

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT Kemia

Teknillisen kemian laboratorio

Kandidaatintyö

**REAKTION JA EROTUKSEN
YHDISTÄMINEN: KROMATOGRAFINEN
REAKTORI – REAKTIOT, PROSESSIT,
SIMULOINTI**

14.2.2010

Kari Valkama

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Kari Valkama
Nimi: Reaktion ja erotuksen yhdistäminen: kromatografinen reaktori – reaktiot, prosessit, simulointi
Osasto: Kemiantekniikka
Vuosi: 2010

Kandidaatintyö

Hakusanat: kromatografinen reaktori, kiintopetireaktori, adsorptio, vaihtoesteröinti, mallinnus

Kromatografinen reaktori mahdollistaa termodynaamista tasapainoa suuremmat konversiot, kun reaktiossa syntyy useita tuotteita, jotka voidaan erottaa toisistaan takaisinpäin reaktion rajoittamiseksi. Lisäksi reaktion ja erotuksen yhdistäminen saattaa mahdollistaa säästöjä käyttö- ja investointikustannuksissa. Yksinkertaisin prosessiratkaisu kromatografiselle reaktorille on pulssittaisella syötöllä ajettu kiintopetireaktori. Reaktorin ongelmana on heikko kiintofaasin käyttö, josta seuraa huono suorituskyky. Simuloitu liikkuva peti -reaktori hyödyntää parhaiten kromatografisen reaktorin tuomia etuja ja sillä on eri prosessivaihtoehdoista paras suorituskyky.

Kromatografisella reaktorilla ei ole vielä teollisen mittakaavan sovelluksia mutta kirjallisuudessa sitä on sovellettu pääasiassa hydrolyyysiin, esteröintiin ja sokerien entsymaattisiin reaktioihin. Tässä työssä ehdotetaan uudeksi kromatografisen reaktorin sovelluskohteeksi metyyliasetiinin ja n-butanolin vaihtoesteröintiä metanoliksi ja n-butyliasetiiniksi. Reaktion tasapainovakion arvo on matala. Ioninvaihtohartsia käytettäessä reaktio on myös tuotteiden erottumisen osalta sopiva kromatografiselle reaktorille.

Työssä johdettiin matemaattinen pohjamalli kiintopetireaktorille, jolla verrattiin Matlabilla simuloimalla kromatografisen reaktorin ja stationääritilassa toimivan kiintopetireaktorin konversiota syötön laimennuksen funktiona. Tulosten perusteella syötön laimentaminen kasvattaa konversiota kummallakin reaktorilla. Suurilla laimennuskertoimen arvoilla kromatografinen reaktori saavuttaa suuremman konversion kuin kiintopetireaktori.

ABSTRACT

Author: Kari Valkama
Title: The combination of reaction and separation: a chromatographic reactor
– reactions, processes, simulation
Department: Department of chemical technology
Year: 2010

Bachelor thesis

Keywords: chromatographic reactor, fixed-bed reactor, adsorption,
transesterification, modelling

Chromatographic reactor enables conversions that are higher than the thermodynamic equilibrium, when there are multiple products, which can be separated from one another to restrict the backward reaction. In addition combining the reaction and separation may bring cost savings from operating and investment costs. The simplest process equipment for chromatographic reactor is a fixed-bed reactor which is operated with a pulsed feed. The problem of this kind of reactor is poor utilization of the stationary phase that leads to poor performance. Simulated moving bed reactor utilizes best the advantages of a chromatographic reactor and its performance is the best from different process alternatives of chromatographic reactor.

Chromatographic reactor doesn't have any industrial applications yet but in the literature it has been applied to hydrolysis reactions, esterifications and enzymatic sugar reactions. The transesterification of methyl acetate and n-butanol to n-butyl acetate and methanol is proposed as a new application for chromatographic reactor in this work. The reaction has a low equilibrium constant. The separation of the products is well suitable for chromatographic reactor when ion exchange resins are used.

