

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
KEMIANTEKNIIKAN OSASTO

PERMUURAHAIHAPON VALMISTAMINEN PUTKIREAKTORISSA

Työn tarkastajana ja ohjaajana toimi DI Eero Kolehmainen

Lappeenrannassa 26.3.2008

Jukka Räsänen
Pellonmäenraitti 8 as 13
53850 Lappeenranta

TIIVISTELMÄ

Tekijä:	Jukka Räsänen		
Työn nimi:	Permuurahaishapon valmistaminen putkireaktorissa		
Osasto:	Kemiantekniikka		
Vuosi:	2008	Paikka:	Lappeenranta
Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.			
39 sivua, 17 kuvaa ja 14 taulukkoa.			
Tarkastajana DI Eero Kolehmainen.			
Hakusanat: permuurahaishappo, staattiset sekoittimet			
<p>Työn tavoitteena oli suunnitella ja mitoittaa permuurahaishapon valmistukseen käytettävä putkireaktori. Reaktorin kapasiteetiksi asetettiin 100 kg/h puhdasta tuotetta.</p> <p>Permuurahaishappo on hyvin herkkä reagoimaan ja voi konsentroituna pitoisuuksina räjähtää huoneenlämmössäkin spontaanisti. Tästä syystä suunnittelun lähtökohdaksi asetettiin 10 % konversio, jolloin permuurahaishapon osuudeksi tuotevirrasta saadaan noin 6 p-%.</p> <p>Reaktorin viipymäajaksi määritettiin 680 sekuntia. Reaktoriputken sisähalkaisijaksi määritettiin ISO-standardin DN 40 mukainen halkaisija. Putken sisäpinnan pinnoitteeksi valittiin polytetrafluorieteeni ja pinnoitteen paksuudeksi 0,127 mm. Reaktorin tilavuudeksi laskettiin 0,25 m³, jolloin reaktiopotken pituudeksi saatiin 170 metriä.</p> <p>Reaktio-olosuhteiden homogenisoimiseksi poikkileikkauksen alalla laskettiin tarvittavien staattisten sekoittimien määrä. Sekoitintyyppiä valittiin Sulzerin SMV-malli, joita tarvitaan yhteensä 531 elementtiä. Työssä tarkasteltiin myös putkireaktorin lämmönsiirtoa.</p>			

KÄYTETYT SYMBOLIT

A	reaktoriputken poikkipinta-ala, m ²
A_0	reaktion frekvenssitekijä, dm ³ /mol s
A_m	pinta-alan logaritminen keskiarvo, m ²
a	apumuuttuja, -
b	apumuuttuja, -
C	konsentraatio, mol/m ³
CoV_0	lisättävän aineen virtaussuhdeluku, -
C_1	korjausvakio ($C_1=2.6$), -
C_2	korjausvakio ($C_2=0.35$), -
c_p	ominaislämpökapasiteetti, kJ/(kg K)
d_S	putken sisähalkaisija, m
d_u	putken ulkohalkaisija, m
E	reaktion aktivoitumisenergia, J/mol
F	moolivirta, mol/s
ΔH_r	reaktiolämpö, kJ/mol
K_{IT}	sekoittimelle ominainen vakio, 0.21 (SMV)
k	reaktionopeusvakio, dm ³ /mol s
L	reaktoriputken pituus, m
L_S	sekoittimen pituus, m
M_w	moolimassa, kg/kmol
\dot{m}	massavirta, kg/s
Ne	Newtonin luku, -
Nu	Nusseltin luku, -
Pr	Prandtlin luku, -
Pr_W	Prandtlin luku seinämän lämpötilassa, -
Δp_H	putkiston kokonaispainehäviö, Pa
Δp_{SMV}	staattisen sekoittimen painehäviö, Pa
R	kaasuvakio, 8,314 J/mol K
R_k	putkikäyrän säde putken keskipisteeseen, m
r	reaktionopeus, mol/dm ³ s

s_P	hiiliteräseinämän paksuus , m
s_T	pinnoitteen paksuus, m
T	lämpötila, K
U	kokonaislämmönsiirtokerroin, kJ/(m ² K s)
V_r	reaktioseoksen tilavuus, m ³
v	tilavuusvirta, m ³ /s
w	virtausnopeus, m/s
X	reaktion konversio, -
x_m	suhdeluku, -
α_i	sisäpuolen lämmönsiirtokerroin, W/(m ² K)
α_o	ulkopuolinen lämmönsiirtokerroin, W/(m ² K)
ε	putken karheus, m
ζ_D	putkivastuskerroin, -
ζ_K	paikallisvastus, -
λ	reaktioseoksen lämmönjohtavuus, W/(m K)
λ_P	hiiliteräksen lämmönjohtavuus, W/(m K)
λ_T	pinnoitteen lämmönjohtavuus, W/(m K)
μ	reaktioseoksen viskositeetti, Pas
ρ	tiheys, kg/m ³
σ	keskihajonta, -
τ	viipymäaika, s

SISÄLLYS

1	Johdanto	2
2	Orgaaniset peroksidikarboksylihapot	2
3	Reaktiokomponenttien aineominaisuudet	3
	3.1 Vetyperoksidi.....	3
	3.2 Muurahaishappo	4
	3.3 Permuurahaishappo.....	5
4	Permuurahaishapon reaktiokinetiikka	8
	4.1 Reaktiomekanismi	8
	4.2 Reakti nopeus.....	10
	4.2.1 Reakti nopeuden laskenta	10
	4.2.2 Viipymääjan ratkaiseminen Matlabin differentiaaliratkaisijalla	
	13	
5	Reaktorin mitoitus	15
	5.1 Reakti putken pinnoitus	15
	5.2 Putkireaktorin pituus ja tilavuus	15
	5.3 Sulzerin staattiset sekoittimet	17
	5.4 Putkireaktorin painehäviö	18
	5.4.1 Sulzerin SMV-tyypin sekoittimien aiheuttama painehäviö ...	18
	5.4.2 Putkiston kokonaispainehäviö	21
6	Lämmönsiirto putkireaktorissa	24
	6.1 Lämmönsiirtoneste	24
	6.2 Komponenttien pitoisuuden ja reaktion lämmönkehityksen ratkaiseminen Matlabilla.....	25
7	Prosessin hallinta	31
	7.1 Reakti on hallinta	31
	7.2 Tuotteen stabilointi	31
8	Yhteenveto tuloksista	33
9	Johtopäätökset	35

1 Johdanto

Permuurahaishapolla on useita käyttökohteita sen voimakkaasta hapetusominaisuudestaan johtuen. Puhdasta permuurahaishappoa ei tiettävästi ole onnistuttu valmistamaan reaktiivisuutensa vuoksi, mutta sen konsentroituja liuoksia tunnetaan. Tässä työssä tullaan esittämään valmistusmenetelmä permuurahaishapon valmistamiseksi 100 kg/h jatkuvatoimisessa putkireaktorissa 10 %:n konversiolla. Lisäksi tarkastellaan reaktion hallintaa sekä permuurahaishapon stabilointia.

2 Orgaaniset peroksidikarboksyylihapot

Permuurahaishappo kuuluu orgaanisten peroksidikarboksyylihappojen ryhmään, joka muodostaa yhden peroksidien käytetyimmistä ryhmistä. Orgaanisia peroksidikarboksyylihappoja, tai perhappoja, on tunnetusti käytetty niiden sisältämän happi-happi - sidoksen ansiosta.¹ Perhapot ovat laajalti käyttökelpoisia erilaisissa hapetusprosesseissa, kuten valkaisuprosesseissa ja sellun sisältämän ligniinin poistossa.^{1,2}

Orgaanisia peroksidikarboksyylihappoja yhdistää rakenne $R(CO_3H)_n$, jossa R on alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- tai heterosyklinen ryhmä ja n on 1 tai 2. Monoperoksidihapot sisältävät yhden peroksidikarboksyyliryhmän ($-CO_3H$), diperoksidihapot kaksi. Peroksimuurahaishappo on alifaattinen peroksidihappo, jonka rakenteessa R on vetyioni ja on täten rakenteeltaan yksinkertaisin peroksidihappo.¹

Peroksidit nimetään antamalla etuliite ”per” tai ”peroksi”. Peroksimuurahaishapon kemiallinen kaava on CH_2O_3 , ja sen systemaattinen IUPACin suosittama englanninkielinen nimitys (PIN) methaneperoxoicacid.³ Yleisesti peroksimuurahaishaposta käytetään englanninkielistä nimitystä performic acid. Tässä työssä peroksimuurahaishappoa käsitellään nimellä permuurahaishappo.

3 Reaktiokomponenttien aineominaisuudet

Reaktiossa metaani- eli muurahaishappo ja vetyperoksidi reagoivat suhteessa 1:1 muodostaen permuurahaishappoa ja vettä. Sekä muurahaishappo ja vetyperoksidi lisätään vesiliuoksina, joista muurahaishappo 90–100 tilavuus-% ja vetyperoksidi 55 tilavuus-% liuoksena. Annetut ainearvot ovat näitä pitoisuuksia vastaavia. Taulukossa I on esitetty reaktiokomponenttien aineominaisuudet. Koska permuurahaishapon viskositeettia ja ominaislämpökapasiteetin arvoa ei ollut käytettävissä, käytettiin laskennassa peretikkahapon vastaavia arvoja.

TAULUKKO I	Laskennassa käytetyt reaktiokomponenttien ainearvot ^{4, 5, 6, 7, 8}				
	CAS-numero	Molekyylipaino g/mol	Tiheys kg/dm ³	Viskositeetti mPas	Lämpö-kapasiteetti kJ/kg
Vetyperoksidi	7722-84-1	34.016	1.443	1.245	1.246
Muurahaishappo	64-18-6	46.026	1.220	1.784	2.131
Permuurahaishappo	107-32-4	62.026	1.360		
Peretikkahappo	79-21-0	76.050		3.280	1.084
Vesi	7664-93-9	18.016	0.993	1.000	4.179

3.1 Vetyperoksidi

Vetyperoksidi on epäorgaaninen peroksidi ja sen kemiallinen kaava on H₂O₂. Se on väritön, lievästi pistävän hajuinen neste ja voimakkaasti hapettava, syövyttävä sekä hengityselimiä ärsyttävä. Vetyperoksidi hajoaa kuumennettaessa vedyksi ja hapeksi. Hajoamisvaaraa aiheuttaa kuumennuksen lisäksi kosketus epäsovien aineiden, kuten metallioksidien (Mn, Fe, Cu, Ni, Cr, Zn), metallisuolojen, emäksien ja pelkistävien aineiden, kanssa. ⁹

Vetyperoksidi itsessään ei pala, mutta aiheuttaa tulipalon vaaran palavien aineiden kanssa. Se on räjähtävää sekoitettaessa palavien aineiden kanssa. Sopivia sammutusaineita ovat vesi ja vesisumu. Vetyperoksidisäiliöt on varustettava vesisuihkujäähdytyksellä. ⁹

Käyttämätöntä tai vuotanutta vetyperoksidia ei saa koskaan palauttaa varastosäiliöihin/alkuperäispakkauksiin. Varastoinnissa on huolehdittava riittävästä ilmanvaihdesta, erityisesti suljettujen tilojen tapauksessa. Vetyperoksidi on eristettävä sytytyslähteistä ja varastoitava viileässä paikassa suojassa lämmöltä.

