsittely.....	12
4.4	Tulokset	14
4.5	Johtopäätökset ja tulosten tarkastelu	22
5	Yhteenvedo.....	24
6	Lähteet	26

1 Johdanto

Tässä työssä tutkitaan permuurahaishapon tuotantoa pienessä mittakaavassa jatkuvatoimisella mikroreaktorilla. Erityisesti kiinnitetään huomiota reaktion alkuihetkiin eli kokeet suoritetaan lyhyillä viipymäajoilla. Lisäksi tutkitaan lämpötilan vaikutusta reaktionopeuteen. Mikroreaktoreilla on useita etuja verrattuna vastaavien määrien tuottamiseen suuremman mittakaavan panosreaktorilla. Permuurahaishappo hajoo erittäin helposti, joten tuotetta kannattaakin valmistaa paikallaan suoraan tarpeeseen. Permuurahaishapolla on suuren hapetuskykynsä vuoksi useita käyttökohteita, kuten sovellukset jäteveden desinfiointissa ja teollisuuden aloilla, joilla bakteerit tulee saada tehokkaasti tapettua.

Koska permuurahaishapon varastoiminen ja säilyttäminen on käytännössä mahdotonta sen nopean hajoamisen vuoksi, kannattaa permuurahaishappoa tuottaa paikallaan suoraan tarpeeseen. Tässä työssä tutkittu permuurahaishapon jatkuvatoiminen valmistaminen mikroreaktorissa tarjoaakin siis käyttökelpoisen vaihtoehdon permuurahaishapon tuottamiselle suoraan käyttöön. Koska permuurahaishappo hajoo vedeksi ja hiilidioksidiksi, se on monessa käyttökohteessaan hyvin ympäristöystävällinen vaihtoehto.

2 Permuurahaishappo

Orgaanisten peroksihappojen (perhappojen) yleinen muoto on $R(\text{CO}_3\text{H})$. Permuurahaishapolla R on vety, joten sen molekyylikaava on HCO_3H . Permuurahaishapon moolimassa on 62,02 g/mol. Se on väritön neste, ja sillä on väkevä ominaishaju. Permuurahaishappo on heikko happo (pK_a 7,1). Se liukenee sekä veteen että useisiin orgaanisiin liuottimiin. Permuurahaishappo hajoo erittäin helposti, joten puhtaan tuotteen valmistaminen on käytännössä mahdotonta. Epästabiiliutensa vuoksi se myös räjähtää helposti jopa huoneenlämmössä. Säilytys tulisi siis järjestää pieninä määrinä tai laimeana liuksena. Hajoamistuotteena syntyy vettä ja hiilidioksidia tai muurahaishappoa ja happea. Kaasunmuodostuksen vuoksi permuurahaishappoa ei tule säilyttää suljetussa astiassa. Epäpuhtaudet edistävät hajoamisreaktiota. Permuurahaishappo myös haihtuu erittäin helposti. Höyry on

erittäin ärsyttävää ja syövyttää ihoa. Permuurahaishapon, kuten muidenkin orgaanisten perhappojen, tärkein ominaisuus on sen hapettava vaikutus. [1, s.59, 338–339]

2.1 Permuurahaishapon valmistusreaktio ja lähtöaineet

Permuurahaishappoa (PFA) valmistetaan muurahaishaposta (FA) ja vetyperoksidista (HP) seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



Reaktion nopeuttamiseksi käytetään happokatalyyttiä, mutta reaktio tapahtuisi ilman katalyyttiäkin. Katalyyttinä käytetään useimmiten kuitenkin rikkihappoa. Kirjallisuudessa esitetään muurahaishapon ja vetyperoksidin reaktiolle 25 °C:n lämpötilassa tasapainokerroin 0,5. Tasapainokerroin pienenee hieman lämpötilan noustessa. Reaktio on eksoterminen. [1, s. 337]

2.1.1 Muurahaishappo

Muurahaishappo, HCOOH, on väritön, pistävänhajuinen, syövyttävä ja savuava neste. Kaupallisen muurahaishapon väkevyys on 85 % tai 99 %. Muurahaishappo on melko vahva happo (pKa = 3,75). Sen moolimassa on 46,03 g/mol ja kiehumispiste 101 °C (100-prosenttinen happo). Muurahaishappo liukenee sekä veteen että useimpiin orgaanisiin liuottimiin. [2]

Muurahaishappo reagoi kiivaasti vahvojen emästen ja happojen kanssa ja vapauttaa lämpöä. Aine reagoi useiden metallien kanssa ja vapauttaa samalla syttyvää vetykaasua. Hapettimet, kuten vetyperoksidi, reagoivat kiivaasti muurahaishapon kanssa. Muurahaishappo syövyttää useita metalleja, kuten esimerkiksi alumiinia, lyijyä ja valurautaa. [2]

Muurahaishappo ärsyttää voimakkaasti nenää ja kurkkua sekä aiheuttaa yskänär-sytystä ja hengenahdistusta. Suurelle pitoisuudelle altistuminen voi aiheuttaa keuhkopöhön ja jopa kuoleman. Muurahaishapon nesteroiskeet silmään aiheutta-

vat vakavia silmävaurioita. Neste syövyttää ihoa ja muurahaishappo imeytyy helposti ihon läpi. [2]

2.1.2 Vetyperoksidi

Vetyperoksidi on pistävänhajuinen, väritön neste. Sen moolimassa on 34,0 g/mol ja kiehumispiste 114 °C (50-prosenttinen liuos). Tässä työssä tehdyissä kokeissa käytetään 50-prosenttista vetyperoksidia. Vetyperoksidi on voimakkaasti hapettava aine. Se hajoaa lämmön ja auringonvalon vaikutuksesta, jolloin vapautuu hapettaa ja vettä. Myös metallit (esimerkiksi rauta, kupari, sinkki, kromi, nikkeli) ja epäpuhtaudet katalysoivat hajoamista. [3]

Altistuminen hengitysteitse pienehköille pitoisuuksille vetyperoksidia aiheuttaa lievää nenän, kurkun ja hengitysteiden ärsytystä. Suuret pitoisuudet vetyperoksidia höyrynä tai sumuna ärsyttävät erittäin voimakkaasti nenää ja kurkkua. Keuhkopöhön kehittyminen on mahdollista. Tällöin saattaa myös ilmetä voimakkaita keskushermosto-oireita: kouristuksia ja tajuttomuutta. Vetyperoksidi ärsyttää ihoa ja roiskeet silmään voivat aiheuttaa syövytysvammoja. [3]

2.2 Permuurahaishapon käyttökohteet

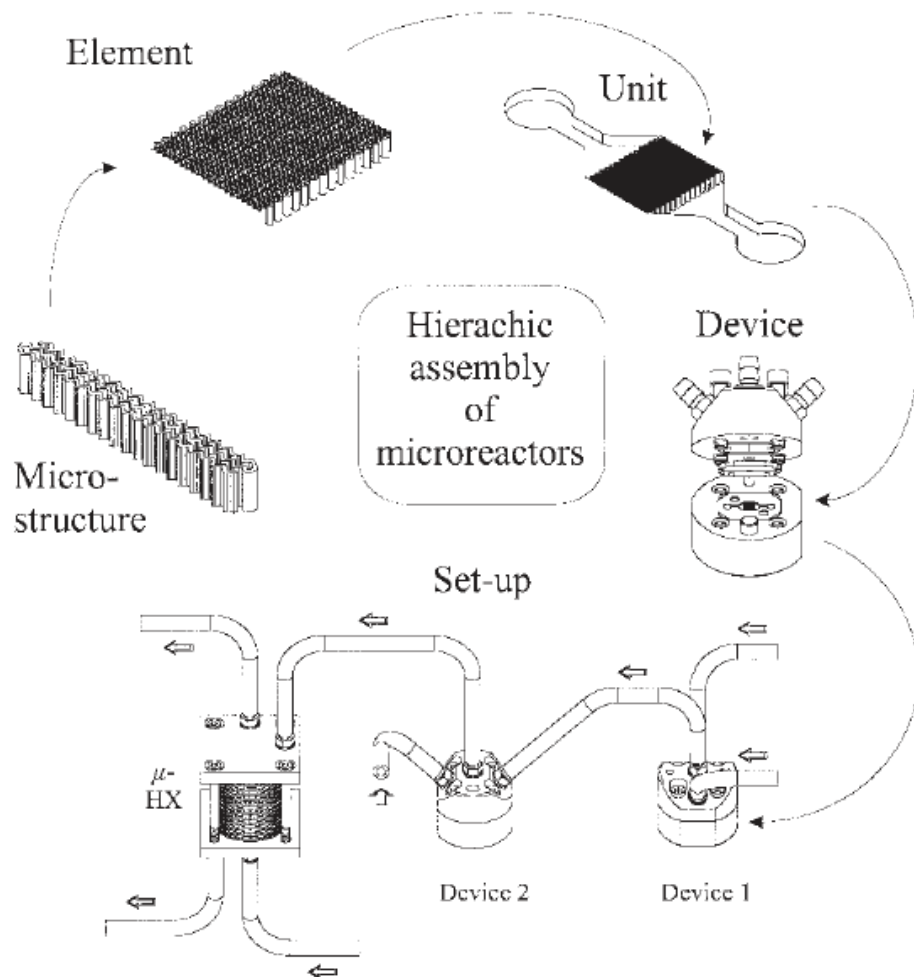
Suuren hapetuskykynsä vuoksi permuurahaishapolla on monia käyttökohteita. Permuurahaishappo esiintyy useissa desinfiointiaineissa yhtenä komponenttina ja sen yksi käyttökohde onkin jäteveden desinfiointi [7].

Permuurahaishapolla on useita käyttökohteita paperiteollisuuden alueilla. Permuurahaishappoa voidaan käyttää tappamaan paperikoneen vesikierron bakteerit, eikä se aiheuta korroosiota paperikoneen pinnoilla [4]. Tärkeä käyttökohde on myös massan ja sellun valkaisu yhdessä peretikkahapon kanssa [4]. Lisäksi permuurahaishappoa voidaan käyttää ligniin poistoon massasta [5].