A mathematical plate model for a fixed-bed reactor was derived in this work and used to simulate with Matlab a chromatographic reactor and a steady-state fixed-bed reactor in order to compare the conversion as a function of the dilution of the feed. Dilution increases the conversion with both reactors. When the dilution is large, the chromatographic reactor has a larger conversion than the fixed-bed reactor.

SYMBOLILUETTELO

a	aktiivisuus, -
a	ominaispinta-ala, m^2/m^3
b	mallin parametri, -
c	konsentraatio nestefaasissa, mol/L
d_c	kolonnin halkaisija, m
d_p	partikkelin halkaisija, m
D	diffuusiokerroin, m^2/s
D_L	dispersiokerroin, m^2/s
Da	Damköhlerin luku, -
H	Henryn vakio, -
k	reaktionopeusvakio, $1/\text{s}$
K	tasapainovakio, mol/L
k_B	Boltzmannin vakio, J/K
k_L	aineensiirtokerroin, m/s
k_m	aineensiirtokerroin, $1/\text{s}$.
L	kolonnin pituus, m
M	moolimassa, g/mol
\dot{m}	massavirtaus, kg/s
N	komponenttien kokonaislukumäärä, -
n	ainemäärä, mol
P	tuottavuus, mol/s/L adsorbenttia
q	konsentraatio stationäärifaasissa, mol/L
r_A	molekyylin säde, Å
R	pyörimissäde, Å
Re	Reynoldsin luku, -
r	reaktionopeus, mol/L/s
S	pohjien lukumäärä, -
Sc	Schmidtin luku, -
T	lämpötila, K

t	aika, s
t_R	retentioaika, s
V	tilavuus, m^3
\dot{V}	tilavuusvirtaus, m^3/s
ΔV	yhden pohjan tilavuus, m^3
v	virtausnopeus, m/s
X	konversio, -
x	sijainti kolonnissa, m
Y	saanto, %

KREIKKALAISET KIRJAIMET

γ	geometrinen vakio, -
ε	huokoisuus, -
μ	viskositeetti, Pas
ν	stoikiometrinen kerroin, -
ρ	tiheys, kg/m^3
σ_s	keskihajonta, s
σ_t	keskihajonta, t
ϕ	assosiaatiokerroin, joka kuvaa vetysidosten muodostumista, -

YLÄINDEKSIT

*	tasapainotila
CR	kromatografinen reaktori
FB	stationääritilassa toimiva kiintopetireaktori
L	nestefaasi
S	stationäärifaasi

ALAINDEKSIT

i	komponentti
in	sisään
j	pohja

L nestefaasi

out ulos

S stationäärifaasi

SISÄLLYS

1	Johdanto	1
2	Perusilmiöt kromatografiakolonnissa	2
3	Prosessivaihtoehdot.....	8
3.1	Kromatografinen kiintopetireaktori.....	10
3.1.1	Kiintopetireaktori pulssisyötöllä	10
3.1.2	Kromatografinen kääntövirtausreaktori	11
3.2	Pyörivä sylinterimäinen kromatografinen reaktori.....	13
3.3	Liikkuva peti –reaktori	15
3.4	Simuloitu liikkuva peti –reaktori.....	17
4	Sovelluskohteet	24
4.1	Kromatografisen reaktorin sovelluskohteet kirjallisuudessa.....	24
4.2	Metyyliasetatin ja n-butanolin vaihtoesteröinti	25
5	Reaktorin mallinnus	26
5.1	FBCR:n mallinnus pohjamallilla.....	26
5.2	Jatkuvat mallit	29
6	Simulointi.....	31
7	Johtopäätökset.....	37
	Lähteet.....	39