Säiliöiden kunto tulee tarkastaa säännöllisesti ja vetyperoksidin käsittelypaikan lähellä tulee sijaita hätäsuihku. Vältettäviä olosuhteita ovat korkeat lämpötilat, UV-valo (hajoaminen) sekä suuret epäpuhtauksien pitoisuudet.⁹

Vetyperoksidin nieleminen voi aiheuttaa syöpymävammoja yläruoansulatusteihin sekä vatsalaukkuun. Roiskeet on huuhdeltava iholta välittömästi runsaalla määrällä vettä. Käsiteltäessä vetyperoksidia on käytettävä sopivaa suojavaatetusta ja silmien- tai kasvonsuojainta ja ilmanvaihdosta riippuen hengityksensuojainta. Taulukossa II on esitelty 50 % vetyperoksidin pH, välitön myrkyllisyys sekä altistuksen raja-arvo.⁹

TAULUKKO II 50 % vetyperoksidin pH, myrkyllisyys ja altistuksen raja-arvot ⁹				
Välitön myrkyllisyys			Altistuksen raja-arvot	
pH	LD50 / suun kautta / rotta	LD50 / ihon kautta / kani	HTP (8 h)	HTP (15 min)
1.5 - 4.0	> 500 mg/kg	> 4000 mg / kg	1 ppm = 1.4 mg/m ³	3 ppm = 4.2 mg/m ³

3.2 Muurahaishappo

Muurahaishappo, eli metaanihappo, on väritön, pistävänhajuinen, syövyttävä ja savuava neste. Muurahaishapon kemiallinen kaava on CH₂O₂. Se on melko vahva happo (pKa = 3.75) ja reagoi kiivaasti vahvojen emästen sekä happojen kanssa. Muurahaishappo syövyttää useita metalleja, kuten alumiinia, lyijyä ja rautaa.¹⁰

Muurahaishappo ei muodosta syttyviä höyryjä huoneenlämmössä, mutta reagoi useiden metallien kanssa vapauttaen syttyvää vetykaasua. Säilytettäessä yli pitkään huoneenlämmössä tai korkeissa lämpötiloissa muodostuu hääkäkaasua, joka on syttyvää. Muurahaishappo hajoaa hiilimonoksidiksi ja vedeksi lämpötilassa 150 °C, korkeammassa lämpötiloissa hiilidioksidiksi ja vedyksi. Sopivia sammutusaineita ovat sumusuihku, hiilidioksidi, vaahto ja jauhe.¹⁰

Muurahaishappo tulee varastoida kuivassa, viileässä ja auringonvalolta suojattuna. Varastointipaikan ilmanvaihdon, kuten valaistuksenkin, tulee olla syöpymiseltä suojattuja. Muurahaishappo tulee varastoida sulamispistettään (8 °C 100 % muurahaishappo) korkeammassa lämpötilassa eristettynä syttymislähteiltä ja kuumilta pinnoilta sekä erillään syttyvistä sekä epäsojivista kemikaaleista, kuten

emäksistä. Koska muurahaishappo muodostaa säilytettäessä hääkää, tulee CO-pitoisuus tarkastaa ennen varastosäiliöön menoa.^{10, 11}

Muurahaishappohöyry ärsyttää hengitysteitä (15 ppm pitoisuudessa) ja voi ärsyttää silmiä. Se voi suurena höyry- tai sumupitoisuuksina aiheuttaa keuhkopöhön ja jopa kuoleman. Nesteroiskeet aiheuttavat vakavia silmävaurioita. Muurahaishappo syövyttää nesteenä ihoa ja imeytyy helposti ihon läpi. Käyttäjällä tulee olla hengityksensuojain, kasvonsuojain ja suojavaatetus ja käsittelypaikalla tulee olla hätäsuihku sekä silmienhuuhtelupullo. Taulukossa III on esitelty muurahaishapon pH, välitön myrkyllisyys sekä altistuksen raja-arvo.¹⁰

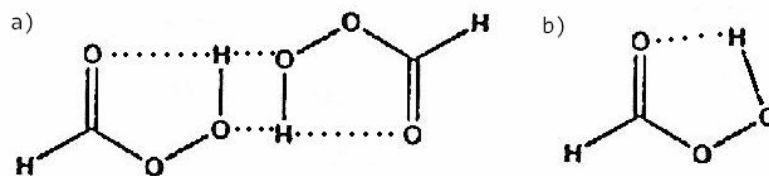
TAULUKKO III 76 % (HTP sama kuin 90 %) muurahaishapon pH, myrkyllisyys ja altistuksen raja-arvot¹¹

pH-arvo	Välitön myrkyllisyys		Altistuksen raja-arvot	
	LD50 / suun kautta / rotta	LC50 / hengitysteitse / 4h / rotta	HTP (8 h)	HTP (15 min)
<1	> 1210 mg/kg	> 7.4 mg / l	3 ppm = 5 mg/m ³	10 ppm = 19 mg/m ³

3.3 Permuurahaishappo

Kuten alifaattisilla peroksihapoilla yleensä, permuurahaishapolla on vahva ja epämiellyttävä ominaishaju. Permuurahaishappo on väritön ihoa ja limakalvoja ärsyttävä neste. Permuurahaishapon höyry on erittäin ärsyttävää ja aiheuttaa kivuliaita polttoalueita iholle. Se on veteen liukeneva ja hajoaa nopeasti, noin 10-kertaisesti nopeammin kuin peretikkahappo.¹

Permuurahaishappo esiintyy kiinteänä dimeerinä, nesteenä ja höyrynä molekyyllinsäisen vetysidoksen muodostamana kelaattirakenteisena.¹ Permuurahaishapon molekyyllirakenne kiinteänä ja nesteenä sekä höyrynä on esitetty kuvassa 1.



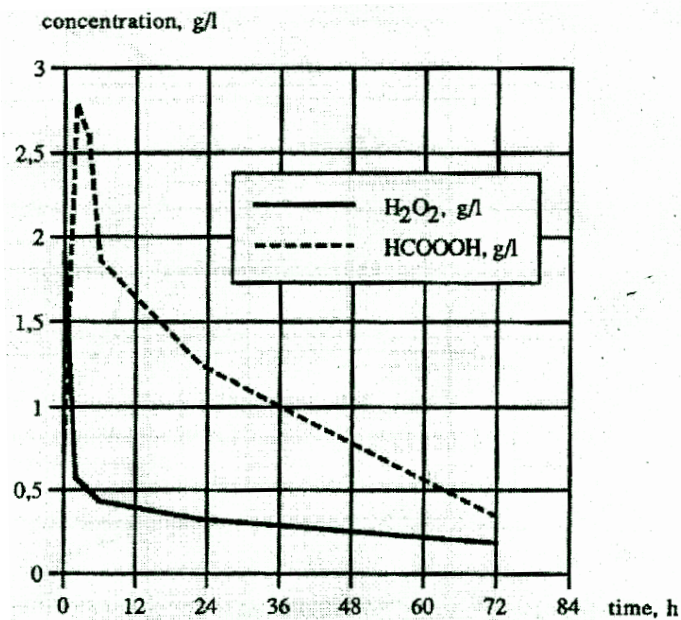
KUVA 1 Permuurahaishapon molekyyllirakenne kiinteänä (a) ja nesteenä sekä kaasuna (b)¹

Kelaattirakenteestaan johtuen peroksimuurahaishappo on heikompi happo (pKa 7,6) kuin vastaava karboksyylihappo, muurahaishappo. Samasta syystä se on myös muurahaishappoa haihtuvampi. Permuurahaishappo liukenee veteen, muurahaishappoon, etanoliin, dietyylieetteriin, kloroformiin, bentseeniin sekä muihin orgaanisiin liuottimiin.¹

Permuurahaishappo on hyvin herkkä räjähtämään kuumennettaessa. Varsinkin suurten pitoisuuksien käsittelyssä tulee noudattaa suurta tarkkuutta. Kiinteä peretikkahappo voi räjähtää kiinteänä jo -20 °C, permuurahaishappo jopa vielä kylmempänä.¹ Permuurahaishappo on hyvin epävakaa ja voi räjähtää konsentroituna liuoksina jo huoneen lämpötilassa.

Permuurahaishapon räjähdyspitoisuuden alarajalle ei ole julkaistu arvoa, mutta >60 % liuosten (muurahaishapossa) on ilmoitettu räjähtävän epäpuhtauksista kuten sinkkipöly, lyijydioksidi, lyijymönjä ja natriumatsidi.¹

Permuurahaishappo hajoaa joko hiilidioksidiksi ja vedeksi tai muurahaishapoksi ja vedeksi. Kuvassa 2 on esitetty permuurahaishapon konsentraation muutos 22 °C lämpötilassa 72 tunnin ajalta muurahaishappoliuoksessa.



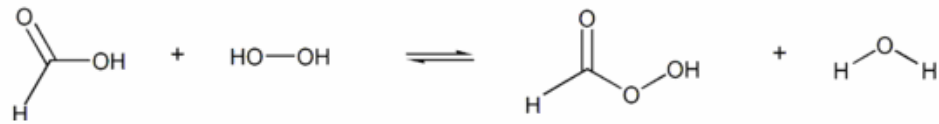
KUVA 2 Permuurahaishapon hajoaminen muurahaishappoliuoksessa 22 °C lämpötilassa¹¹

Kuvasta 2 nähdään permuurahaishapon pitoisuuden puolittuvan noin 18 tunnissa. Kirjallisuudessa on ilmoitettu 90 % permuurahaishapon muurahaishappoliuoksen menettävän noin 25 % aktiivisesta hapestaan 24 tunnissa 0 °C lämpötilassa.¹ Permuurahaishapon käänteisreaktion arvoa ei löytynyt julkisista tietokannoista, mutta hyvänä arviona voidaan pitää peretikkahapon hajoamisnopeuden 10-kertaa. Peretikkahapon hajoamisen reaktionopeusvakio 25 °C:ssa on $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{h}$.¹²

Permuurahaishapon säilyvyyttä voidaan parantaa stabiloimalla se esimerkiksi fosforihappojen asylointituotteilla.¹³ Permuurahaishapon stabilointia käsitellään raportissa tarkemmin kappaleessa 7.2 Tuotteen stabilointi.

4 Permuurahaishapon reaktiokinetiikka

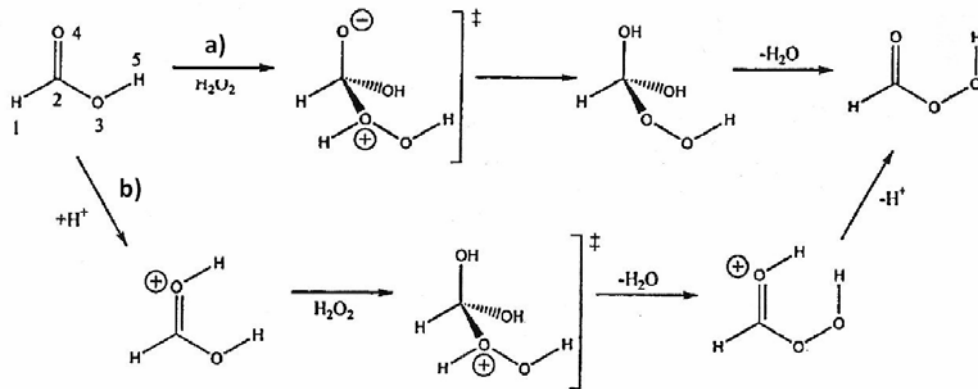
Yleisin permuurahaishapon valmistusmenetelmä on muurahaishapon ja vetyperoksidin reaktio joko happokatalyytin läsnä ollessa, tai ilman. Reaktio voidaan katalysoida dehydratoivalla hapolla kuten rikkihapolla.¹⁴ Reaktio on tasapainoreaktio, jonka tuotteena saadaan permuurahaishappoa ja vettä. Kuvassa 3 on esitetty ja muurahaishapon ja vetyperoksidin tasapainoreaktioyhtälö.



KUVA 3 Muurahaishapon ja vetyperoksidin tasapainoreaktio

4.1 Reaktiomekanismi

Kuvassa 4 on esitetty muurahaishapon reaktiomekanismi reagoitessaan vetyperoksidin kanssa happokatalysoituna ja ilman katalyyttiä.