Ympäristöystävällisyytensä vuoksi permuurahaishapolla on sovelluksia myös puutarhateollisuuden alueilla. Se rajoittaa mikrobien ja levän kasvua kasteluputkistoissa ja estää niitä tukkeutumasta. [4]

3 Mikroreaktorit

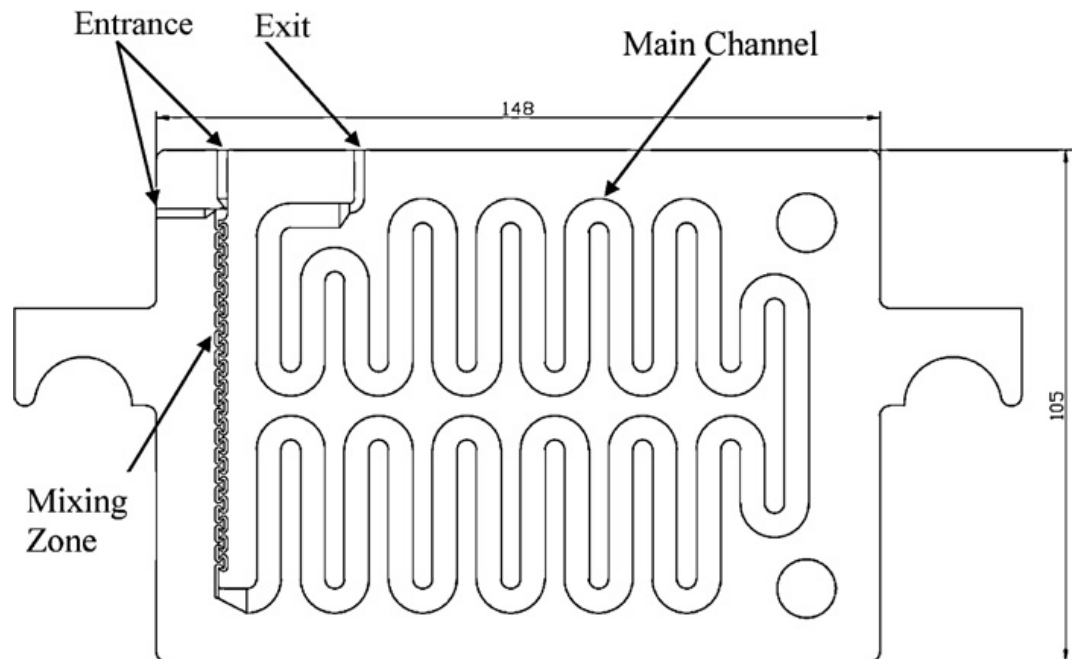
Mikroreaktorin rakenne esitetään usein hierarkkisesti. Se koostuu mikromittakaavan rakenteista, joita yhdistämällä kootaan seuraava elementti. Pienimmät yksiköt mikroreaktorissa ovat kanavamaiset rakenteet, joiden halkaisija on tyypillisesti noin 10-300 μm . [8] Näitä rinnakkain yhdistämällä saadaan mikroreaktorissa käytettävä yksikkö. Kuvassa 1 on esitetty hierarkiakaavio mikroreaktoriyksiköstä.



Kuva 1 Mikroreaktorilaitteiston kokoonpano [13]

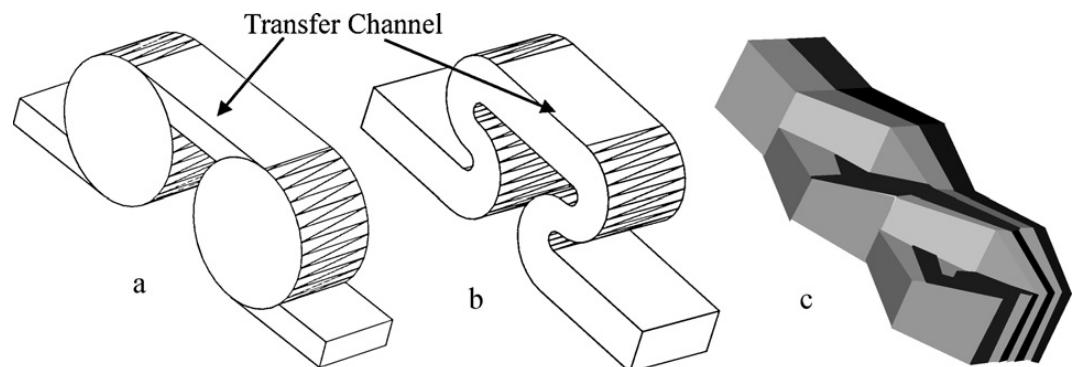
Uudemman sukupolven mikroreaktorit koostuvat elementeistä, jotka asennetaan lämmönsiirtoelementtien väliin. Jokainen reaktorielementti koostuu kanavasta, joka sisältää kolme tai kaksi aluetta: sekoitin (valinnainen), pääkanava, sekä syöttö- ja ulosvirtausalue. Näin ollen voidaan rakentaa tietylle reaktiolle räätälöity mikroreaktoriyksikkö säätämällä niin lämmönsiirtoyksiköiden kuin reaktori-

kanavienkin määrää. Kuvassa 2 on esitetty sekoitusyksiköllä varustettu mikroreaktorielementti.



Kuva 2 Kolmesta alueesta koostuva mikroreaktorielementti. Alueet ovat sekoitin, pääkanava, sekä syöttö- ja ulosvirtausalueet. [12]

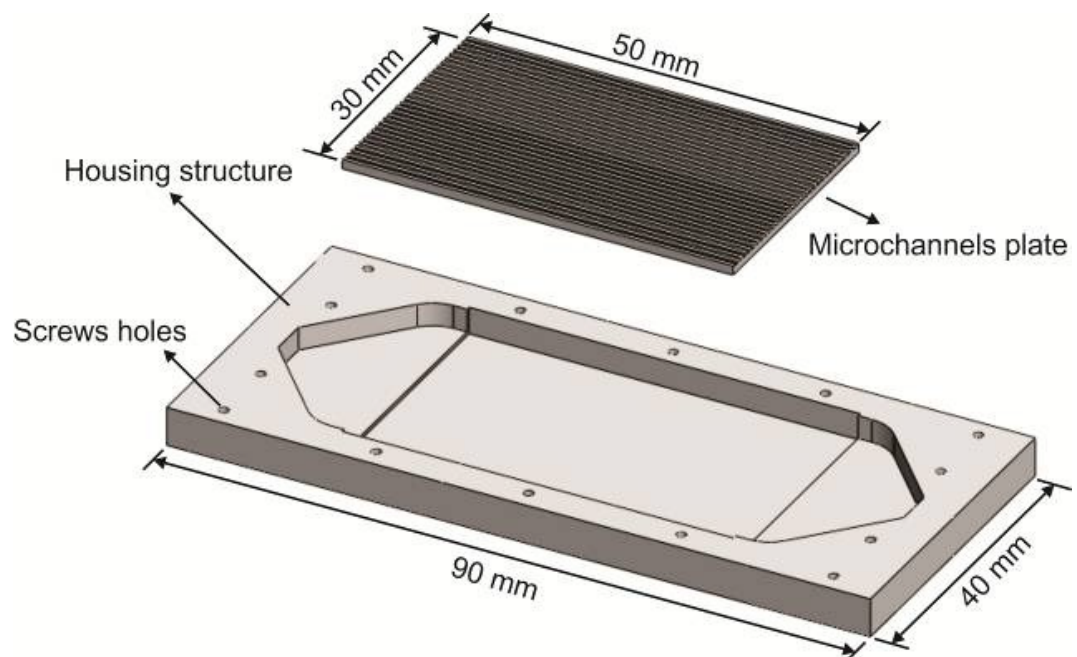
Reaktorikanavan geometrian ja halkaisijan lisäksi sekoitukseen voidaan vaikuttaa lisäämällä reaktorielementtiin sekoitusalue. Sekoitus voidaan toteuttaa erilaisilla staattisilla sekoittimilla. Kolme esimerkkirakennetta staattiselle sekoittimelle on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3 Esimerkki mikroreaktorissa käytettävän staattisen sekoittimen rakenteesta. (a) tangentialinen, (b) sz-muoto, (c) caterpillar.[12]

Käytettäessä staattista sekoitinta reaktorielementissä painehäviö muodostuu pääasiassa sekoitinalueella. [12]

Viimeaikoina vahvasti kehittynyt ainetta lisäävä valmistus, kuten lasersintraus, tarjoaa erinomaisen valmistustavan mikroreaktoreille, sekä niissä käytettäville sekoitinelementeille. Monimutkainenkin muotoilu ja tarkat mikromittakaavan mitat on tällä tavoin mahdollista toteuttaa. Reaktorin kestävyys pystytään myös maksimoimaan kun vältetään turhat saumat ja liitoskohdat sekä käytetään käyttö- tarkoitukseen sopivaa metalliseosta. Tämä valmistusmenetelmä tarjoaa mahdollisuuksia myös mikroreaktorien tutkimukselle ja tuotekehitykselle, sillä se mahdollistaa muotoilun varioimisen yksityiskohtaisesti ja antaa näin ollen mahdollisuuksia tutkia reaktorin geometrian vaikutusta reaktioon. Kuvassa 4 on esitetty lasersintraamalla valmistettavan mikroreaktorin piirustus. [9]



Kuva 4 Lasersintraamalla valmistettava mikroreaktori [9]

3.1 Edut ja ongelmat

Mikroreaktoreiden kehittyminen tarjoaa mahdollisuuksia luoda pieniä laitteistoja mm. kemiallisia reaktioita, uuttoa sekä erotusta varten. Tällä tavoin saavutettu säästö laitteistojen vaatimassa tilassa voidaan ehdottomasti laskea mikroreaktoreiden eduksi. Sekä katalysoidut että katalysoimattomat reaktiot ovat mahdollisia.[11] Reaktion seuraaminen sekä aineen- ja lämmönsiirron kontrollointi on hel-

pompaa, kun valmistettava määrä pysyy pienenä.[9] Voidaan siis käyttää korkeampia lämpötiloja ja paineita kuin perinteisissä reaktoreissa nostamatta kuitenkaan räjähdysvaaraa huomattavasti. Reaktorin pieni koko ja helppo lämmönsiirron kontrollointi johtavat väistämättä myös energiasäästöihin.