1 Johdanto

Kromatografialla tarkoitetaan yksikköoperaatiota, jossa eri yhdisteet erottuvat toisistaan kulkeutuessaan erotussysteemin lävitse. Erottuminen perustuu yhdisteiden erilaiseen kulkeutumiseen kahdesta faasista koostuvassa systeemissä. Toinen faasi on stationäärifaasi ja toinen on liikkuva faasi, joka voi olla joko neste- tai kaasufaasi. [1]

Perinteisesti kromatografiaa on käytetty analytiikassa ja myöhemmin myös yhdisteiden erottamiseen teollisessa mittakaavassa. Reaktiivisella kromatografialla tarkoitetaan kromatografista reaktoria, jossa tapahtuu samanaikaisesti sekä reaktio että erotus. Kromatografista reaktoria alettiin tarkastella teoreettisesti 1950-luvulla ja 1960-luvulla toteutettiin ensimmäiset käytännön kokeet. [2, 3]

Kromatografisella reaktorilla on useita mielenkiintoisia ominaisuuksia. Kromatografinen reaktori mahdollistaa reversiibleissä reaktioissa termodynaamisen tasapainon ylittäviä konversioita. Tämä perustuu yleensä reaktiotuotteiden toisistaan erottamiseen, joka rajoittaa takaisinpäin reaktiota ja ajaa reaktorin koon salliessa reaktion loppuun asti. Reaktion ja erotuksen yhdistämisellä voidaan luonnollisesti vähentää erotusoperaatioiden tarvetta reaktorin jälkeen. Tästä seuraa säästöjä sekä investointi- että käyttökustannuksiin. [4]

Laboratoriomittakaavassa on pystytty löytämään useita potentiaalisia sovelluskohteita kuten hydrolyysejä [2, 5, 6], esteröintejä [7-14] ja entsyymaattisia reaktioita [3, 15-18]. Vaikka erotuskromatografiassa monimutkaisilla laitteistoilla kuten simuloidulla liikkuvalla pedillä on jo teollisia sovelluksia [18], reaktiivista kromatografiaa ei ole vielä teollisen mittakaavan sovelluksia [20]. Reaktoriratkaisut vaikuttavat erittäin paljon kromatografisen reaktorin taloudelliseen potentiaaliin ja erityisesti monimutkaisemmissa prosessiratkaisuissa prosessien epälineaarisuudet ja epäideaalisuudet vaikeuttavat kromatografisen reaktorin scale-up:a teolliseen mittakaavaan. [2, 4]

Tämän työn tavoitteena on kuvata reaktiiviseen kromatografiaan liittyvät ilmiöt, esitellä prosessiratkaisuja ja sovelluskohteita sekä löytää uusi reaktiosysteemi, jota ei ole mainittu kirjallisuudessa, mutta jonka toteuttaminen kromatografisessa reaktorissa toisi selviä etuja. Lisäksi työssä johdetaan matemaattinen malli kiintopetireaktorille, jota käytetään kromatografisen reaktorin ja stationääritilassa toimivan kiintopetireaktorin vertaamiseen. Työssä keskitytään pelkästään neste–kiinteä-systeemeihin isotermisissä olosuhteissa.

2 Perusilmiöt kromatografiakolonnissa

Kromatografia on erotusmenetelmä, joka perustuu erotettavien yhdisteiden eri vahvuisiin vuorovaikutuksiin kolonnin stationäärifaasin kanssa, josta seuraa yhdisteille eri pituiset viipymä- eli retentioajat kolonnissa. Yhdiste voi pidättäytyä stationäärifaasiin erilaisilla mekanismeilla. Adsorptiokromatografiassa yhdisteet adsorboituvat van der Waals voimien ja dipoli–dipoli-vuorovaikutuksen johdosta eri voimakkuuksilla stationäärifaasiin. Ioninvaihtokromatografiassa stationäärifaasina on ioninvaihtohartsin, joka pidättää vastakkaismerkkisiä ioneja. Affiniteettikromatografiassa tietäytyypiset molekyylit sitoutuvat selektiivisesti kovalenttisiin sidoksiin stationäärifaasiin sidottuun molekyyliin ja muut yhdisteet kulkeutuvat esteettä kolonnissa. Jakaantumiskromatografiassa stationäärifaasina on kolonnin pinnalla oleva neste ja retentio perustuu yhdisteiden erilaisiin liukoisuuksiin eluentissa ja stationäärifaasissa. Molekyylieksklusiokromatografiassa pienet molekyylit kulkeutuvat stationäärifaasin huokosiin, mutta suuret molekyylit eivät sterisistä syistä mahdu näihin huokosiin ja etenevät nopeammin kolonnissa. [21]