KUVA 4 Muurahaishapon reaktiomekanismi reagoitessaan vetyperoksidin ilman katalyyttiä (a) ja happokatalysoituna (b)¹⁵

Muita käytettyjä valmistusmetodeja ovat vetyperoksidin tai alkalimetalliperoksidin reaktio happoanhydridin tai kloridien kanssa. Anhydridireaktio vaatii happomolekyylejä tuotteen suhteen 2:1, jonka lisäksi metodin haittapuolena on diasyylihappoperoksidien muodostuminen. Diasyylihappoperoksidin diasyylihappoperoksidien hajoamisreaktio voi kiihtyä

rajastikin, jolloin syntyy vapaita happoradikaaleja. Tällöin epähaluttujen sivureaktioiden todennäköisyys ja määrä kasvaa. Perhappoja voidaan valmistaa myös karboksyylihapon esterin ja vetyperoksidin reaktiona.¹⁴

Tässä työssä tarkastellaan permuurahaishapon valmistusta suoraan vetyperoksidista ja muurahaishaposta, ilman happokatalyyttiä.

Jääskeläinen¹² on esittänyt permuurahaishapon reaktionopeusvakiota kokeellisesti määritetyn arvon kolmessa eri lämpötilassa. Permuurahaishapon reaktionopeusvakiota ja aktivoitumisenergiaa on esitetty taulukossa IV.

TAULUKKO IV Permuurahaishapon reaktionopeus sekä aktivoitumisenergia¹²

Lämpötila K	Reaktionopeusvakio m ³ /(mol s)	Aktivoitumisenergia kJ/mol
286	$4.194 \cdot 10^{-9}$	
295	$8.222 \cdot 10^{-9}$	34 (+-) 12
310	$1.314 \cdot 10^{-8}$	

Reaktionopeusvakio riippuu yleensä vain lämpötilasta ja saa korkeammilla lämpötiloilla suuremman arvon, joten suuremmilla lämpötilan arvoilla saavutetaan lyhyempi reaktioaika. Tästä syystä reaktiolämpötilaksi suunniteltavalle reaktorille valittiin 310 K.

Permuurahaishapon muodostumisreaktio on eksoterminen ja toista kertalukua. Reaktiomekanismiltaan toista kertalukua olevan reaktion reaktiotuotteen pitoisuuksien käänteisluvut muuttuvat lineaarisesti ajan funktiona. Reaktionopeusvakiota (reaktionopeuskertoimen) k yleisimmin käytetty lämpötilariippuvuusmalli on Arrheniuksen yhtälö:

$$k = A_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1)$$

jossa k reaktionopeusvakio, dm³/mol s
 A_0 reaktion frekvenssitekijä, dm³/mol s
 E reaktion aktivoitumisenergia, J/mol
 R kaasuvakio, 8,314 J/mol K
 T lämpötila, K

4.2 Reaktiionopeus

Laskemalla Matlab R2006b – version ode23-funktiolla pitoisuuden muutokset ajan funktiona ja piirtämällä ne kuvaajaan voitiin määrittää viipymäaika halutun pitoisuuden saavuttamiseksi isotermissä olosuhteissa.

Ode23-funktio käyttää 2. tai 3. asteen Rungen-Kuttan menetelmää, kun taas ode45-funktio käyttää 4. tai 5. asteen Rungen-Kuttan-Fehlbergin menetelmää. Ode45 antaa tarkemman vastauksen ja vaatii vähemmän askeleita kuin ode23, mutta vaatii enemmän liukulukulaskentaa ja saattaa antaa muuttuvasta askelpituudestaan johtuen epätasaisen näköisen käyrän.¹⁶

4.2.1 Reaktiionopeuden laskenta

Reaktiionopeusyhtälö kuvaa reaktion nopeutta tietyissä olosuhteissa tietyn komponentin suhteen. Permuurahaishapon reaktiionopeusvakio on määritetty kokeellisesti ja Jääskeläinen¹² on todennut sen noudattavan toista kertalukua, eli reaktiotuotteen pitoisuuksien käänteisluvut muuttuvat lineaarisesti ajan funktiona. Permuurahaishapon reaktioyhtälö voidaan esittää:



jossa	A,B	vetyperoksidi ja muurahaishappo, mol
	C,D	permuurahaishappo ja vesi, mol
	k_1	permuurahaishapon muodostumisnopeus, dm ³ /mol s
	k_2	permuurahaishapon hajoamisnopeus, dm ³ /mol s

Koska reaktion kokonaiskertaluku on osittaiskertalukujen summa ja reaktio on kaksimolekyylinen, voidaan reaktiionopeusvakion avulla muodostaa reaktiionopeudelle yhtälö. Reaktiionopeusvakiota laskettaessa otettiin huomioon permuurahaishapon käänteisreaktio, jonka reaktiionopeusvakion approksimaationa käytettiin peretikkahapon käänteisreaktion kymmenkertaista arvoa. Yhtälöissä (3 ja 4) on esitetty reaktiionopeusvakion yhtälöt lähtöaineille (3) ja tuotteille (4).

$$r_{FA,HP} = \frac{dC_{FA,HP}}{dt} = -k_1 C_{FA} C_{HP} + (10 \cdot k_2) C_{PFA} C_W \quad (3)$$

$$r_{PFA,W} = \frac{dC_{PFA,W}}{dt} = k_1 C_{FA} C_{HP} - (10 \cdot k_2) C_{PFA} C_W \quad (4)$$

joissa $r_{FA,HP}$ reaktionopeus lähtöaineille, mol/dm³ s

$r_{PFA,W}$ reaktionopeus tuotteille, mol/dm³ s

k_1 permuurahaishapon muodostumisnopeus, dm³/mol s

k_2 peretikkahapon hajoamisnopeus, dm³/mol s

C_{FA} muurahaishapon pitoisuus, mol/dm³

C_{HP} vetyperoksidin pitoisuus, mol/dm³

C_{PFA} permuurahaishapon pitoisuus, mol/dm³

C_W veden pitoisuus, mol/dm³

Jotta reaktionopeus voitaisiin ratkaista, tuli selvittää lähtöaineiden alkukonsentraatiot. Koska permuurahaishappoa haluttiin 100 kg/h, voitiin laskea sen moolivirta ulostulossa yhtälöllä:

$$F_A = \frac{\dot{m}_A}{M_w} \quad (5)$$

joissa F_A komponentin A moolivirta, mol/s

\dot{m}_A komponentin A massavirta, kg/s

M_w komponentin A moolimassa, kg/kmol

Halutuksi konversioksi määriteltiin 10 %, jolloin permuurahaishapon osuus tuotevirrasta on 6.2 paino-%. Permuurahaishapon paino-osuus on tällöin turvallisissa rajoissa, eikä spontaanin räjähdysten vaaraa ole. Virtausreaktorissa komponentin A konversio määritellään syötön ja ulostulevan moolivirran avulla konversion kasvaessa reaktioajan pidentyessä. Reaktion konversio määriteltiin reagoineen vetyperoksidin moolivirran suhteessa vetyperoksidin syötön moolivirtaan. Koska vetyperoksidia ja muurahaishappoa kuluu molempia 1 mol muodostunutta permuurahaishappomoolia kohden, voitiin konversion yhtälöstä

(6) ratkaista muurahaishapon ja vetyperoksidin syötön ainemäärät. Reaktiossa kulunut moolivirta vastaa siis haluttua permuurahaishapon moolivirtaa.

$$X_A = \frac{F_{Ain} - F_{Aout}}{F_{Ain}} \quad (6)$$

jossa X_A reaktion konversio, -

F_{Ain} komponentin A syötön moolivirta, mol/s

F_{Aout} komponentin A ulostuleva moolivirta, mol/s

Veden moolivirtaus syötössä saatiin laskettua muurahaishapon ja vetyperoksidin pitoisuuksista. Vetyperoksidi oli 55 % ja muurahaishappoa käsiteltiin laskennassa 100 %:na liuoksena. Vetyperoksidin tilavuusvirrasta 45 % oli täten vettä. Massavirrat ratkaistiin yhtälön (5) avulla moolivirroista ja tilavuusvirrat massavirroista yhtälöllä (7).

$$v_A = \frac{\dot{m}_A}{\rho_A} \quad (7)$$

jossa v_A komponentin A tilavuusvirta, m³/s

ρ_A komponentin A tiheys, kg/m³

Konsentraatiot voidaan laskea komponentin moolivirran ja tilavuusvirran avulla:

$$C_A = \frac{F_A}{v} \quad (8)$$

jossa C_A komponentin A konsentraatio, mol/m³

v reaktioseoksen tilavuusvirta, m³/s

Komponenttien massa-, tilavuus- ja moolivirrat, konsentraatiot sekä tilavuusosuudet sisään- ja ulostuleville virroille on esitetty taulukoissa V ja VI.

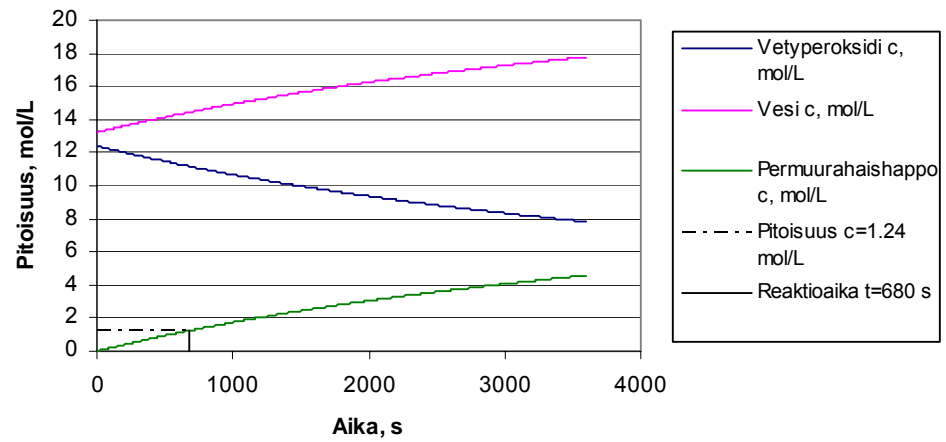
	Massavirta kg/s	Tilavuusvirta m ³ /h	Moolivirta mol/s	Konsentraatio kmol/m ³	Tilavuusosuus %
Vetyperoksidi	0.152	0.38	4.48	12.41	29
Muurahaishappo	0.206	0.61	4.48	12.41	47
Vesi	0.086	0.31	4.76	13.20	24
Σ	0.444	1.30	13.72	38.01	100

	Massavirta kg/s	Tilavuusvirta m ³ /h	Moolivirta mol/s	Konsentraatio kmol/m ³	Tilavuusosuus %
Vetyperoksidi	0.137	0.34	4.03	11.13	26
Muurahaishappo	0.186	0.55	4.03	11.13	42
Vesi	0.094	0.34	5.21	14.40	26
Permuurahaishappo	0.028	0.07	0.45	1.24	6
Σ	0.444	1.30	13.72	37.90	100

4.2.2 Viipymääajan ratkaiseminen Matlabin differentiaaliratkaisijalla

Matlabilla ratkaistiin differentiaaliyhtälö dc/dt laskemalla annetulla t :n välillä kutakin t :n arvoa vastaavat pitoisuudet. Pitoisuuden muutos dc/dt vastaa reaktionopeutta askeleella dt .

Taulukosta V nähdään, että 10 % konversiolla saadaan permuurahaishapon konsentraatioksi ulostulokohdassa 1.24 kmol/m³. Matlabilla kirjoitettiin funktio, joka palautti muuttuneen vektorin (pitoisuus) arvon. Funktiossa laskettiin askeleittain pitoisuudet vetyperoksidille, vedelle sekä permuurahaishapolle. Vektorialkiot tallennettiin MS Exceliin, jossa määritettiin haluttua 10 % konversiota vastaavan konsentraation saavuttamiseksi kulunut aika. Kuvassa 5 on esitetty pitoisuuksien muutokset aikavälillä 0-1 h ja haluttua pitoisuutta vastaava viipymäaika.



KUVA 5 Matlabilla lasketut pitoisuudet ja permuurahaishapon loppupitoisuutta vastaava reaktioaika

Reaktio saavuttaa permuurahaishapon konsentraation 1.24 kmol/m^3 680 sekunnissa, mikä asetettiin viipymääjäksi.