Perinteisesti kemianteollisuudessa kemikaalien valmistuksessa on keskitytty valmistamaan suuria määriä kemikaaleja panosprosesseissa, varastoimaan suuria määriä kemikaaleja ja raaka-aineita ja kuljettamaan niitä. Monien räjähdysalttiiden ja epästabiilien kemikaalien kohdalla tämä kuljettaminen ja varastoiminen muodostaa huomattavan turvallisuusriskin. Mikroreaktorien tarjoama mahdollisuus valmistaa kemikaaleja paikan päällä suoraan tarpeeseen minimoi nämä varastointiin ja kuljettamiseen liittyvät turvallisuusriskit.[8, s. 849] Myös ympäristöystävällisyys voidaan laskea mikroreaktoreiden eduksi, sillä prosessin hallittavuus vähentää ympäristöriskien suuruutta ja päästöt ovat hyvin hallittavissa.

Edellä kuvattuja mikroreaktorien tarjoamia etuja yhdistää sana intensifointi. Prosessin intensifointi voidaan näin ollen toteuttaa konkreettisesti pienentämällä laitteistoa ja saavuttamalla näin etuja niin parantuneessa turvallisuudessa kuin prosessin hallittavuudessa ja hävikkien minimoinnissakin. Intensifioinnin ei tarvitse näin ollen rajoittua vain laskennalliseen prosessin optimointiin.

Mikroreaktorien ongelmat liittyvät lähinnä pieniin tuotantomääriin. Läpikulkevan aineen määrä mikroreaktorissa rajoittuu hyvin pieneksi koska se määräytyy kanavan poikkileikkauksen pinta-alan mukaan. Tämän vuoksi joudutaan joskus lisäämään erittäin paljon rinnakkaisia kanavia, mikä on kallista ja altistaa teknisille vioille. [10]

3.2 Mikroreaktorit teollisuudessa

Mikroreaktorit voidaan luokitella kahdella tavalla. Toinen määräytyy käyttötarkoituksen mukaan, joka voi olla joko analyttisen kemian sovelluksissa tai kemian teollisuuden sovelluksissa tuotannossa. Lisäksi mikroreaktorit voidaan luokitella toimintaperiaatteensa mukaan, joka voi olla joko panos- tai jatkuvatoiminen. [13]

Mikroreaktoreilla on sovelluksia erityisesti hienokemikaalien ja lääketeollisuuden kemikaalien tuotannossa.[12] Ne tarjoavat hyvän vaihtoehdon käytettäväksi osana myös suuremman mittakaavan prosesseja varsinkin jos tarvittava määrä on suhteellisen pieni. Tästä esimerkkinä paperikoneen vesikierron bakteerien tuhoaminen, jolloin tarvittava kemikaali pystytään valmistamaan mikroreaktorilla jatkuvatoimisesti paikanpäällä. Voidaan siis siirtyä mahdollisesti suuresta panostoisesta prosessista pieneen jatkuvatoimiseen prosessiin ja näin välttää kuljetuksesta ja varastoinnista aiheutuvat ongelmat.

Kuitenkin suurempia määriä tarvittaessa skaalaaminen mikroreaktorien tapauksessa tapahtuu nimenomaan lisäämällä rinnakkaisia reaktorikanavia, eikä suurentamalla yksittäisen reaktoriastian tilavuutta. [8, s. 849]

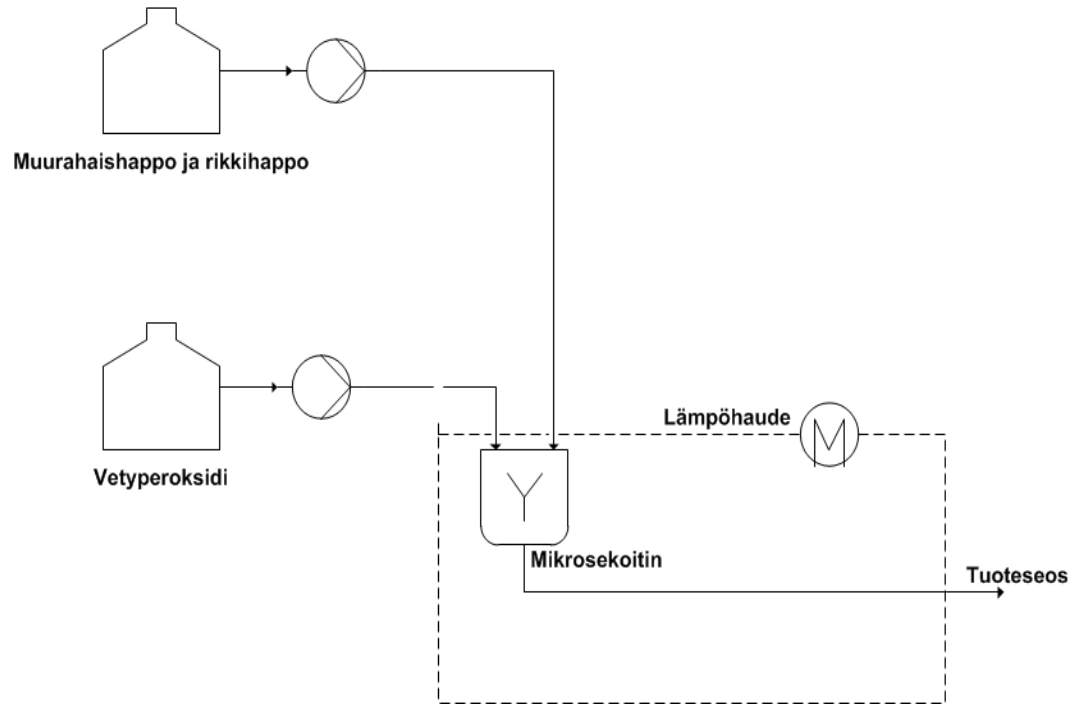
4 Permuurahaishapon valmistus mikroreaktorissa

Tässä työssä tutkittiin permuurahaishapon valmistamista jatkuvatoimisesti mikroreaktorissa. Permuurahaishappoa valmistettiin yhtälön 1 mukaisesti muurahaishaposta ja vetyperoksidista käyttäen rikkihappoa katalyyttinä reaktion nopeuttamiseksi.

Tavoitteena oli saada tietoa siitä, miten nopeasti permuurahaishappoa muodostuu, joten kokeet suoritettiin lyhyillä viipymäajoilla. Lisäksi tutkittiin lämpötilan vaikutusta permuurahaishapon muodostumisreaktioon. Kokeet suoritettiin viidessä eri lämpötilassa: 20 , 30 , 40 , 50 ja 60 °C. Viipymäajat kokeissa olivat välillä 9 – 33 sekuntia.

4.1 Koelaitteisto ja mittauksen suoritus

Kokeet suoritettiin mikroreaktorissa, joka koostui mikrorakenteisesta sekoittimesta ja siihen kytketystä PTFE-putkistosta. Mikrosekoitin koostui rinnakkaisista, halkaisijaltaan noin 40 µm, sekoituskanavista. PTFE-putkiston sisähalkaisija oli 1.5 mm ja reaktorin kokonaispituus 0.4 m. Koelaitteiston periaate on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5 Koelaitteiston periaate

Reaktoriin oli kaksi syöttöä, joiden syöttönopeus voitiin tarkasti asettaa. Lisäksi syöttönopeutta mitattiin punnitsemalla. Toisesta syötöstä (syöttö 1) johdettiin reaktoriin vetyperoksidia, jonka massaosuus syötössä oli 0.5. Toisesta syötöstä (syöttö 2) johdettiin muurahaishappoa ja rikkihappoa, joka toimi katalyyttinä reaktiossa. Muurahaishapon massaosuus syötössä oli 0.778.

Kaksi rinnakkaista koetta suoritettiin kullakin viipymäajalla. Taulukossa I on esitetty käytetyt syöttönopeudet keskiarvona rinnakkaisille kokeille, sekä massaosuuksien perusteella lasketut vetyperoksidin ja muurahaishapon moolivirta, sekä näiden suhde.

Taulukko 1 Vetyperoksidin ja muurahaishapon syöttönopeudet sekä syöttöjen moolisuhde

Koe nro.	Lämpötila [C]	Syöttö 1 [g/min]	Syöttö 2 [g/min]	HP syöttö [mol/min]	FA syöttö [mol/min]	Moolisuhde (FA/HP)
1,2	20	0.525	0.467	0.008	0.008	1.023
3,4	20	0.605	0.530	0.009	0.009	1.008
5,6	20	0.450	0.392	0.007	0.007	1.002
1,2	30	0.460	0.403	0.007	0.007	1.008
3,4	30	0.652	0.568	0.010	0.010	1.002
5	30	1.313	1.142	0.019	0.019	1.000
1,2	40	0.471	0.411	0.007	0.007	1.004
3,4	40	0.635	0.553	0.009	0.009	1.001
5	40	1.300	1.134	0.019	0.019	1.003
1,2	50	0.420	0.367	0.006	0.006	1.005
3,4	50	0.623	0.543	0.009	0.009	1.003
5,6	50	1.267	1.103	0.019	0.019	1.001
1,2	60	0.370	0.322	0.005	0.005	1.001
3,4	60	0.514	0.411	0.008	0.007	0.920
5,6	60	1.072	0.936	0.016	0.016	1.004
1,2	20	0.362	0.318	0.005	0.005	1.009
3,4	20	0.540	0.473	0.008	0.008	1.007
5	20	0.948	0.830	0.014	0.014	1.007

4.2 Tuotteen analysointi

Vetyperoksidin ja permuurahaishapon pitoisuus määritettiin tuotteesta titraamalla. Analyysien suoritus on esitetty seuraavissa kappaleissa.