Adsorptio johtuu siitä, että systeemi pyrkii tasapainoon, jossa Gibbsin vapaa energia on minimissä. Tällöin jokaisella komponentilla täytyy olla sama aktiivisuus kaikissa eri faaseissa yhtälön (1) mukaisesti. [1, 8]

$$a_i^L = a_i^S, \quad (i=1 \dots N) \quad (1)$$

jossa a_i^L aineen i aktiivisuus nestefaasissa, -

a_i^s aineen i aktiivisuus stationäärifaasissa, -.

Adsorptiolle voidaan kuvata tämän termodynamiikan perusteella esimerkiksi Flory-Hugginsin mallilla. Yleensä adsorptiota kuvataan empiirisillä adsorptioisotermeillä, joihin sovitetaan mitattu koedata. [1, 8]

Yksinkertaisin näistä isotermeistä on lineaarinen isotermi, jossa oletetaan, ettei adsorboituneiden molekyylien välillä ole vuorovaikutuksia ja että vapaita adsorptiopaikkoja stationäärifaasissa on runsaasti. Mallin oletukset ovat voimassa vain hyvin laimeissa liuksissa ja sitä käytetään pääasiassa analyttisissä sovellutuksissa. Isotermi voidaan kuvata matemaattisesti [1]

$$q = Hc, \quad (2)$$

jossa q konsentraatio kiintofaasissa, mol/L

H Henryn vakio, -

c konsentraatio nestefaasissa, mol/L.

Langmuirin adsorptioisotermi on tärkeä adsorptioisotermi. Yksikomponenttiadsorptiossa isotermin oletuksia ovat yksikerrosadsorptio homogeeniselle stationäärifaasin pinnalle, jossa kaikki adsorptiopaikat ovat samanlaisia. Yhteen adsorptiopaikkaan mahtuu vain yksi molekyyli ja adsorboituneiden molekyylien välillä ei ole vuorovaikutuksia. Isotermi voidaan kuvata seuraavasti [1]

$$q = q_s \frac{bc}{1 + bc}, \quad (3)$$

jossa q_s stationäärifaasin maksimikapasiteetti, mol/L

b mallin parametri, -.

Kun konsentraatio nestefaasissa kasvaa suureksi, termi $\frac{bc}{1+bc}$ lähestyy ykköstä, jolloin konsentraatio stationäärifaasissa lähestyy maksimikapasiteettia q_s . Pienillä nestefaasin konsentraatioilla malli voidaan yksinkertaistaa lineaarisesti isotermiksi. [1]

Tärkeä laajennus Langmuirin isotermiin on bi-Langmuir isotermi, jonka oletukset ovat muuten samat kuin Langmuirin isotermissä, paitsi että stationäärifaasissa on energeettisesti kahdenlaisia adsorptiopaikkoja. [1]

$$q = q_s^I \frac{b^I c}{1 + b^I c} + q_s^{II} \frac{b^{II} c}{1 + b^{II} c}, \quad (4)$$

- jossa q_s^I stationäärifaasin maksimikapasiteetti adsorptiopaikalle I, mol/L
 q_s^{II} stationäärifaasin maksimikapasiteetti adsorptiopaikalle II, mol/L
 b^I mallin parametri adsorptiopaikalle I, -
 b^{II} mallin parametri adsorptiopaikalle II, -.