5 Reaktorin mitoitus

Jatkuvatoimisen putkireaktorin suunnittelun lähtökohdiksi otettiin määritetty viipymäaika sekä haluttu virtausnopeus 0.2–0.7 m/s. Putkistosuunnittelussa voidaan käyttää putkiston nimelliskokoa, mutta virtauksen mitoittamisessa tulee käyttää putkiston sisähalkaisijaa. Putkiston mitoittamisessa voidaan käyttää lähtökohtana läpimittanormia NS (läpimittanormi) tai ISO (sisämittanormi).

Reaktoriputken halkaisijaksi valittiin ISO-standardin mukainen DN 40-putken nimelliskokoa vastaava 1.5 tuuman putki, jonka ulkohalkaisija on 48.3 mm ja seinämävahvuus 2.6 mm.¹⁷ Putken materiaaliksi valittiin hiiliteräs, joka korroosion välttämiseksi pinnoitettiin sopivalla materiaalilla.

5.1 Reaktioputken pinnoitus

Reaktiokomponenteille sopivia pinnoitusmateriaaleja ovat mm. PVC, PE, PVDF, PP ja polytetrafluorieteeni (PTFE). Pinnoitusmateriaaliksi valittiin PTFE sen hyvän kemikaalikestävyyden sekä pienen staattisen kitkakertoimen vuoksi. Polytetrafluorieteeni on reagoimaton ja yleisesti kemikaalien säilytyksessä käytetty muovi. Pinnoitus tehdään yleensä sintraamalla PTFE-jauhe metallipintaan sulamispistettään alhaisemmassa lämpötilassa.

Muovipinnoittamiseen erikoistuneen Precisioncoatingin ohjejulkaisun¹⁸ mukaan pinnoituspaksuutena käytetään yleensä 0.02–0.127 mm:ä. PTFE:n lämmönjohtavuus on 0.25 W/m²K.¹⁹ Alhaisesta lämmönjohtavuudesta johtuen pinnoite toimii putkireaktorissa lämmöneristeenä, muttei merkittävästi vaikuta lämmön-siirtoon ohuutensa vuoksi. PTFE:n pinnoituspaksuudeksi valittiin 0.127 mm.

5.2 Putkireaktorin pituus ja tilavuus

Virtausreaktorin viipymäaika voidaan esittää yhtälöllä (9), josta ratkaistiin reaktioseoksen tilavuus. Koska reaktioseoksen tilavuus ei muutu, vastaa se vaadittua putkireaktorin tilavuutta. Putkireaktorin tilavuus on esitetty taulukossa VII.

$$\tau = \frac{V_r}{v} \quad (9)$$

jossa τ viipymäaika, s
 V_r reaktioseoksen tilavuus, m³

Reaktoriputken pituus laskettiin reaktoriputken poikkipinta-alan avulla yhtälöllä (10). Putkireaktorin pituus on esitetty taulukossa VII.

$$L = \frac{V_r}{A} \quad (10)$$

jossa L reaktoriputken pituus, m
 A reaktoriputken poikkipinta-ala, m²

Putkireaktorin poikkileikkauksen pinta-alan laskemiseksi ratkaistiin sisähalkaisija ulkohalkaisijasta seinämävahvuuden ja pinnoitteen paksuuden avulla.

Haluttu virtausnopeusalue oli 0.2–0.7 m/s. Virtausnopeuden suuruuteen voitiin vaikuttaa putken valinnalla. Virtausnopeus reaktoriputkessa saadaan yhtälöllä (11). Virtausnopeuden arvo 1.5 tuuman pinnoitetulla putkella on esitetty taulukossa VII.

$$w = \frac{v}{A} \quad (11)$$

jossa w virtausnopeus, m/s

Virtauksen haluttiin olevan turbulentilla alueella sekoituksen ja reaktion etenemisen tehostamiseksi. Virtaus on laminaaria, kun Reynoldsin luku on alle 2000 ja turbulenttia kun Reynoldsin luku on yli 2000. Täydellisesti turbulenttia on virtaus, jonka Re on $> 10^5$. Reynoldsin luku lasketaan yhtälöllä:

$$\text{Re} = \frac{\rho w d_s}{\mu} \quad (12)$$

jossa ρ reaktioseoksen tiheys, kg/m³
 d_s putken sisähalkaisija, m

μ reaktioseoksen viskositeetti, Pas

Reynoldsin luvuksi saatiin 10413, joten virtaus on turbulenttista.

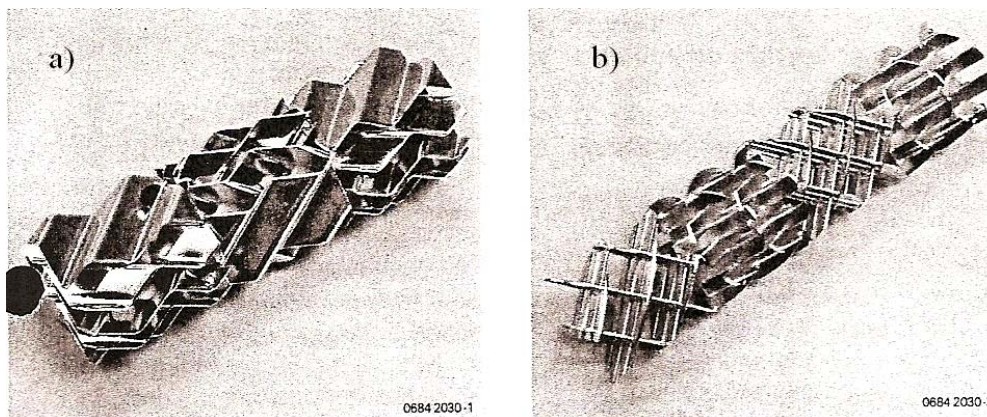
TAULUKKO VII Putkireaktorin mitat, kun putkireaktorin sisähalkaisija on 42.85 mm

Putkireaktorin tiedot			Materiaalitiedot		
Reaktorin tilavuus	0,25	m ³	Seinämävahvuus	2,60	mm
Reaktoriputken pituus	170	m	Pinnoitteen paksuus	0,127	mm
Reaktoriputken ulkohalkaisija	48,30	mm			
Reaktoriputken sisähalkaisija	42,85	mm			
Virtausnopeus	0,25	m/s			
Viipymäaika	680	s			

5.3 Sulzerin staattiset sekoittimet

Staattisten sekoittimien käytön tarkoitus on homogenisoida virtojen seos käyttämättä liikkuvia osia. Staattisia sekoittimia käytetään jatkuvatoimisissa prosesseissa ja niillä saavutetaan tasainen konsentraatio-, lämpötila ja nopeusjakauma. Sekoittimet sisältävät virtaa leikkaavia virtauskanavia, jotka jakavat virran useiksi osavirroiksi tasoittaen poikkileikkauksen pinta-alan pitoisuus- ja virtausolosuhteita sekä tehostaen lämmönsiirtoa.²⁰

Sulzerilla on useita erimallisia sekoittimia virtausalueesta, aineista ja niiden viskositeeteista riippuen. Sulzerin sekoittimista SMV-tyyppin sekoitin on tarkoitettu turbulentille virtaukselle ja SMXL- ja SMX-tyyppin sekoittimet laminaarille virtaukselle.²⁰ Kuvassa 6 on esitetty SMV- ja SMX-tyyppin sekoittimet.



KUVA 6 Sulzerin SMV-tyyppin sekoitin kolmella elementillä (a) ja SMX-tyyppin sekoitin neljällä elementillä²⁰

SMV-tyypin sekoitin on suunniteltu turbulentille virtaukselle alhaisen viskositeetin nesteille, joten prosessissa käytettäväksi sekoitin-tyypiksi valittiin SMV-tyypin sekoitin. 1.5 tuuman putkilinjaan suunnitellun SMV-sekoittimen tietoja on esitetty taulukossa VIII.

TAULUKKO VIII 1.5” putkelle suunnitellun Sulzerin SMV-tyypin sekoittimen tietoja²⁰

Sisähalkaisija, D mm	Elementin pituus, L _E mm	Newtonin luku, Ne
43.1	40	3

5.4 Putkireaktorin painehäviö

Virtaus vaatii paine-eron ja aiheuttaa sisäisen energian nousun, joka yleensä vastaa pientä lämpötilan kasvua. Sisäisen energian nousu huomioidaan painehäviönä. Tarvittavan pumpun mitoittamiseksi voidaan painehäviö laskea yhtälöllä:

$$\Delta p_H = \left(\frac{L}{d_s} \zeta_D + \sum \zeta_K \right) \frac{\rho w^2}{2} + \Delta p_{SMV} \quad (13)$$

jossa Δp_H putkiston kokonaispainehäviö, Pa

ζ_D putkivastuskerroin, -

ζ_K paikallisvastus, -

Δp_{SMV} staattisen sekoittimen painehäviö, Pa

5.4.1 Sulzerin SMV-tyypin sekoittimien aiheuttama painehäviö

Staattisen sekoittimen aiheuttama painehäviö turbulentilla virtauksella voidaan laskea yhtälöllä:

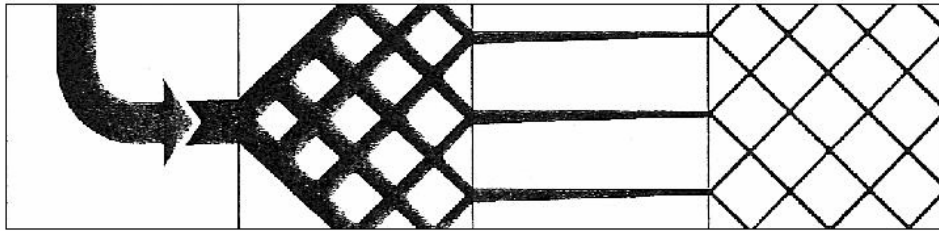
$$\Delta p_{SMV} = Ne \rho w^2 \frac{L_S}{d_s} \quad (14)$$

jossa Ne Newtonin luku, -

L_S sekoittimen pituus, m

Newtonin luku on turbulentille virtaukselle vakio ja SMV-tyyppin sekoittimelle 2-3 riippuen sekoittimen halkaisijasta. 1.5 tuuman putkilinjaan sopivalle SMV-tyyppin sekoittimelle on annettu Newtonin luvuksi 3. Sekoittimien aiheuttama painehäviö saadaan staattisten sekoittimien painehäviöiden summana. Staattisten sekoittimien painehäviö esitetty taulukossa IX.

Staattisia sekoittimia käytetään sarjoissa, joissa on useampia sekoitinelementtejä peräkkäin. Yleensä SMV-tyyppin sekoittimia tarvitaan 2-3 peräkkäistä elementtiä homogeenisen seoksen tuottamiseksi. Kuvassa 7 on esitetty virtauksen jakaantuminen kolmessa peräkkäisessä sekoitinelementissä.



KUVA 7 Virtauksen jakaantuminen virtauskanaviin kolmessa peräkkäisessä sekoittimessa

Homogeenisyys voidaan ilmaista variaatiovakiolla σ/x_m , keskiarvokonsentraation suhteena keskiarvopitoisuuteen. Hyvänä variaatiovakioiden arvona voidaan pitää arvoa 0.05, jolloin 68 % konsentraatiosta on 5 % sisällä keskiarvokonsentraatiosta.