4.2.1 Vetyperoksidipitoisuuden määrittäminen

Tuotevirrasta otettiin noin 100 – 200 mg näytettä ja näytteen paino punnittiin. Näyte lisättiin titrausastiaan, jossa oli 10 ml 5 % H₂SO₄:a. Liuokseen lisättiin jääpala pitämään sen lämpötila alle 10 °C:ssa. 5 % H₂SO₄:a lisättiin vielä 40 ml sekä 3 tippaa ferriiniiliuosta. Liuos titrattiin 0.1 N ammoniumceriumsulfaattiliuoksella värinmuutokseen oranssista vaalean siniseksi. Titraus lopetettiin ekvivalenttikohdassa, jotta permuurahaishapon pitoisuus voitiin titrata samasta näytteestä. Vetyperoksidipitoisuus laskettiin ammoniumceriumsulfaattiliuoksen kulutuksen perusteella seuraavan yhtälön mukaisesti.

$$w - \% = \frac{V_t \cdot n_t \cdot t_t \cdot E_n \cdot 100\%}{m}, \quad (2)$$

missä	w-%	pitoisuus painoprosenttina, %
	V_t	titrausliuoksen kulutus, ml
	n_t	titrausliuoksen normaalisuus, mmol/ml
	t_t	titrausliuoksen tiitteri, -
	E_n	määritettävän aineen ekvivalenttipaino, mg/mmol
	m	näytteen paino, mg

Ammoniumceriumsulfaattiliuoksen tiitteri oli mittauksissa 1.072. Vetyperoksidin ekvivalenttipaino on 17.007.

4.2.2 Permuurahaishapon pitoisuuden määrittäminen

Permuurahaishapon pitoisuus määritettiin titraamalla. Liuokseen, josta vetyperoksidi oli titrattu, lisättiin 5 ml 10 % kaliumjodidia, 3 tippaa ammoniumheptamolybdaattiliuosta ja 1 ml tärkkelysliuosta. Vapautunut jodi titrattiin 0.1 N natriumtiosulfaattiliuoksella, kunnes tummanruskea väri muuttui oranssiksi. Permuurahaishapon pitoisuus laskettiin yhtälön 2 mukaisesti. Natriumtiosulfaattiliuoksen tiitteri oli 1.019 ja permuurahaishapon ekvivalenttipaino on 31.01.

4.3 Mittaustulosten käsittely

Titrausliuoksen kulutuksen perusteella laskettiin vetyperoksidin ja permuurahaishapon massaosuudet tuotevirrassa. Näytteen massa sekä titrausliuoksen kulutus sekä näiden perusteella lasketut vetyperoksidin ja permuurahaishapon massaprosentit tuotevirrassa on esitetty taulukossa II kullekin kokeelle.

Taulukko 2 Näytteen massa, titrausliuoksen kulutus ja näiden perusteella lasketut vetyperoksidin ja permuraishapon massaprosentti tuotevirras-
sa

Koe nro.	Lämpötila [°C]	Näytteen massa [mg]	Titrausliuoksen kulutus		Massaprosentti	
			HP [ml]	PFA [ml]	HP [%]	PFA [%]
1	20	177.4	22.4	0.7	23.0	1.2
2	20	156.1	19.6	0.7	22.9	1.4
3	20	142.7	18.8	0.7	24.0	1.6
4	20	132.1	18.0	0.9	24.8	2.2
5	20	111.2	16.1	0.6	26.4	1.7
6	20	139.5	16.2	0.7	21.2	1.6
1	30	139.9	19.3	1.3	25.2	2.9
2	30	105.9	15.6	1.1	26.9	3.3
3	30	141.0	18.2	1.0	23.5	2.2
4	30	159.1	22.0	1.1	25.2	2.2
5	30	219.9	29.8	1.0	24.7	1.4
1	40	112.6	13.0	1.8	21.0	5.1
2	40	127.8	17.1	2.1	24.4	5.2
3	40	151.7	20.7	1.9	24.9	4.0
4	40	170.9	23.8	2.3	25.4	4.3
5	40	176.7	23.6	1.5	24.3	2.7
1	50	161.3	19.6	3.6	22.2	7.1
2	50	119.8	14.5	3.4	22.1	9.0
3	50	155.5	20.9	4.0	24.5	8.1
4	50	148.7	16.7	3.4	20.5	7.2
5	50	172.6	22.0	2.5	23.2	4.6
6	50	194.2	28.2	2.7	26.5	4.4
1	60	164.8	18.6	5.5	20.6	10.5
2	60	177.6	19.4	5.5	19.9	9.8
3	60	145.7	12.8	5.1	16.0	11.1
4	60	155.0	18.1	5.0	21.3	10.2
5	60	208.9	22.3	5.0	19.5	7.6
6	60	208.5	20.9	5.2	18.3	7.9
1	20	115.8	14.1	1.2	22.2	3.3
2	20	146.5	18.3	1.4	22.8	3.0
3	20	141.9	18.5	1.0	23.8	2.2
4	20	170.5	23.4	1.1	25.0	2.0
5	20	199.8	30.7	0.6	28.0	0.9
6	20	132.6	20.5	0.7	28.2	1.7

Reaktion edistymisen tutkimiseksi laskettiin vetyperoksidin konversio ja permuraishapon saanto vetyperoksidista. Tilavuuden pysyessä vakiona jatkuvatoimisessa virtausreaktorissa, voidaan lähtöaineen konversio laskea seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$X_{HP} = \frac{c_{0HP} - c_{HP}}{c_{0HP}}, \quad (3)$$

missä	X	konversio, -
	c_0	alkukonsentraatio, mol/kg
	c	konsentraatio tuotteessa, mol/kg

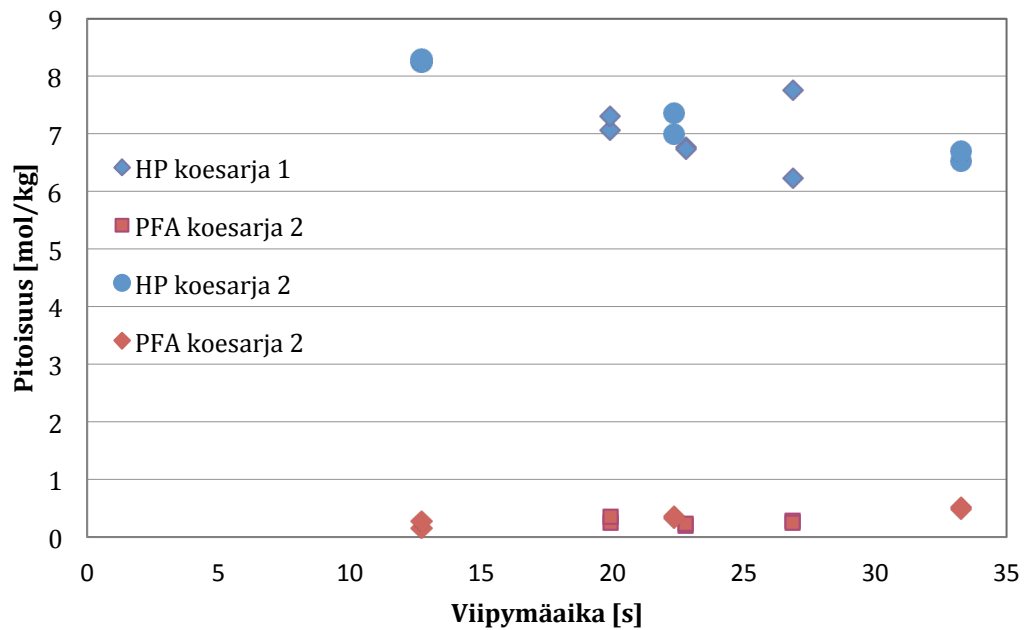
Permuurahaishapon saanto vetyperoksidista vakio-tilavuudessa jatkuvatoimisessa virtausreaktorissa stoikiometria huomioiden lasketaan seuraavasti:

$$Y_{PFA} = \frac{c_{PFA}}{c_{0HP}}, \quad (4)$$

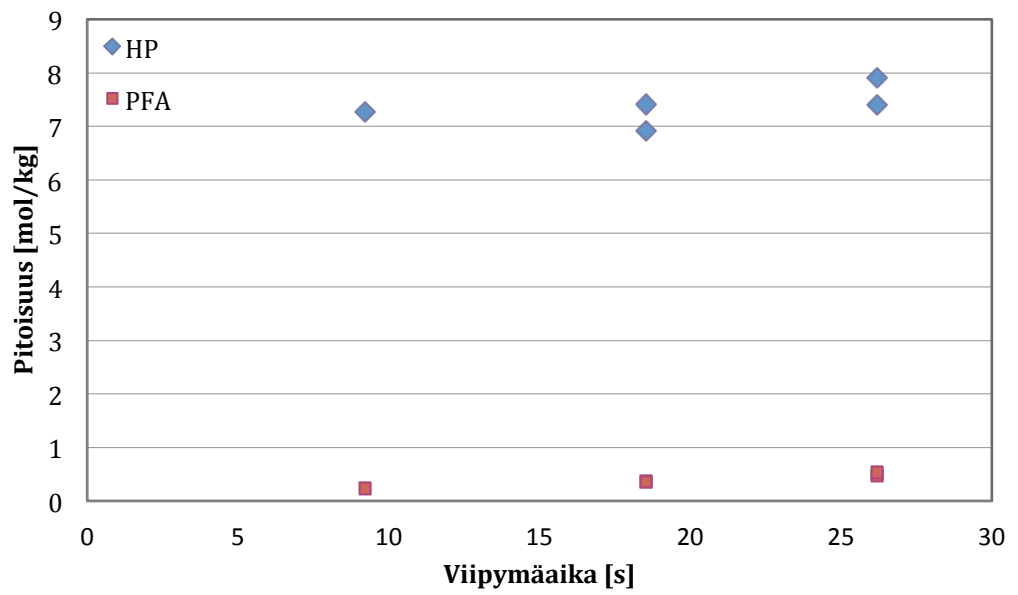
missä	Y	saanto, -
-------	-----	-----------