Kromatografisissa systeemeissä on useita komponentteja, joten tarkasti systeemiä kuvaavan adsorptiomallin täytyy ottaa huomioon eri komponenttien kilpailu adsorptiosta. Langmuirin isotermille tehty laajennus monikomponenttiseoksille on esitetty yhtälössä (5). Mallissa oletetaan, että komponentit kilpailevat adsorptiopaikoista, mutta muuten oletukset ovat samat kuin Langmuirin yksikomponentti-isotermissä. Monikomponenttiseokselle, jossa komponenttien lukumäärä on N, malli voidaan kuvata matemaattisesti [1]

$$q_i = q_{s,i} \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j c_j}, \quad i=1 \dots N \quad (5)$$

jossa N systeemissä olevien komponenttien kokonaislukumäärä.

Monikomponentti Langmuirin isotermille voidaan tehdä Bi-Langmuir laajennus vastaavasti kuin yksikomponentti Langmuirillekin. [1]

$$q_i = q_{s,i}^I \frac{b_i^I c_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j^I c_j} + q_{s,i}^{II} \frac{b_i^{II} c_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j^{II} c_j} \quad (6)$$

Lisäksi on olemassa paljon muitakin empiirisiä adsorptioisotermejä, jotka ottavat huomioon erilaisia ilmiöitä. Kromatografisissa neste–kiinteä-systeemeissä monikomponentti Langmuir on kuitenkin yleensä käyttökelpoisin näistä isotermeistä [1]. Adsorptiota voidaan lähestyä myös suoraan sen termodynaamisen perustan kautta IAS- (the Ideal Adsorbed Solution) tai RAS-malleilla (the Real Adsorbed Solution). Nämä mallit mahdollistavat tarkan monikomponenttisysteemien ennustamisen yksikomponenttisysteemeissä mitatun datan avulla toisin kuin empiiriset mallit, jotka vaativat monikomponenttisysteemeissä mitattua dataa, jotta mallin ennustukset vastaisivat mittauksia. [1]

Aksiaalinen dispersio ja aineensiirtovastukset faasien rajapinnoilla aiheuttavat kromatografisessa kolonnissa vyöhykelevenemistä, jolloin kolonniin syötettyjen yhdisteiden terävät profiilit leviävät ja tasoittuvat niiden kulkiessa kolonnin lävitse. Yleensä adsorption termodynamiikan vaikutus on huomattavasti merkittävämpi piikkien muotoon kuin dispersion ja aineensiirtovastusten. Dispersiota voidaan kuvata joko aksiaalisella dispersiokertoimella, D_L , jatkuvissa malleissa (*continuous model*) tai pohjien lukumääränä, S , pohjamallissa (*plate model* tai *mixing cells in series*). Pohjien lukumäärä voidaan määrittää kiintopedeissä Chungin ja Wenin korrelaatiolla yhtälön (7) mukaisesti [1, 2, 21]

$$S = \frac{L}{\varepsilon d_p} \left[2 + 0,011 \text{Re}^{0,48} \right] \quad (7)$$

jossa L kolonnin pituus, m
 ε kolonnin huokoisuus, -
 d_p partikkelin halkaisija, m
 Re Reynoldsin luku, -

Reynoldsin luku on määritelty yhtälöllä (8)

$$\text{Re} = \frac{\rho d_p \varepsilon v}{\mu}, \quad (8)$$

jossa ρ tiheys, kg/m³
 v virtausnopeus kolonnissa, m/s
 μ dynaaminen viskositeetti, Pas.

Toinen tapa pohjien lukumäärän määrittämiseksi on käyttää aksiaalista dispersiokerrointa. [21]

$$S = \frac{vL}{D_L}, \quad (9)$$

jossa D_L aksiaalinen dispersiokerroin, m²/s.