Peräkkäisten sekoitinelementtien lukumäärää arvioitiin tarkastelemalla kahden nesteen sekoittamiseen tarvittavaa sekoittimien lukumäärää. Variaatiovakioiden suhde lisättävän aineen virtaussuhdelukuun voidaan ilmaista yhtälöllä:

$$\frac{\sigma/x_m}{CoV_0} = K_{iT} \left(\frac{L}{D} \right) \quad (15)$$

jossa σ keskihajonta, -

x_m suhdeluku, -

CoV_0 lisättävän aineen virtaussuhdeluku, -

K_{iT} sekoittimelle ominainen vakio, 0.21 (SMV)

Lisättävän aineen virtaussuhdeluku voidaan laskea yhtälöllä:

$$CoV_0 = \sqrt{\frac{1-x_m}{x_m}} \quad (16)$$

Keskiarvopitoisuus laskettiin yhtälöllä:

$$x_m = \frac{v_{VP}}{v_{VP} + v_{MH}} \quad (17)$$

jossa v_{VP} vetyperoksidin (100 %) tilavuusvirran keskiarvo, m³/h

v_{MH} muurahaishapon (100 %) tilavuusvirran keskiarvo, m³/h

Yhtälöstä (15) ratkaistiin L/D , jonka arvoksi saatiin 2.682. Koska yhden 1.5 tuuman putkijonalle tarkoitettun SMV-tyypin sekoittimen L/D on 0.928, saadaan peräkkäin asennettavien elementtien lukumääräksi kolme. Jokaisessa sekoitinjärjestelmässä käytetään siis kolmea peräkkäistä elementtiä, joista keskimäinen asennetaan akselinsa suhteen 90° kulmassa ensimmäiseen ja kolmanteen elementtiin nähden.

Sekoittimien jälkeisen tyhjän tilan määrittämisessä huomioitiin virtauksen orientoituminen sekä viskositeetit. Pumpattavien nesteiden viskositeettierot eivät ole erityisen suuria, eikä gravitaatiovoima merkittävästi vaikuta virtaukseen pystyrakenteisessa reaktorissa. Sekoittimien sarjojen välinen pituus, L_V , on tyhjää putkea. Tyhjän putken osuudeksi valittiin kolmen SMV-elementin sarjan, L_S , 7-kertainen pituus ($L_V = 7 L_S$). Tyhjän putken osuuden valintaa puolsi myös turbulenti virtaus. Taulukossa IX on esitetty sekoitinsarjan ja tyhjän putken mitat sekä elementtien ja järjestelmien lukumäärä reaktorissa. Kolmen sekoitinelementin ja tyhjän putken osuus muodostavat yhdessä yhden sekoitinjärjestelmän.

TAULUKKO IX Sekoitinjärjestelmien tiedot

Yhden SMV:n pituus, L_E mm	Kolmen SMV:n pituus, L_S mm	Tyhjän putken pituus, L_V mm	Elementtejä reaktorissa	Sekoitinjärjestelmiä reaktorissa	SMV-sekoittimien kokonais-painehäviö bar
40	120	840	531	177	1.30

5.4.2 Putkiston kokonaispainehäviö

Painehäviö lasketaan yhtälöllä (13), jonka ratkaisemiseksi tuli selvittää putkivastuskerroin sekä paikallisvastukset. Putkiston kokonaispainehäviö on esitetty taulukossa X. Putkivastuskerroin aiheutuu kitkasta ja on Reynoldsin luvun ja putken suhteellisen karheuden funktio:

$$\zeta_D = f\left(\text{Re}, \frac{\varepsilon}{d_s}\right) \quad (18)$$

jossa ε putken karheus, m

Putkivastuskerroin turbulentilla alueella voidaan laskea Serghidesin²¹ esittämällä kokeellisella yhtälöllä:

$$\zeta_D = \left[4.781 - \frac{(a - 4.781)^2}{(b - 2a + 4.781)}\right]^{-2} \quad (19)$$

jossa a apumuuttuja, -

b apumuuttuja, -

Apumuuttujat a ja b voidaan laskea yhtälöillä:

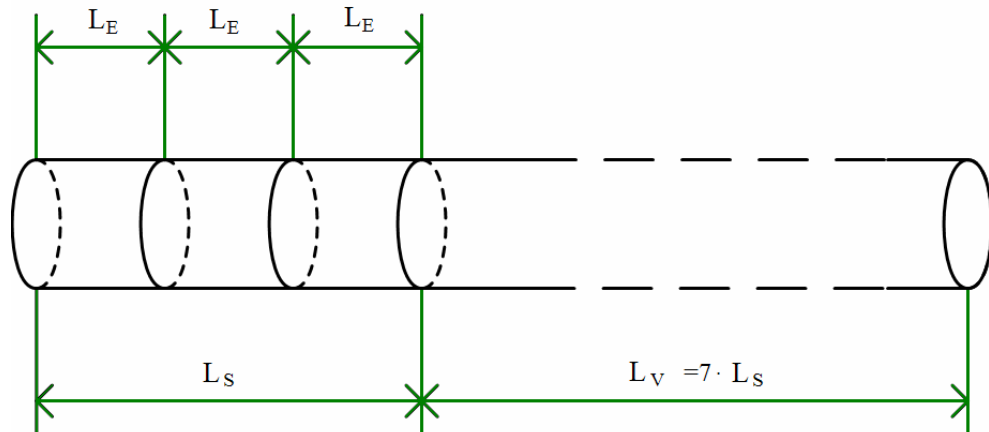
$$a = -2 \log \left[\frac{\varepsilon}{3.7d} + \frac{12}{\text{Re}} \right] \quad (20)$$

$$b = -2 \log \left[\frac{\varepsilon}{3.7d} + 2.51 \frac{a}{\text{Re}} \right] \quad (21)$$

Putken sisäpinta on pinnoitettu PTFE:llä, jonka karheudeksi Niebuhr²² on esittänyt 100 nm. Putkivastuskertoimen arvo on esitetty taulukossa X.

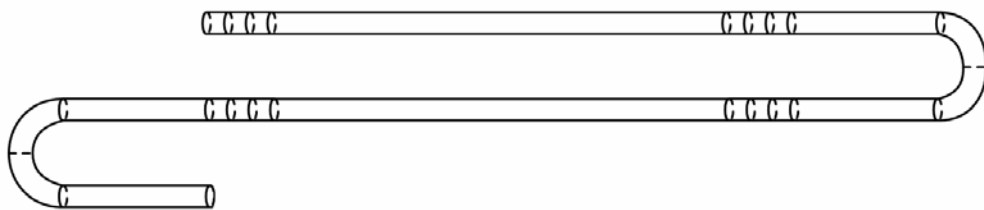
Reaktorin putkikäyrien aiheuttamien paikallisvastusten laskemiseksi tuli suunnitella reaktorin rakenne. Rakenteessa päädyttiin ratkaisuun, jossa 170 metrin reaktoriputki jaettiin 45 osaan.

Sekoitinelementit, pituudeltaan L_E (40 mm), on järjestetty kolmen sarjoihin. Yhden sarjan pituus on L_S . Sarjaa seuraavan tyhjän putken osuus, L_V , vastaa seitsemän sekoitinelementtisarjan pituutta. Tätä kutsutaan sekoitinjärjestelmäksi (Kuva 8). Sarjan pituus on 120 mm, joten sekoitinjärjestelmän kokonaispituus tyhjä putki huomioiden on 960 mm.



KUVA 8 Sekoitinjärjestelmässä on kolme peräkkäistä SMV-tyyppin staattista sekoitinta sarjassa, jonka jälkeen seuraa tyhjän putken osuus

Reaktoriputki jaettiin 45 osaan. Osissa 1-44 on kussakin neljä sekoitinjärjestelmää peräkkäin kuvan 9 esittämällä tavalla järjestettyinä. Yhteensä osissa 1-44 on 176 sekoitinjärjestelmää, joissa on kaikkiaan 528 SMV-tyyppin sekoitinelementtiä.

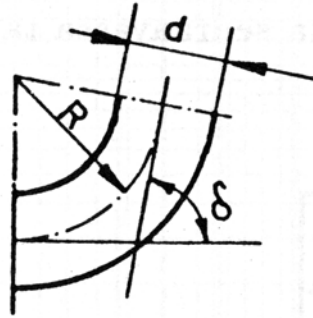


KUVA 9 Osat 1-44 koostuvat neljästä peräkkäisestä sekoitinjärjestelmästä. Kussakin osassa on neljä 90° putkikäyrää

Osissa 1-44 on kussakin neljä 90° putkikäyrää. Kaiken kaikkiaan niissä on yhteensä 176 90° putkikäyrää.

Viimeinen, 45:s, osa käsittää kolme sekoitinelementtiä peräkkäin ja seitsemän suhteellista pituutta tyhjää suoraa putkea, siis yhden kuvan 8 mukaisen sekoitinjärjestelmän. Suunnitelman mukaisessa putkireaktorissa on kaikkiaan 531 SMV-tyyppin staattista sekoitinelementtiä ja 176 90° putkikäyrää.

Putkistossa käytettävien mutkien säteenä (putken keskikohtasta) käytettiin putken ulkohalkaisijaa kerrottuna kahdella. Kuvassa 10 on esitetty putkikäyrän mittojen määrittäminen.



KUVA 10 Putkikäyrän säde R , putken ulkohalkaisija d sekä mutkan kaarevuus δ ²³

Putkikäyrien säde määritettiin yhtälöllä:

$$R_k = 2d_u \quad (22)$$

jossa R_k putkikäyrän säde putken keskipisteeseen, m

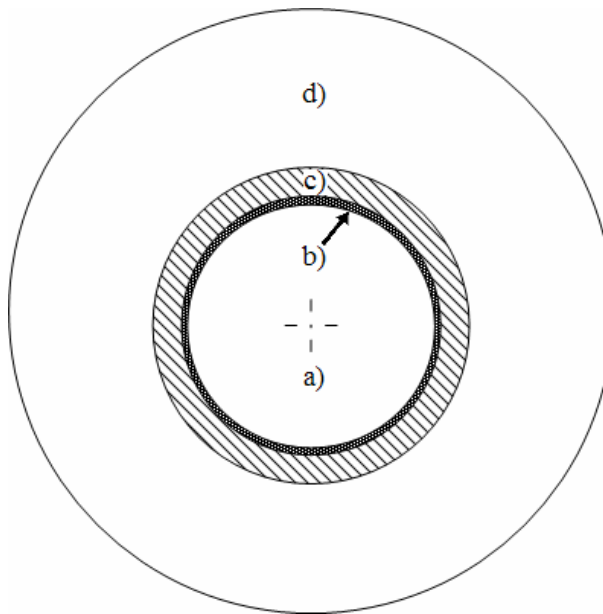
d_u putken ulkohalkaisija, m

Keskinen²³ on esittänyt sileäpintaiselle 90° putkikäyrän kertavastuksen arvoksi $\zeta_K = 0.14$. Taulukossa X on esitetty kertavastusten summa kokoonpanossa, jossa on 176 90° putkikäyrää.

TAULUKKO X Putkiston virtausvastuskertoimet sekä painehäviöt					
Putkivastuskerroin, ζ_D	Kertavastusten summa, $\Sigma\zeta_K$	Dynaaminen painehäviö kPa	Staattisten sekoittimien painehäviö kPa	Putkiston kokonaispainehäviö	
				kPa	bar
0.031	24.640	4.5	129.8	134.3	1.34

6 Lämmönsiirto putkireaktorissa

Permuurahaishapon muodostumisreaktio on eksoterminen. Reaktion tuottama lämpö siirtyy reaktioputken PTFE-pinnoitteen ja hiiliteräksen läpi ja edelleen lämmönsiirtonesteeseen. Reaktioputki on sijoitettu isomman putken sisään, johonka jäähdyttävä neste pumpataan. Putkireaktorin poikkileikkaus on esitetty kuvassa 11. Kyseessä on siis kaksoisputkilämmönsiirrin.



KUVA 11 Reaktoriputkessa kulkevan reaktioseoksen (a) lämpö siirtyy PTFE-pinnoitteen (b) ja hiiliteräksen (c) läpi vaippapuolen lämmönsiirtofluidiin (d)

6.1 Lämmönsiirtoneste

Lämmönsiirtonesteen valinnassa painotettiin nesteen taloudellisuutta, kierrätettävyyttä sekä fysikaalisia ominaisuuksia. Kaasuilla lämmönsiirto on epätasaista, lämpötilan hallinta on vaikeaa ja niillä on nesteisiin verrattuna alhainen lämpökapasiteetti sekä lämmönjohtavuuskyky.