4.4 Tulokset

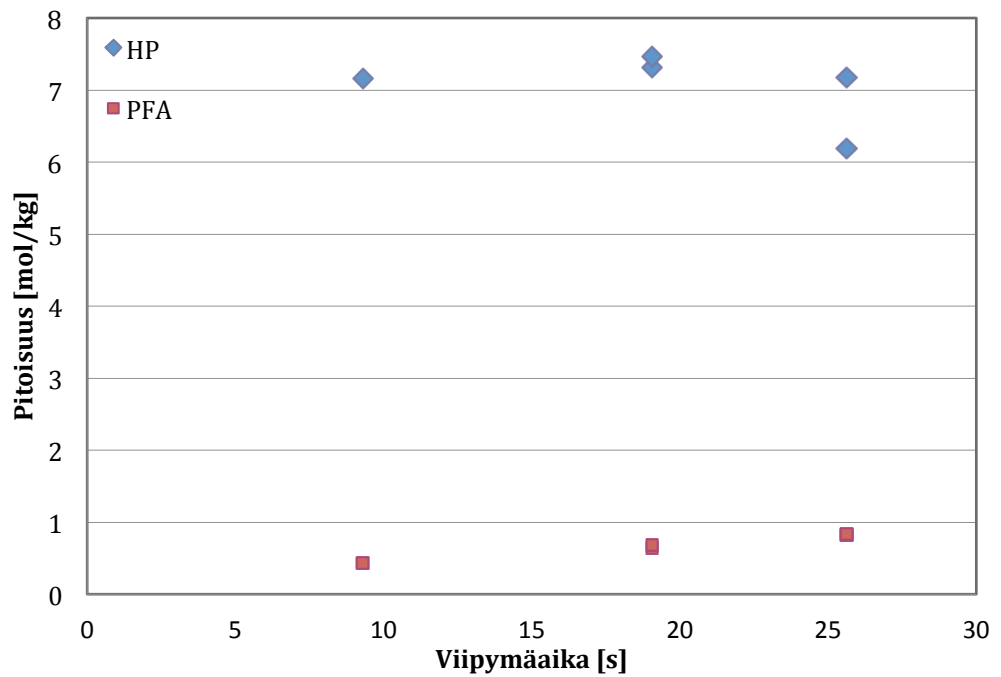
Vetyperoksidin ja permuurahaishapon pitoisuus on esitetty viipymääjan funktiona kuvissa 6, 7, 8, 9 ja 10.



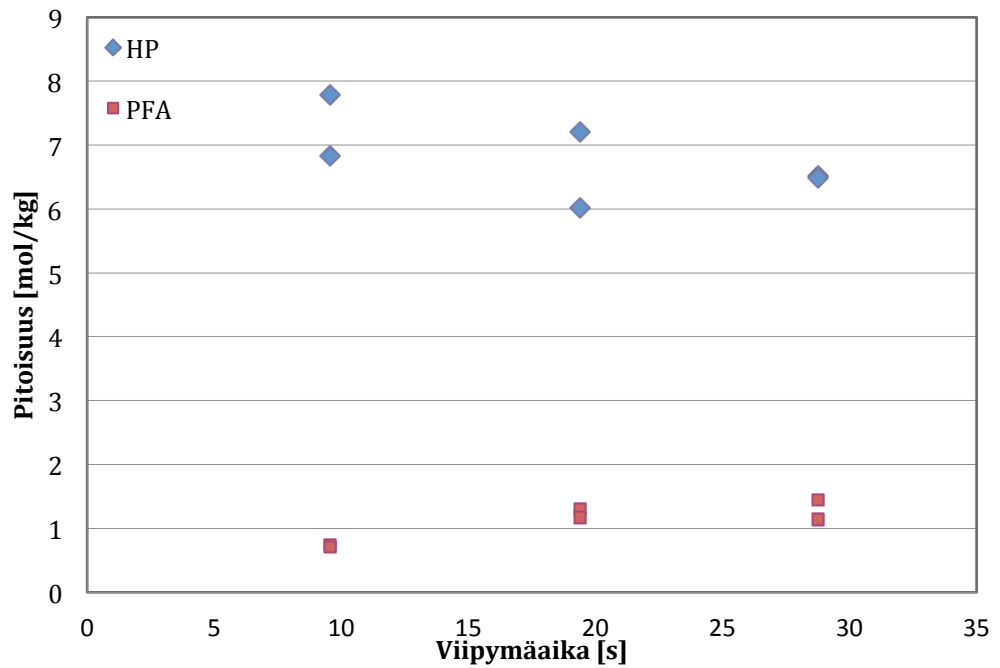
Kuva 6 Vetyperoksidin ja permuurahaishapon pitoisuudet tuotevirrassa. Lämpötila koesarjassa oli 20 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli ensimmäisessä sarjassa kokeita keskimäärin 0.62 mol/kg ja toisessa koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.



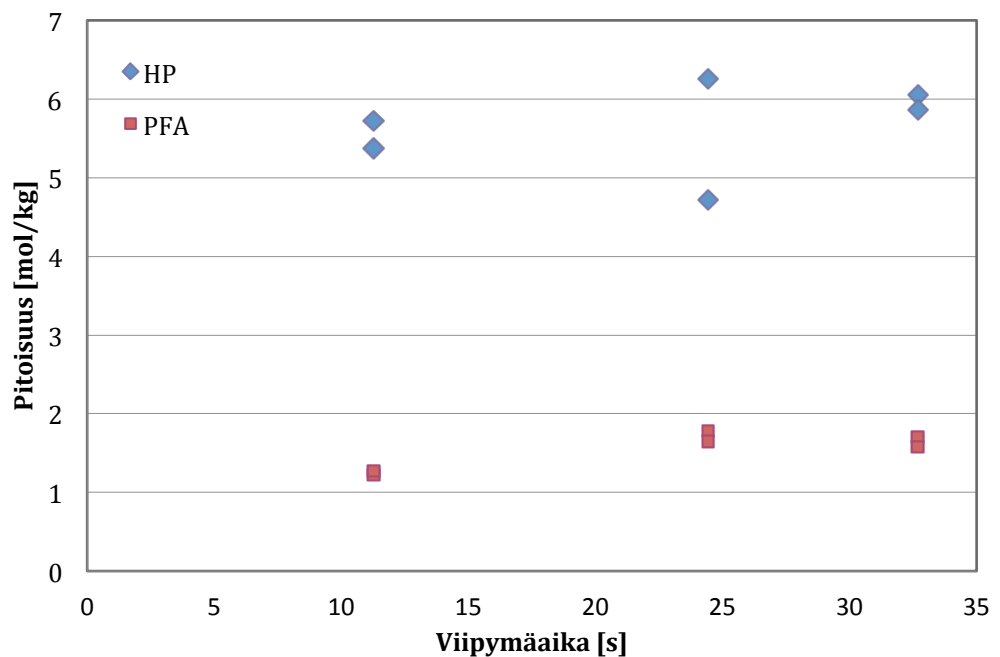
Kuva 7 Vetyperoksidin ja permuurahaishapon pitoisuudet tuotevirrassa. Lämpötila koesarjassa oli 30 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.



Kuva 8 Vetyperoksidin ja permuurahaishapon pitoisuudet tuotevirrassa. Lämpötila koesarjassa oli 40 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.

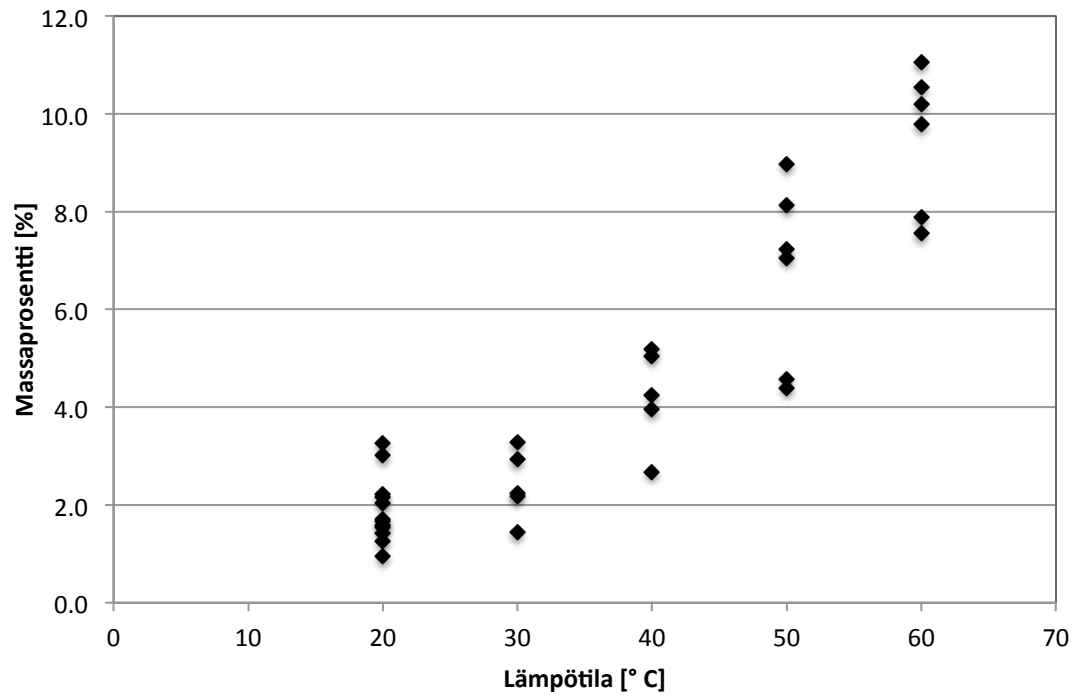


Kuva 9 Vetyperoksidin ja permuurahaishapon pitoisuudet tuotevirrassa. Lämpötila koesarjassa oli 50 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.

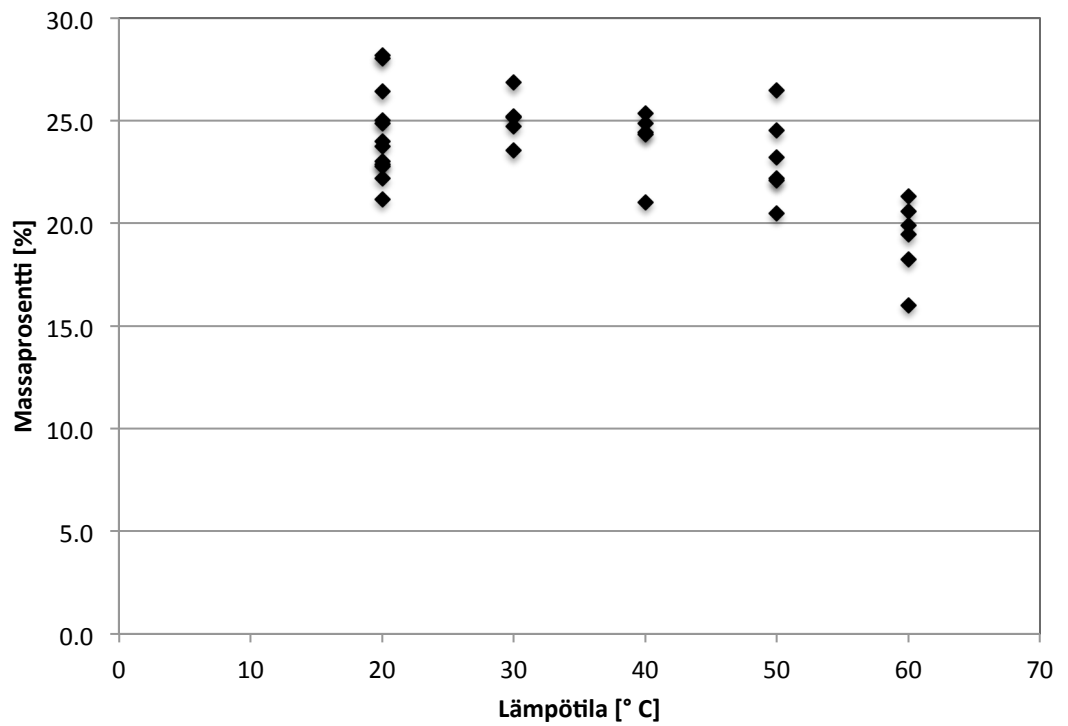


Kuva 10 Vetyperoksidin ja permuurahaishapon pitoisuudet tuotevirrassa. Lämpötila koesarjassa oli 60 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.

Lisäksi tarkasteltiin lämpötilan vaikutusta permuurahaishapon saantoon. Kuvassa 11 on esitetty permuurahaishapon massaprocentti lämpötilan funktiona ja kuvassa 12 vetyperoksidin massaprocentti lämpötilan funktiona.

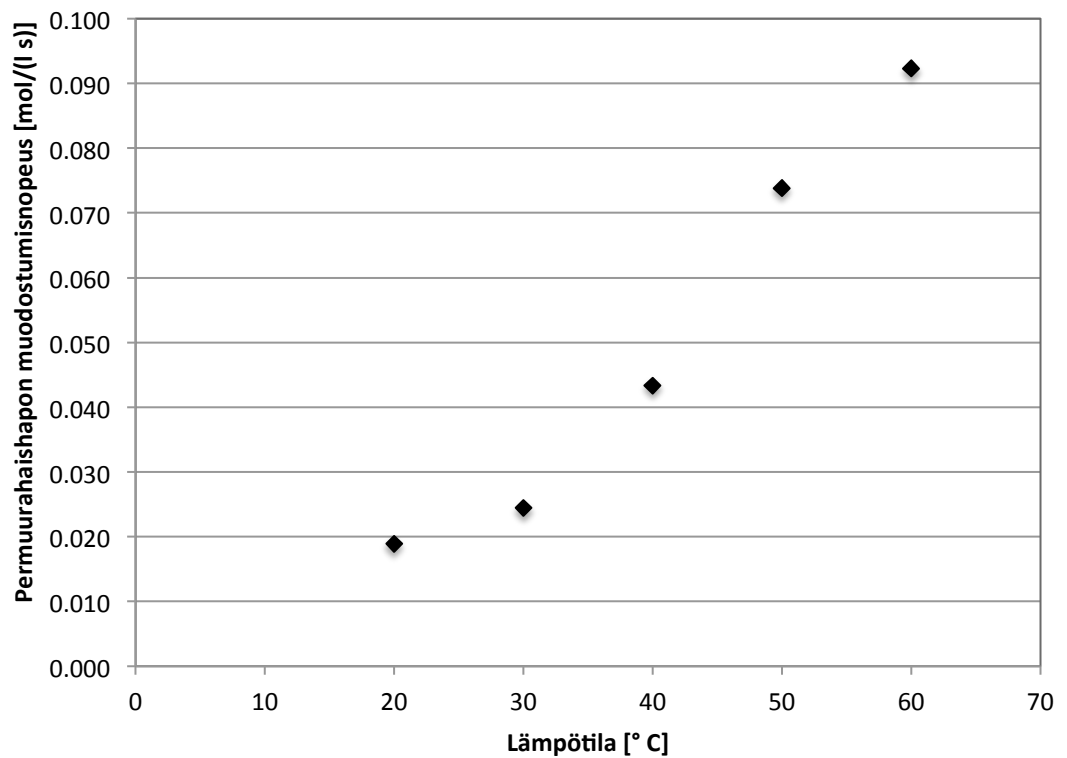


Kuva 11 Permuurahaishapon massaprocentti tuotevirrassa eri lämpötiloissa toteutetuissa koesarjoissa. Viipymääjat olivat jokaisessa koesarjassa välillä 9 – 33 s.



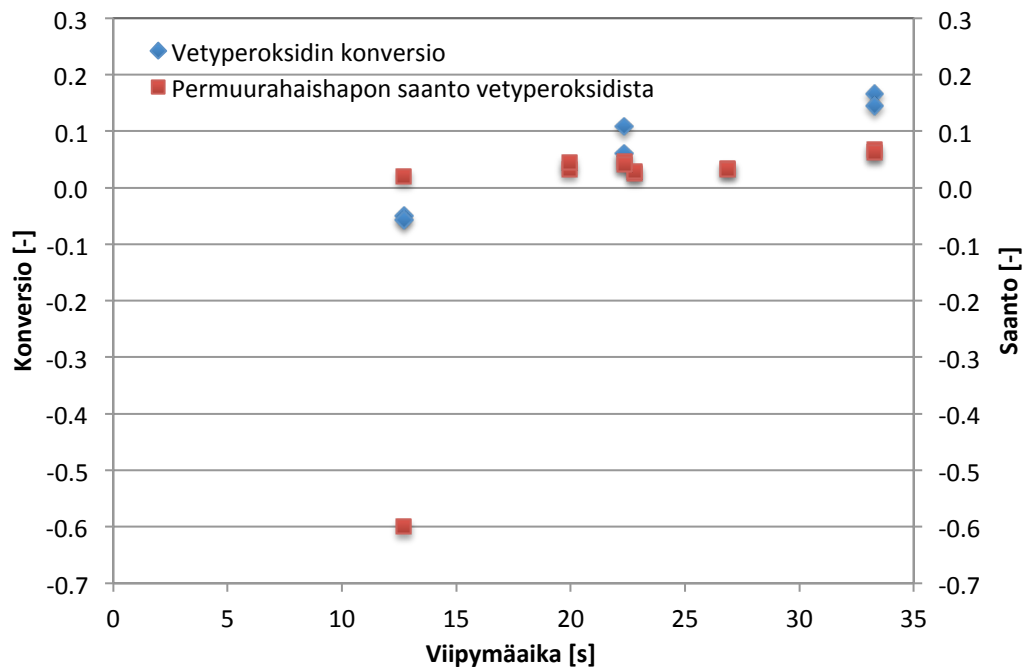
Kuva 12 Vetyperoksidin massaprosentti tuotevirrassa eri lämpötiloissa toteutetuissa koesarjoissa. Viipymääjat olivat jokaisessa koesarjassa välillä 9 – 33 s.

Tulosten perusteella laskettiin myös permuurahaishapon keskimääräinen muodostumisnopeus kussakin lämpötilassa. Permuurahaishapon muodostumisnopeus lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 13.

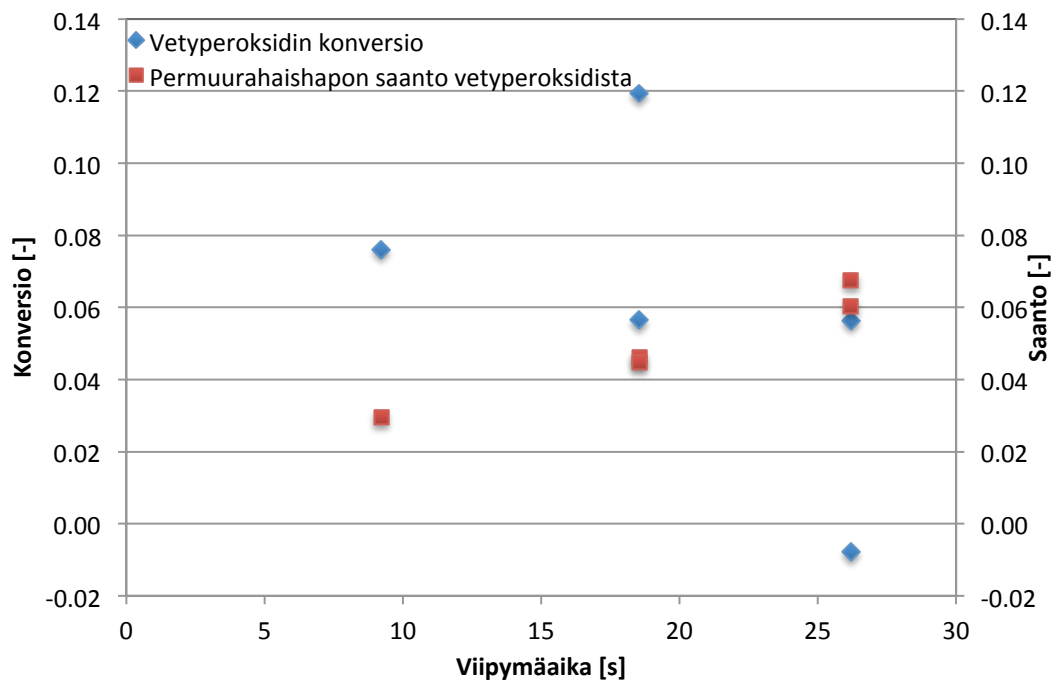


Kuva 13 Permuurahaishapon keskimääräinen muodostumisnopeus eri lämpötiloissa toteutetuissa koesarjoissa. Viipymääjat olivat jokaisessa koesarjassa välillä 9 – 33 s ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli jokaisessa koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.