Vesi on ylivoimaisesti eniten käytetty lämmönsiirtoneste. Vesi soveltuu erinomaisesti reaktorin lämmönsiirtonesteeksi sen alhaisen kustannuksen, helpon saatavuutensa ja helpon pumpattavuutensa vuoksi. Rajoittava tekijä veden käytölle on sen kapeahko käyttölämpötila-alue.

Käyttämällä glykoli-vesi – seosta voidaan Ilveksen²⁴ mukaan laajentaa käyttölämpötilaa -50–175 °C:een, mutta suunnittelunäkökohdasta glykoli-vesi – seoksen käytölle ei ole perusteita.

Vesi-glykoli – seokset, kuten puhdas vesikin, ovat korroosioherkkiä rautayhdisteiden kanssa. Yleisesti kemiallista korroosiota estetään käyttämällä inhibiittoria, joka muodostaa suojakalvon materiaalin pinnalle. Inhibiittorit kuitenkin hajoavat kuumuuden, virtauksen ja paineen vaikutuksesta ajan myötä ja menettävät vaikutustaan. Korroosion syntymistä voidaan seurata sähkökemialliseen mittaamiseen perustuvalla detektorilla, jolloin lämmönsiirtoneste voidaan uusia tai vaihtaa ennen korroosion kiihtymistä.²⁴

Koska reaktorin suunniteltu käyttölämpötila-alue on 0-60 °C, valittiin lämmönsiirtonesteeksi inhiboitu nestemäinen vesi. Veden höyrynpaine on prosessin lämpötila-alueella hyvin pieni ja lämmönjohtokyky hyvä. Korroosion välttämiseksi tulee veden pH, happipitoisuus sekä lämpötila säätää oikein. Taulukossa XI on esitetty veden fysikaalisia ominaisuuksia eri lämpötiloissa.

TAULUKKO XI Veden fysikaalisia ominaisuuksia²³

Lämpötila °C	Höyrynpaine mbar	Dyn. Viskositeetti mPa s	Lämmönjohtavuus W/(m K)	Ominaislämpö kJ/(kg K)
0	6.1	1.7921	0.5535	4.2169
10	12.3	1.3077	0.5767	4.1914
20	23.4	1.0049	0.5971	4.1811
30	42.5	0.8007	0.6149	4.1777
40	73.9	0.6560	0.6303	4.1778
50	124.0	0.5494	0.6433	4.1800
60	200.0	0.4687	0.6543	4.1836

6.2 Komponenttien pitoisuuden ja reaktion lämmönkehityksen ratkaiseminen Matlabilla

Lämmönkehitys ratkaistiin laskemalla askeleittain ensin komponenttien pitoisuuksien muutos ja lämmönkehitys uusilla pitoisuuksilla askeleen aikana. Tämän jälkeen saatu lämpötila lisättiin alkulämpötilaan ja asetettiin seuraavan askeleen lämpötilaksi.

Numeerinen ratkaisu suoritettiin Eulerin menetelmällä. Komponenttien pitoisuus uudelle askeleelle laskettiin yhtälöllä (23) ja lämpötila vastaavasti yhtälöllä (24).

$$c_{i+1} = c_i + \Delta c \quad (23)$$

$$T_{i+1} = T_i + \Delta T \quad (24)$$

Pitoisuudet kullakin askeleella voitiin laskea antamalla lähtöpitoisuuksiksi massataseista saadut lähtökonsentraatiot ja ratkaisemalla reaktionopeuden yhtälöllä (3 tai 4) komponentin pitoisuuden muutos askeleella $i+1$.

Putkireaktorin energiatase voidaan esittää:

$$\sum_j \frac{m_j}{A} c_{pj} \frac{dT}{dL} - \left(U \frac{\pi d_s}{A} (T_J - T_R) + r_A \Delta H_r \right) = 0 \quad (25)$$

jossa m_j komponentin j massavirta, kg/s

c_{pj} komponentin j ominaislämpökapasiteetti, kJ/(kg K)

U kokonaislämmönsiirtokerroin, kJ/(m² K s)

T_J jäähdytysnesteen lämpötila, K

T_R reaktioseoksen lämpötila, K

ΔH_r reaktiolämpö, kJ/mol

Yhtälöstä (25) ratkaistiin lämpötilan muutos dT . Lisäämällä lämpötilanmuutos lähtölämpötilaan saatiin askeleen $i+1$ reaktioseoksen lämpötila yhtälön (24) mukaisesti. Reaktiolämmön arvona käytettiin Dul'nevan ja Moskvinin²⁵ määrittämää peretikkahapon reaktiolämmön arvoa $\Delta H_r = -13.7 \pm 0.1$ kJ/mol, koska permuurahaishapon reaktiolämmön arvoa ei ollut käytettävissä. Jäähdytysveden lämpötila pidettiin vakiona.

Kokonaislämmönsiirtokerroin voidaan ratkaista yhtälöllä:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \left(\frac{1}{\alpha_o} \frac{A_t}{A_r} \right) + \left(\frac{s_p}{\lambda_p} \frac{A_t}{A_{m1}} \right) + \left(\frac{s_T}{\lambda_T} \frac{A_k}{A_{m2}} \right) \quad (26)$$

jossa α_i sisäpuolen lämmönsiirtokerroin, W/(m² K)

α_o ulkopuolinen lämmönsiirtokerroin, W/(m² K)

A_t pinnoitteen ulkopinnan lämmönsiirtopinta-ala, m²

A_r	jähdytysnesteen puoleinen lämmönsiirtopinta-ala, m ²
s_p	hiiliteräseinämän paksuus, m
λ_p	hiiliteräksen lämmönjohtavuus, W/(m K)
A_{m1}	A_t :n ja A_r :n logaritminen keskiarvo, m ²
s_T	pinnoitteen paksuus, m
λ_T	pinnoitteen lämmönjohtavuus, W/(m K)
A_k	pinnoitteen sisäpinnan lämmönsiirtopinta-ala, m ²
A_{m2}	A_t :n ja A_k :n logaritminen keskiarvo, m ²

Ulkopuolisen lämmönsiirtokertoimen arvona käytettiin arvoa 500 W/(m² K). Lämmönsiirtokertoimen arvoja erilaisille tapauksille on esittänyt mm. Coulson ja Richardson²⁶. Sisäpuolinen lämmönsiirtokerroin voidaan laskea yhtälöllä:

$$\alpha_i = \frac{\lambda \cdot Nu}{d_s} \quad (27)$$

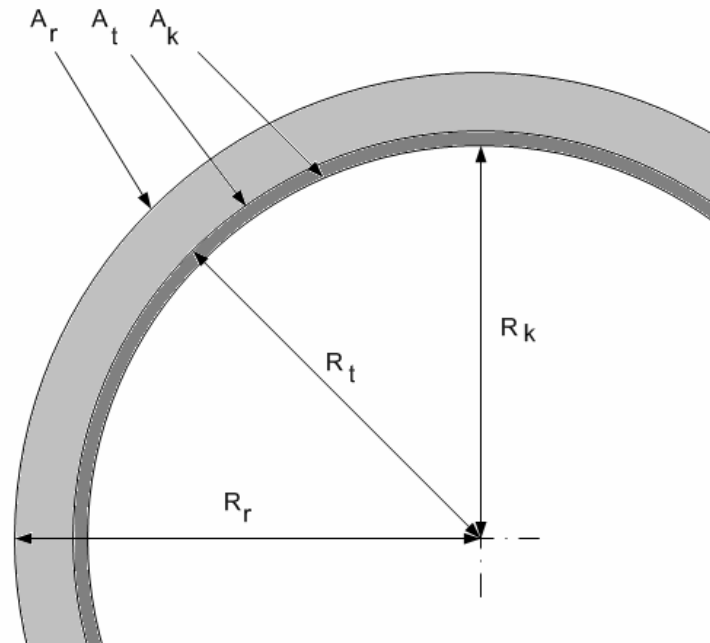
jossa λ reaktioseoksen lämmönjohtavuus, W/(m K)
 Nu Nusseltin luku, -

Reaktioseoksen lämmönjohtavuuden arvona käytettiin veden (37 °C) lämmönjohtavuuden arvoa $\lambda=0.62631$ W/(m K). Lämmönsiirtokertoimet sekä rakennemateriaalien lämmönjohtavuudet on esitetty taulukossa XI. Nusseltin luku korreloitiin staattisten sekoittimien huomioimiseksi. Nusseltin korjattu luku voidaan laskea yhtälöllä:

$$Nu = C_1 (\text{Re} \cdot \text{Pr})^{C_2} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_w} \right)^{0.14} \quad (28)$$

jossa C_1 korjausvakio ($C_1=2.6$), -
 C_2 korjausvakio ($C_2=0.35$), -
 Pr Prandtlin luku, -
 Pr_w Prandtlin luku seinämän lämpötilassa, -

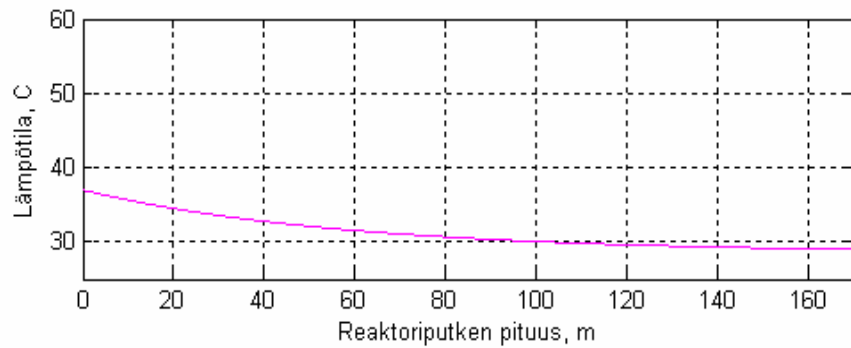
Prandtlin lukujen suhteeksi arvioitiin ≈ 1 . Reynoldsin, Nusseltin ja Prandtlin lukujen arvot on esitetty taulukossa XII. Kuvassa 12 on esitetty putken poikkileikkaus.



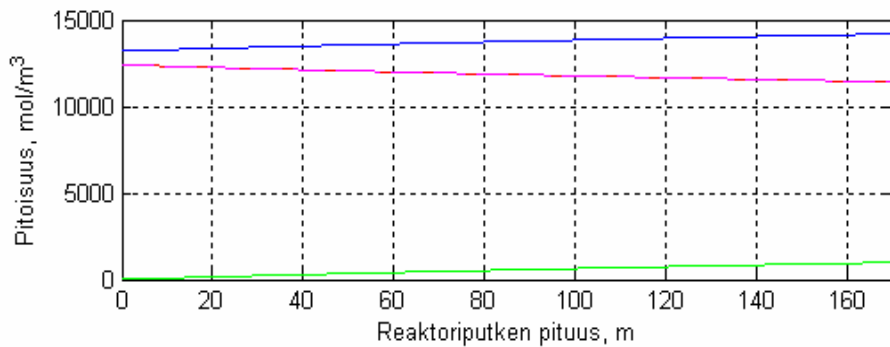
KUVA 12 Reaktoriputken poikkileikkaus, jossa säde PTFE-pinnoitteen sisäpinnalle (R_k), jonka avulla laskettiin A_k , pinnoitteen ulkopinnalle (R_t) jonka avulla laskettiin A_t , sekä säde hiiliteräspanputken ulkoreunalle (R_r) jonka avulla laskettiin A_r .

Lämmönsiirron tunnuslukuja							
λ_p [16]	λ_T [16]	λ [4]	α_i	α_o	Re	Pr	Nu
(hiiliteräs)	(PTFE)	(vesi)	(sisäpuoli)	(ulkopuoli)			
W/(m K)	W/(m K)	W/(m K)	W/(m ² K)	W/(m ² K)			
46	0.25	0.63	153	500	10413	0.0051	10.47

Eulerin menetelmällä ratkaistut reaktiolämpötila sekä komponenttien pitoisuudet on esitetty kuvissa 13 ja 14.