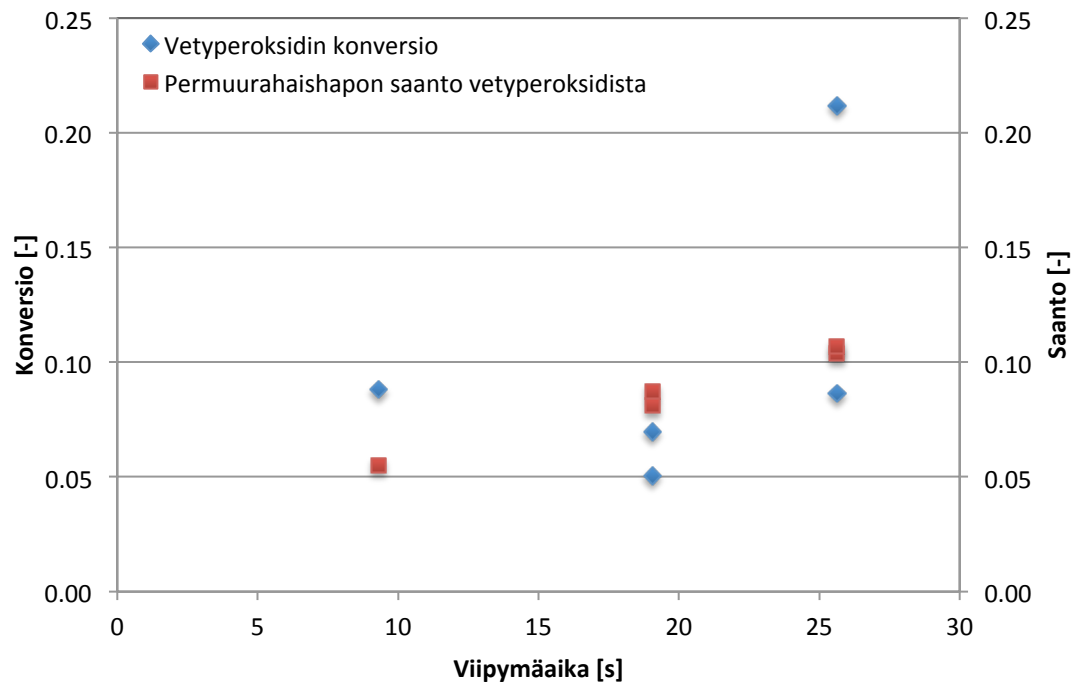
Reaktion edistymisen tutkimiseksi laskettiin vetyperoksidin konversio ja permuurahaishapon saanto vetyperoksidista yhtälöiden 3 ja 4 mukaan. Vetyperoksidin konversio ja permuurahaishapon saanto vetyperoksidista on esitetty viipymääjan funktiona kuvissa 14, 15, 16, 17 ja 18.



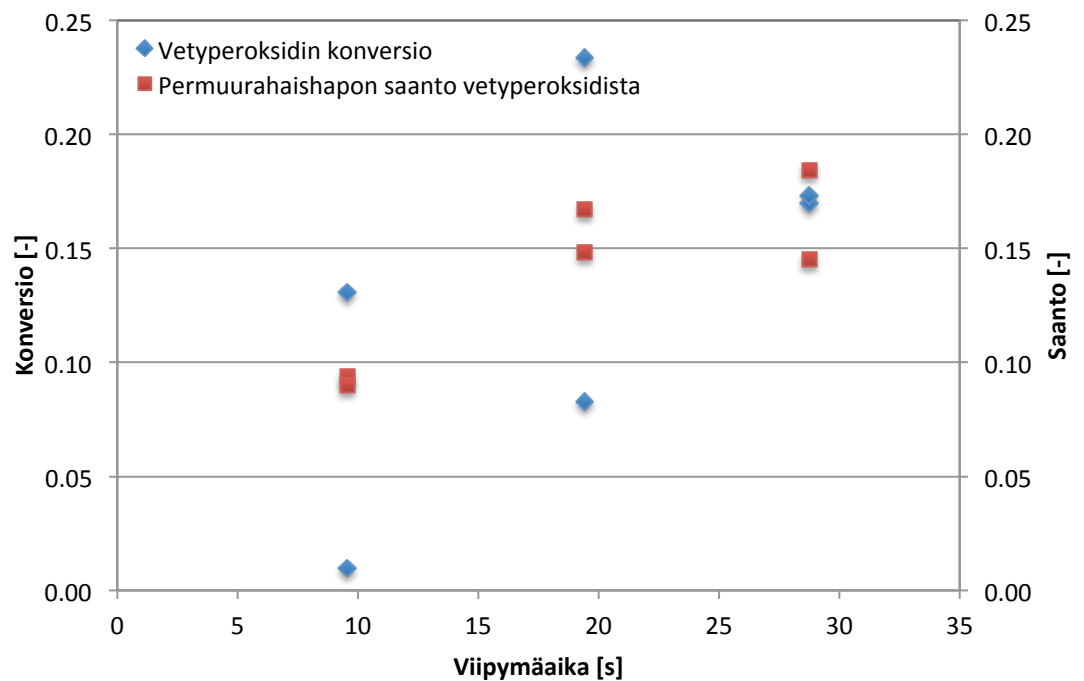
Kuva 14 Vetyperoksidin konversio ja permuurahaishapon saanto vetyperoksidista. Lämpötila koesarjassa oli 20 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli ensimmäisessä sarjassa kokeita keskimäärin 0.62 mol/kg ja toisessa koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.



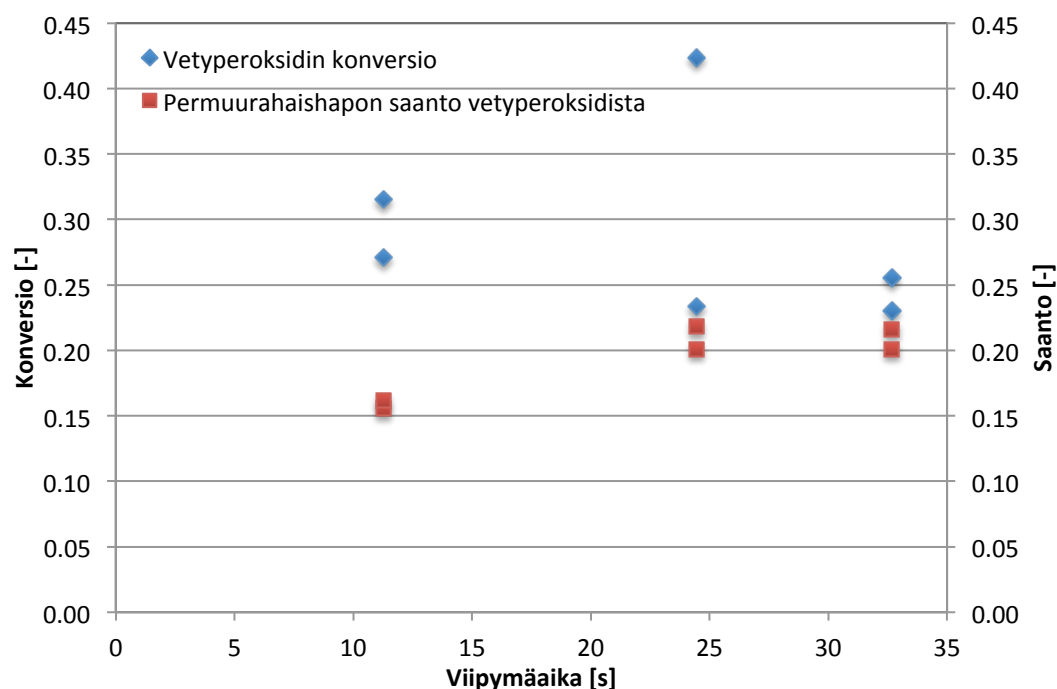
Kuva 15 Vetyperoksidin konversio ja permuurahaishapon saanto vetyperoksidista. Lämpötila koesarjassa oli 30 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.



Kuva 16 Vetyperoksidin konversio ja permuurahaishapon saanto vetyperoksidista. Lämpötila koesarjassa oli 40 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.



Kuva 17 Vetyperoksidin konversio ja permuurahaishapon saanto vetyperoksidista. Lämpötila koesarjassa oli 50 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.



Kuva 18 Vetyperoksidin konversio ja permuurahaishapon saanto vetyperoksidista. Lämpötila koesarjassa oli 60 °C ja katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg.

4.5 Johtopäätökset ja tulosten tarkastelu

Kuvissa 6 – 10 esitetään permuurahaishapon ja vetyperoksidin pitoisuudet tuotevirrassa lämpötiloissa 20, 30, 40, 50 ja 60 °C kokeissa käytetyillä viipymäajoilla. Viipymäajat olivat jokaisessa koesarjassa välillä 9 – 33 s. Kuvista nähdään, että pidempi viipymäaika lisää permuurahaishapon saantoa kaikissa tutkituissa lämpötiloissa. Alhaisimmassa tutkitussa lämpötilassa eli 20 °C:ssa permuurahaishapon pitoisuus tuotevirrassa kasvoi arvosta 0.15 mol/kg arvoon 0.53 mol/kg, kun viipymäaika kasvatettiin arvosta 12.7 s arvoon 33.3 s. Vastaavasti korkeimmassa tutkitussa lämpötilassa 60 °C permuurahaishapon pitoisuus kasvoi arvosta 1.2 mol/kg arvoon 1.7 mol/kg viipymäajan ollessa välillä 11 – 33 s.