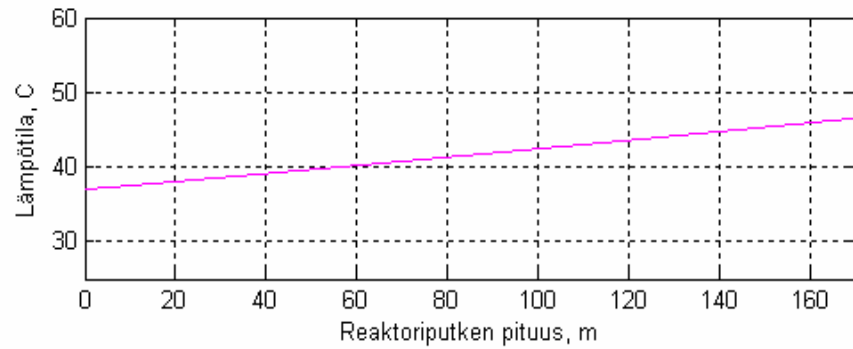
KUVA 13 Lämpötila reaktorin pituudella 170m. Jäähdytysveden lämpötila oli 27 °C.



KUVA 14 Pitoisuudet reaktorin pituudella 170m. Ylin käyrä on vedelle, keskimäinen vetyperoksidille ja muurahaishapolle sekä alin permuurahaishapolle

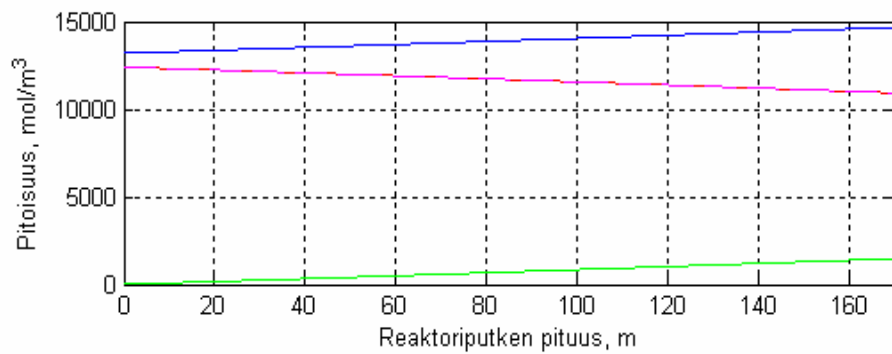
Eulerin menetelmällä lasketuksi permuurahaishapon pitoisuudeksi saatiin 991 mol/m^3 , kun jäähdytysveden lämpötilana käytettiin 27 °C . Saatu permuurahaishapon pitoisuus vastaa 8 %:n konversiota. Massataseista ratkaistu haluttua 10 % konversiota vastaava haluttu pitoisuus oli 1237 mol/m^3 (taulukko VI).

Reaktion lämpötilaa sekä pitoisuuden kehitystä tarkasteltiin myös adiabaattisessa tapauksessa. Tällöin lämpöä ei siirry reaktioseoksesta pois, vaan on täydellisesti eristetty. Energiataseesta (yhtälö 25) voidaan todeta, että kun kokonaislämmönsiirtokerroin $U=0$ jää yhtälöön ainoastaan reaktion kehittämän lämmön lauseke. Adiabaattisen tarkastelun lämpötila sekä pitoisuudet on esitetty kuvissa 15 ja 16.



KUVA 15 Lämpötila reaktorin pituudella 170m adiabaattisessa tapauksessa.

Kuvasta 15 voidaan todeta adiabaattisen lämpötilan kasvun ΔT_{ad} olevan noin 10°C .



KUVA 16 Pitoisuudet reaktorin pituudella 170m adiabaattisessa tapauksessa. Ylin kuvaaja on vedelle, keskimäinen vetyperoksidille ja muurahaishapolle sekä alin permuraahaishapolle

Adiabaattisessa tapauksessa permuraahaishapon pitoisuudeksi saadaan 1481 mol/m^3 , mikä vastaa 12 %:n konversiota.

7 Prosessin hallinta

Prosessin hallintaa tarkastellaan tässä työssä reaktion hallinnan ja pysäyttämisen kannalta. Koska permuurahaishappo hajoaa melko nopeasti, on se stabiloitava käyttökohteensa mukaisesti.

7.1 Reaktion hallinta

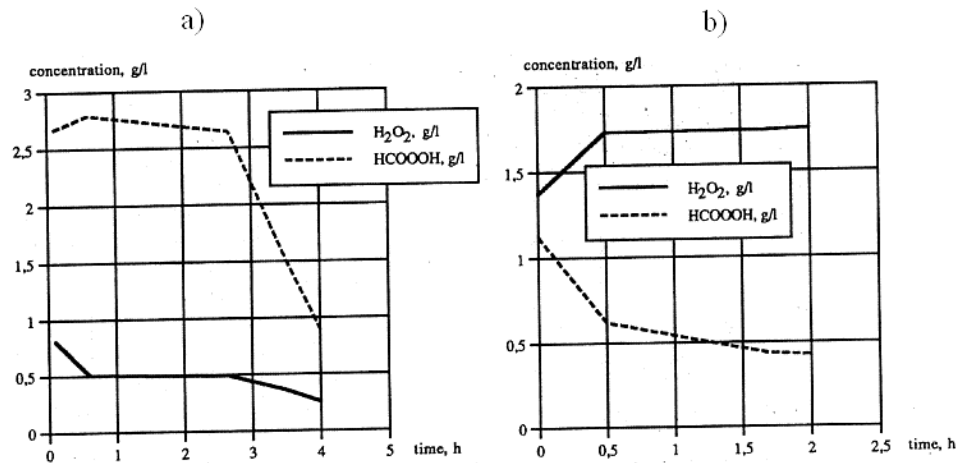
Reaktion kontrolloinnissa on oleellista lämpötilan säätö. Vaikkakin adiabaattisessa tapauksessa permuurahaishapon pitoisuus ei kasva kuin 1.5-kertaiseksi jäähdytettyyn prosessiin verrattuna, voi korkea permuurahaishapon pitoisuus aiheuttaa ongelmia jälkiprosessoinnissa. Varsinkin tislattaessa korkeampaan pitoisuuteen, voi olla vaarana, että permuurahaishappo alkaa hajota kiihtyvällä nopeudella. Kuten mainittua, permuurahaishappo voi hajota räjähtäen. Tuotteen laatu on yksi tuotannon edellytyksistä myynninkin kannalta. Reaktion eksotermisuus tulee huomioida myös tuotteen jälkikäsitelyssä.

Lämpötilan säädettävyyden lisäksi erityisesti tulee huomioida mahdolliset paineen muutokset sekä korroosio. Paineeseen voidaan eniten vaikuttaa käytettävällä pumpulla sekä säätöventtiileillä. Pumpun sijoituksessa on huomioitava mahdolliset vikatilanteet, kuten korroosion aiheuttama vuoto. Korroosiota voidaan seurata sähkökemialliseen mittaamiseen perustuvalla detektorilla.

Reaktion pysäyttämiseksi voidaan vetyperoksidi tislata tuoteseoksesta. Muurahaishapon neutralointiin voidaan kuitenkin pääosin käyttää vastaavia menetelmiä, kuin mitä Pohjanvesi *et al.*²⁷ esittävät peretikkahapon tapauksessa tuotteen neutraloimiseksi. Heidän mukaan sopivia neutralointiaineita ovat epäorgaaniset emäkset, sitä sisältävät seokset tai emäksen muodostavat aineet. Sopiviksi neutralointiaineiksi he mainitsevat alkalimetallihydroksidit. Muurahaishapon neutralointiin sopiva aine on esimerkiksi NaOH.

7.2 Tuotteen stabilointi

Kuten kuvasta 17 voidaan todeta, permuurahaishapon hajoamisnopeus riippuu pH:sta. Vertaamalla kuvaa 17a kuvaan 2 voidaan todeta hajoamisnopeuden oleva odotetustikin lämpötilasta riippuvainen.



KUVA 17 Permuurahaishapon hajoaminen 50 °C:n happoliuoksessa (a) ja vesiliuoksessa (b)¹²

Stabiloinnissa yleisesti käytetty magnesiumsilikaatti ei sovellu esitettyyn permuurahaishapon valmistukseen, sillä se ei käytännöllisesti katsoen liukene veteen. Perhappojen stabiloinnissa ovat Greenspan ja Mackellar²⁸ esittäneet käytettäväksi 2,6-pyridiinidikarboksyylihappoa, jota käytetään kosmetiikkateollisuudessa kelatoivana aineena.²⁹

2,3- ja 2,6-pyridiinidikarboksyylihappojen haittapuoleksi voidaan kuitenkin laskea se, että ne toimivat heikosti emäksisissä liuksissa. Blaserin *et al.*³⁰ mukaan pH:n ollessa yli 10 laskee näiden, sekä stabiloinnissa käytettyjen polyfosfaattien, teho merkittävästi.

Blaser *et al.*³⁰ ovat esittäneet vaihtoehtoiseksi emäksisen käyttöalueen stabilointiaineeksi fosforihapon asylointituotteet. Heidän mukaan fosforihapon asylointituotteet hidastavat hapen menetystä sekä happamissa että emäksisissä olosuhteissa ja sopivat mm. vetyperoksidin, perboraattien, persulfaattien ja perhappojen stabilointiin.

Blaserin *et al.*³⁰ menetelmässä stabilointiaine lisätään 0.5-3 % liuksena siten että stabilointiaineen osuudeksi tuotteen kokonaispainosta saadaan 0.03-0.15 %.

Stabiloinnilla voidaan merkittävästi pidentää permuurahaishapon aktiivisen hapen säilymistä. Blaser *et al.*³⁰ ovat esittäneet peretikkahapon menettävän 20 °C lämpötilassa kolmen kuukauden kokeessa 10 % aktiivisesta hapestaan 0.3 paino-% stabiloinnilla.

8 Yhteenveto tuloksista

Haluttua 10 % konversiota vastaava permuurahaishapon pitoisuus 1.24 kmol/m^3 saavutetaan putkireaktorissa 310 K lämpötilassa 680 sekunnissa, eli 11 minuutissa ja 20 sekunnissa. Jotta permuurahaishappoa saataisiin puhtaana 100 kg/h , tulee reaktorin olla tilavuudeltaan 0.25 m^3 .

Permuurahaishapon muodostumisnopeudessa on huomioitu käänteisreaktio käyttäen peretikkahapon hajoamisnopeuden kymmenkertaista arvoa. Korrelaation käyttäminen on perusteltua, sillä permuurahaishapon hajoaminen on peretikkahappoa nopeampaa. Hajoamisnopeuden merkitys permuurahaishapon muodostumisnopeuteen ei kuitenkaan ole erityisen merkittävä.

Putkireaktorin pinnoitusmateriaaliksi valitun polytetrafluorieteenin paksuutena käytettiin 0.127 millimetriä. Tällöin saavutetaan hyvä kemikaalikestävyys pitkälläkin aikavälillä.

Tasainen konsentraatio-, lämpötila- ja virtausnopeusjakauma saavutetaan 531:llä Sulzerin SMV-typin staattisella sekoittimella. Sekoittimet asennetaan kolmen sekoitinelementin sarjoihin, joiden pituus on 120 mm, ja sarjojen välillä on tyhjän putken osuus. Sarjojen välin pituus, eli tyhjän putken osuus, on 840 mm.

Kokonaispainehäviöksi putkireaktorissa saatiin 1.34 bar. Kokonaispainehäviöön vaikuttavat eniten staattisten sekoittimien aiheuttama painehäviö.

Reaktiossa syntyvän lämmön laskennassa käytettiin peretikkahapon muodostumislämpöä koska permuurahaishapon muodostumislämpöä ei julkisista tietokannoista löytynyt. Peretikkahapon muodostumisreaktio ei ole yhtä eksoterminen kuin permuurahaishapon, joten lämmönsiirron tulokset antavat lähinnä suuruusluokan lämmönsiirron mitoituksen perusteiksi.

Reaktionopeuden lämpötilariippuvuus huomioitiin Arrheniuksen yhtälöllä. Staattisten sekoittimien vaikutus lämmönsiirtoon on otettu huomioon Nusseltin luvun laskennassa. Adiabaattiseksi lämpötilan nousuksi saatiin $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Jäähdytysveden lämpötilan ollessa 27 °C saatiin permuurahaishapon pitoisuudeksi 0.9 kmol/m³. Verrattuna isotermiseen reaktioon, konversio laski 10:stä 8:aan %, mikä on melko huomattava lasku. Pitoisuuden lasku johtuu reaktioseoksen lämpötilan alenemisesta, joten esimerkiksi lämpimämmällä jäähdytysfluidilla voidaan konversiota kehittää. Tällöin tulee kuitenkin huomioida jäähdytysnesteen lämmittämisen kustannukset saavutettavaan etuun verrattuna.

Taulukkoon XIII on koottu oleelliset putkireaktorin tiedot ja lasketut tulokset. Taulukossa XIV on esitetty isotermisen reaktion ainetase.

TAULUKKO XIII Putkireaktorin tietoja

Reaktori-putken pituus m	Reaktori-putken sisähalkaisija mm	Viipymä-aika s	Virtausnopeus m/s	SMV, lukumäärä -	Kokonais-painehäviö kPa	Adiabaattinen lämpötilan nousu °C
170	42.85	680	0.25	531	134.3	10

TAULUKKO XIV Isotermisen ainetase

Komponentti	Syöttövirta		Tuotevirta	
	kg/h	kmol/h	kg/h	kmol/h
Muurahaishappo	742.0	16.1	667.8	14.5
Vetyperoksidi	548.4	16.1	493.6	14.5
Vesi	309.0	17.2	338.0	18.8
Permuurahaishappo	0.0	0.0	100.0	1.6
Σ	1599.5	49.4	1599.5	49.4

9 Johtopäätökset

Permuurahaishapon valmistukseen suunniteltiin putkireaktori, jonka kapasiteetti on 100 kg/h puhdasta permuurahaishappoa. Valmistusmenetelmäksi valittiin vetyperoksidin ja muurahaishapon katalysoimaton reaktio, tilavuuspitoisuuksiltaan vastaavasti 55 % ja 100 %. Reaktion konversioksi asetettiin 10 %.

Permuurahaishapon reaktionopeuden arvo happokatalysoituna olisi katalysoimatonta suurempi, mutta kirjallisuudessa ei katalysoidulle muodostumisnopeudelle ole annettu tarkkaa arvoa. Jääskeläisen¹² esittämän katalysoimattoman reaktion nopeusvakion arvo $0.0473 \text{ dm}^3/(\text{mol h})$ on määritetty $37 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa, jota työssäkin käytettiin lähtöaineiden syöttölämpötilana. Jääskeläisen käyttämät lähtöaineiden pitoisuudet vastaavat työssä käytettyjä pitoisuuksia. Käänteisreaktion arvona käytettiin peretikkahapon hajoamisnopeuden 10-kertaa, sillä permuurahaishapon vastaavaa arvoa ei julkisista tietokannoista löytynyt. Huomioimalla laskennassa permuurahaishapon hajoaminen, voidaan todeta ainetaseiden vastaavan kohtuullisen tarkasti todellista tilannetta.

Permuurahaishapon pitoisuudeksi lopputuotteessa saatiin 6 tilavuusprosenttia. Koska permuurahaishapon konsentroidut liuokset voivat räjähtää spontaanisti jo huoneen lämpötilassa, pidettiin tulosta prosessin käyttöturvallisuuden huomioiden hyvänä lähtökohtana mitoituslaskelmille.

Viipymääjan tarkastelu suoritettiin Matlab R2006b – version ode23-differentiaaliratkaisimella, joka käyttää Rungen-Kuttan menetelmää. Ode 23 antaa tasaisella askelpituudellaan paremman käyrän, kuin enemmän liukulukulaskentaa vaativa ode45. Vaikkakin ode45 yleensä antaa tarkemman arvon kuin ode23, painotettiin menetelmän valinnassa piirrettävän kuvaajan tasaisuutta ja vakioaskelpituutta. Vektorialkiot tallennettiin MS Exceliin, jolla määritettiin halutun pitoisuuden saavuttamiseksi tarvittu keskimääräinen viipymäaika. Viipymääjaksi saatu 680 sekunnin reaktioaika on analoginen reaktionopeusvakion arvon kanssa – reaktio ei ole erityisen nopea. Dehydratoivalla hapolla katalysoimalla reaktiota voitaisiin nopeuttaa.

DN 40 (ISO) – standardin putken sisähalkaisijalla saatiin reaktoriputken pituudeksi 170 m ja tilavuudeksi 0.25 m³. Sisähalkaisijan lopullinen arvo määräytyi käytetyn pinnoitteen paksuuden, 0.127 mm mukaan. Pinnoitemateriaaliksi valitun polytetrafluorietaanin pieni suhteellinen karkeus ja kemikaalikestävyys puolsivat valintaa. Materiaalikestävyys ja pinnoitepaksuuden perusteella voidaan todeta pinnoitteen olevan riittävä estämään korroosioitumista pitkälläkin aikavälillä.

Mitoitettujen staattisten sekoittimien määrä on teoreettinen. Todellisen sekoitustarpeen määrittämiseksi tulisi suorittaa koetoimintaa, johonka tämän työn puitteissa ei ollut mahdollista ryhtyä. Viipymäaikajakauman tasoittamiseksi laskettiin riittäväksi määräksi 531 Sulzerin SMV-tyyppin elementtiä. Viipymäaikajakauman epätasaisuus tarkoittaa konsentraation segregoitumista, samoin kuin lämpötilan. Todellinen sekoittimien tarvittava määrä voi olla pienempi, koska virtaus on lähes täydellisesti turbulენტista.

Putkireaktorin kokonaispainehäviösi laskettiin 1.34 bar, josta staattisten sekoittimien aiheuttama painehäviö oli 1.30 bar. Dynaamisen painehäviön vähäinen merkitys selittyy PTFE:n pinnan tasaisuudella ja virtausolosuhteilla. Putkivastuserroin laskettiin Serghidesin²¹ esittämällä kokeellisella yhtälöllä, jonka aiheuttamaa virhettä voidaan kokonaispainehäviön näkökulmasta pitää merkityksettömänä.

Peretikkahapon muodostumislämmön $(-13.7 \pm 0.1 \text{ kJ/mol})^{25}$ käyttäminen permuurahaishapon vastaavana arvona on virhelähteenä merkittävä, mutta antaa suunnittelulle suuntaa. Lämmönsiirron tulokset antavat kuvan lämpötilan vaikutuksesta reaktionopeuteen ja reaktion hallittavuuteen. Vaikkakin permuurahaishapon muodostumislämpö on peretikkahapon vastaavaa korkeampi, voidaan adiabaattisen lämpötilannousun arvoa, 10 °C, pitää suunnittelun kannalta turvallisena. Matlabilla (jäähdytysveden lämpötilalla 27 °C) suoritetun tarkastelun perusteella reaktion termisen karkaavuuden raja-arvo reaktiolämmölle on noin -100 kJ/mol.

LÄHTEET

1. Swern, D., Organic Peroxy Acids-Preparation, Properties, and Structure, *Organic Peroxides*, Vol 1, Wiley-Interscience, 1970, s. 59-64, 314-318, 336-340, 476-479.
2. Devenyns, J. , A process for delignifying pulp with organic peroxyacid in the presence of phosphonic acids and their salts, U.S. Patent No. 5552018, June 28, 1993.
3. IUPAC, <http://www.iupac.org/reports/provisional/abstract04/BB-prs310305/Chapter6-Sec65.pdf>, viitattu 20.12.2007.
4. National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=hydrogen+peroxide&Units=SI>, viitattu 20.12.2007.
5. National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=formic+acid&Units=SI>, viitattu 20.12.2007.
6. National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=107-32-4&Units=SI&cMS=on>, viitattu 20.12.2007.
7. National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=peracetic+acid&Units=SI>, viitattu 20.12.2007.
8. National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=water&Units=SI>, viitattu 20.12.2007.
9. Kemira Oyj, www.kemira.com/NR/rdonlyres/2126A281-3703-4F6D-BFDA-DE4315ACDFC7/0/Vetyperoksidi50KTT.pdf, viitattu 20.12.2007.
10. Työterveyslaitos, <http://www.ttl.fi/ova/muurhapp.html>, viitattu 20.12.2007.
11. Kemira GrowHow Oyj, http://www.kemira-growhow.com/NR/rdonlyres/35E9F2A3-FAC9-4DC9-AD14-97847822C537/0/AIV_2_PLUS_FIN.PDF, viitattu 20.12.2007.
12. Jääskeläinen, A.-S., *Peroksyyhdisteiden käyttö havupuusulfaattimassan valkaisussa*, PSC Communications 99, Espoo, 1998.
13. Blaser B., *et al.*, Stabilizing agent for peroxy-compounds and their solutions, U.S. Patent No. 3122417, February 25, 1964.

14. Webb, R. F., Large, D. G., Peracid production by ester-H₂O₂ reaction, U.S. Patent No. 3169986, February 16, 1965.
15. Rubio, M., Ramírez-Galicia, G., Jovany López-Nava, L., Mechanism formation of peracids, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **726**(2005), 1-3, s. 261-269.
16. University of Cambridge, Department of Chemical Engineering, http://www.cheng.cam.ac.uk/research/groups/laser/Teaching/NumericalMethods/ODE/Handout_7.pdf, viitattu 20.12.2007.
17. Räsänen, Raimo, UM-Asennus Oy, *suullinen tiedonanto*, 2007.
18. Precisioncoating Co., <http://www.precisioncoating.com/industrial-coatings/coating-reference-guide.htm>, viitattu 20.12.2007.
19. The Engineeringtoolbox 2005, http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html, viitattu 20.12.2007.
20. Sulzer, *Mixing Process Equipment*, Laitevalmistajan esite, Sulzer Brothers Limited, CH-8401 Winterthur, Sveitsi.
21. Serghides, T. K., Estimate friction factor accurately, *Chemical Engineering* **91**(1984), 5, s. 63–64.
22. Niebuhr, D., Friction and wear behavior of engineering materials in a simulated Martian (CO₂) environment, a preliminary study, *Wear* **263**(2007), 88-92.
23. Keskinen, K. I., *Kemian laitetekniikan taulukoita ja piirustuksia*, Otatieto Oy, 2006, s. 18 ja 68.
24. Ilves, A., *Lämmönsiirtonesteet*, diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 1996.
25. Dul'neva, L. V., Moskvina, A. V., Kinetics of formation of peroxyacetic acid, *Russian Journal of General Chemistry* **75**(2005), 7, s. 1125-1130.
26. Coulson, J. M., Richardson, J. F., *Chemical Engineering*, Vol 6, 2. Ed., Pergamon Press, Oxford, 1991, s.580.
27. Pohjanvesi, S., Pukkinen, A., Södervall, T., Process for the production of peracetic acid, U.S. Patent No. 6677477, January 13, 2004.
28. Greenspan, F. P., Mackellar, D. G., Stabilization of peracids with dipicolinic acid, U.S. Patent No. 2609391, September 2, 1952.
29. Euroopan yhteisöjen virallisten julkaisujen toimisto, http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/fi/oj/2006/l_097/l_09720060405fi00010528.pdf, viitattu 20.12.2007.

30. Blaser, B., Worms, K-H., Schiefer, J., Stabilizing agent for peroxy-compounds and their solutions, U.S. Patent No. 3122417, February 25, 1964.