Permuurahaishapon muodostumisnopeus ja vetyperoksidin kulumisnopeus voidaan nähdä kuvissa 6 – 10 esitettyjen suorien kulmakertoimina. Koska kulmakero on kaikissa tapauksissa lähes vakio, eikä muodostumisnopeus esimerkiksi hidastu käytetyllä viipymäaika-alueella, on kyse reaktion alkuhetkestä. Pidempi viipymäaika siis lisäisi permuurahaishapon saantoa.

Pidemmän viipymääjan lisäksi permuurahaishapon pitoisuutta tuotevirrassa voidaan kasvattaa nostamalla lämpötilaa. Tämä voidaan nähdä kuvista 11 ja 12, joissa on esitetty permuurahaishapon ja vetyperoksidin massaprosentti tuotevirrassa eri lämpötiloissa toteutetuissa koesarjoissa. Permuurahaishapon pitoisuus tuotevirrassa kasvaa arvosta 1.3 w-% arvoon 7.7 w-% (kahden mittauksen keskiarvo) viipymääjan ollessa 13 s ja 11 s, kun lämpötila kasvaa 20 °C:sta 60 °C:een. Vastavasti pidemmällä viipymääjalla 33 s toteutetuissa kokeissa permuurahaishapon pitoisuus tuotevirrassa kasvaa arvosta 3.2 w-% arvoon 10.2 w-%, kun lämpötila kasvaa 20 °C:sta 60 °C:een. Lisäksi kuvassa 13 esitetyt keskimääräiset permuurahaishapon muodostumisnopeudet eri lämpötiloissa suoritetuissa koesarjoissa osoittavat kuinka suuri vaikutus lämpötilan nostolla on permuurahaishapon muodostumiseen reaktiossa. Permuurahaishapon muodostumisnopeus nousee arvosta 0.02 mol/(l s) arvoon 0.09 mol/(l s) nostettaessa reaktorin lämpötila 20 °C:sta 60 °C:een.

Kuvasta 6 voidaan lisäksi nähdä, kuinka suuri vaikutus kyseisessä lämpötilassa 20 °C:ssa toteutetuissa kokeissa oli katalyytin määrän lisäämisellä lähes kaksinkertaiseksi. Katalyyttinä toimivaa rikkihappoa oli ensimmäisessä sarjassa kokeita keskimäärin 0.62 mol/kg ja toisessa koesarjassa keskimäärin 1.14 mol/kg. Kuvasta 6 nähdään, että koesarjat, joissa katalyytin määrä eroaa selvästi toisistaan, noudattelevat samaa trendiä, eikä katalyytin määrän lisäämisellä näytä olevan suurta merkitystä permuurahaishapon saantoon. Tämä voi selittyä sillä, että reaktio on muutenkin nopea, eikä katalyytin käyttö reaktion aikaansaamiseksi ole välttämättä tarpeen, vaan sitä käytettiin vaan nopeuttamaan reaktiota.

Vertaamalla vetyperoksidin konversiota permuurahaishapon saantoon vetyperoksidista, voidaan päätellä, tapahtuuko reaktorissa vetyperoksidin hajoamista ja kuinka viipymäaika ja reaktorin lämpötila vaikuttavat vetyperoksidin hajoamiseen. Konversio ja saanto ovat samat, mikäli hajoamista ei tapahdu. Kuvasta 14 nähdään, että lämpötilassa 20 °C suoritetuissa kokeissa vetyperoksidin konversio noudattelee samaa trendiä permuurahaishapon saannon kanssa, mutta pisimmällä viipymääjalla 33 s vetyperoksidin konversio on 0.16 (kahden pisteen keskiarvo), kun taas permuurahaishapon saanto on vain 0.07. Voidaan siis olettaa vetyperoksidin hajoamista tapahtuneen pidemmän viipymääjan seurauksena. Myös kuvassa 16 esitetyissä 40 °C:ssa suoritetuissa kokeissa voidaan olettaa vetyperoksidin ha-

joamista tapahtuneen pidemmän viipymäajan seurauksena. Vetyperoksidin konversio on viipymäajalla 26 s keskimäärin 0.15 saannon ollessa 0.1. Lyhyemmillä viipymäajoilla vetyperoksidin konversio ja permuurahaishapon saanto noudattelevat samaa trendiä. Kuvasta 18 nähdään vetyperoksidin konversion ja permuurahaishapon saanto lämpötilassa 60 °C. Tässä korkeimmassa lämpötilassa, jossa kokeita suoritettiin voidaan nähdä vetyperoksidin konversion olevan kaikilla käytetyillä viipymäajoilla permuurahaishapon saantoa suurempi. Lyhyimmällä käytetyillä viipymäajalla 11 s tämä ero on suurin, kun vetyperoksidin konversio on keskimäärin 0.3 ja permuurahaishapon saanto tässä pisteessä on vain 0.17. Kokeiden perusteella siis sekä lämpötilan että viipymäajan nosto näyttävät vauhdittavan vetyperoksidin hajoamista reaktorissa. Vetyperoksidin hajoamista voi tosin tapahtua myös näytteenoton jälkeen ja esimerkiksi ennen jääpalan lisäämistä liuokseen, mikä voi aiheuttaa virhettä tuloksiin.

5 Yhteenveto

Permuurahaishapon nopea hajoaminen asettaa haasteita sen varastoinnille ja kuljetukselle. Mikroreaktorit tarjoavat ratkaisun sen ja monien muiden vahvasti hapettavien aineiden valmistukselle, kun tuotetta voidaan valmistaa jatkuvatoimisesti paikanpäällä suoraan käyttöön. Näin voidaan siis toteuttaa prosessin intensifioinnin periaatetta siirtymällä pienempään, turvallisempaan ja energiatehokkaampaan valmistusmenetelmään.

Mikroreaktorien tapauksessa tuotantomäärän lisääminen tapahtuu lisäämällä rinnakkaisia reaktorikanavia, mikä voi nostaa kustannuksia huomattavasti. Näin ollen suurin hyöty mikroreaktorien käytössä saavutetaan käyttäessä niitä sellaisten tuotteiden valmistukseen, joita tarvitaan prosessissa vain pieniä määriä.

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin permuurahaishapon valmistusta jatkuvatoimisesti mikroreaktorissa. Permuurahaishappoa valmistettiin muurahaishaposta ja vetyperoksidista käyttäen rikkihappoa katalyyttinä reaktion nopeuttamiseksi. Kokeet suoritettiin lyhyillä viipymäajoilla, sillä haluttiin tutkia erityisesti reaktion alkuhetkiä. Käytetyt viipymäajat olivat jokaisessa koesarjassa välillä 9 – 33 s.

Lisäksi tutkittiin lämpötilan vaikutusta reaktioon. Käytetyt lämpötilat olivat välillä 20 – 60 °C.

Kokeiden perusteella pidempi viipymäaika lisää permuurahaishapon saantoa, eikä käytetyillä viipymäajoilla vielä juuri näkynyt muutosta reaktionopeudessa, joten pidempi viipymäaika olisi lisännyt saantoa entisestään. Myös lämpötilan nosto nopeuttaa reaktiota, mutta nostaa samalla permuurahaishapon räjähdysalttiutta. Myös tämän vuoksi mikroreaktorin voidaan katsoa soveltuvan hyvin permuurahaishapon tuotantoon, sillä korkeampien lämpötilojen ja paineiden käyttö on yleisesti mahdollista mikroreaktoreissa pitäen kuitenkin riskit hyväksyttävällä tasolla. Lämpötilan ja viipymäajan nostolla näyttää kuitenkin olevan epäedullinen vaikutus vetyperoksidin hajoamiseen reaktorissa. Rikkihappoa käytettiin katalyyttinä reaktion nopeuttamiseksi. Rikkihapon pitoisuuden puolittamisella ei kuitenkaan ollut merkitystä muodostuvan permuurahaishapon määrään koesarjassa, joka suoritettiin pitäen reaktorin lämpötila 20 °C:ssa.

6 Lähteet

1. Swern D., *Organic Peroxides*, Wiley–Interscience, New York, (1970)
2. OVA-ohje: muurahaishappo, saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/muurhapp.pdf> (viitattu 10.12.2013)
3. OVA-ohje: vetyperoksidi, saatavissa: <http://www.ttl.fi/ova/vetypero.pdf> (viitattu 10.12.2013)
4. Kemira solutions 01/2009, saatavissa: http://www.kemira.com/SiteCollectionDocuments/Media/Magazines/Kemira%20Solutions/Kemira%20Solutions%202009_01/Kemira_Solutions_109_fi.pdf (viitattu 21.11.2009)
5. Aksela, R., Renvall, I., Process for the preparation of peroxy acids, US Patent 0035537, (2009)
6. Walsh, P.B., Process for the delignification of a chemical paper pulp with organic peroxy acid, US Patent 5431781, (1995)
7. Kondratjeff, S., Permuurahaishappo jäteveden desinfioinnissa, Pro gradu –työ, Kuopion yliopisto, (2008)
8. Crabtree, R.H., Mingos, D. Michael P., *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Volumes 1 – 13*, Elsevier, (2007)
9. Bineli, A.R.R., Peres, A.P.G., Jardini, A.L., Filho, R.M., Direct Metal Laser Sintering (DMLS): Technology for Design and Construction for Microreactors, 6th Brazilian conference on manufacturing engineering, (2011)
10. Korvink, J.G., Paul, O., *MEMS - A Practical Guide to Design, Analysis, and Applications*, William Andrew Publishing/Noyes, (2006)
11. Richardson, J.F., Harker, J.H., Backhurst, J.R., Coulson and Richardson's *Chemical Engineering Vol. 2 - Particle Technology and Separation Processes*, 5th ed., Elsevier, (2002)
12. Holvey, G.P., Roberge, D.M., Gottsponer, M., Kockmann, N., Macchi, A., Pressure drop and mixing in single phase microreactors: Simplified designs of micromixers, *Chemical Engineering and Processing*, 50, (2011), 1069– 1075

13. Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H., *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2000)