Dispersiokerroin voidaan määrittää erilaisilla yleisillä korrelaatioilla, mutta ilmiön monimutkaisuuden takia nämä korrelaatiot sisältävät virhettä ja dispersion tapauskohtainen mittaaminen on suositeltavaa. Dispersiokerroin voidaan laskea esimerkiksi yhtälön (10) mukaan, jossa ensimmäinen termi kuvaa molekylaarista diffuusiota ja toinen termi pyörrediffuusiota. [21]

$$\frac{D_L}{D} = \gamma_1 + \gamma_2 \frac{\text{Re Sc}}{\varepsilon}, \quad (10)$$

jossa D nestefaasin diffuusiokerroin, m²/s
 γ geometrinen vakio, -
 Sc Schmidtin luku, -.

Geometrisille vakioille on esitetty erilaisia empiirisiä korrelaatioita. [21]

$$\gamma_1 = 0,45 + 0,55\varepsilon \quad (11)$$

$$\gamma_2 = 0,5 \left(1 + \frac{13\gamma_1\varepsilon}{\text{Re Sc}} \right)^{-1} \quad (12)$$

Schmidtin luku on määritelty yhtälöllä (13).

$$Sc = \frac{\mu}{D} \quad (13)$$

D_{AB} on diffuusiokerroin tapauksessa, jossa A on liennut aine ja B liuotin. Peukalosääntönä diffuusiokerroin on nesteessä yleensä 10^{-8} – 10^{-10} m²/s. Diffuusio-
kertoimelle on esitetty useita korrelaatioita, jotka ovat yleensä muokattuja versioita Stokes-Einsteinin yhtälöstä, joka on esitetty yhtälössä (14). [21]

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{6\pi r_A \mu_B}, \quad (14)$$

jossa k_B Boltzmannin vakio, J/K
 T lämpötila, K
 r_A molekyylin A säde, Å
 μ_B liuottimen B viskositeetti, Pas.

Wilke-Changin korrelaatio on yleinen ja paljon käytetty korrelaatio, joka soveltuu tapauksiin, joissa A:n pitoisuus on pieni. Wilke-Changin korrelaatio on esitetty yhtälössä (15). Korrelaatio ei ole kovin tarkka, jos vesi on liuenneena aineena. Lisäksi koska Wilke-Chang on yleinen korrelaatio, sillä lasketut diffuusio kertoimet sisältävät enemmän virhettä kuin muilla rajoitetuimmille sovelluskohteille tehdyillä korrelaatioilla lasketut diffuusio kertoimet. [21]

$$D_{AB}^o = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \phi_B M_B^{0,5} T}{\mu_B V_A^{0,6}}, \quad (15)$$

jossa ϕ_B B:n assosiaatiokerroin, joka kuvaa vetysidosten muodostumista, -
 M_B B:n moolimassa, g/mol
 V_A A:n moolitilavuus sen kiehumispisteessä, m³/kmol.

Yhtälössä (16) esitetty Umesi-Dannerin korrelaatio soveltuu tapauksille, jossa vesi ei ole liuotin. Liuenneet aineet voivat olla polaarisia tai ei-polaarisia. [21]

$$D_{AB}^o = \frac{2,75 \cdot 10^{-8} \left(\frac{R_B}{R_A} \right)^{2/3} T}{\mu_B}, \quad (16)$$

jossa R_i Aineen i pyörimissäde (*radius of gyration*), Å ($i = A, B$)

Diffuusiokerroimen mittaamiseksi on erilaisia menetelmiä, mutta kromatografisiin sovellutuksiin Taylorin dispersiomenetelmä on käytännöllinen ja tarkka. Menetelmässä käytetään pitkää, ohutta ja tyhjää putkea, jonka seinämät ovat sileitä ja inerttejä. Diffuusiokerroin voidaan laskea yhtälöstä (17). [1]

$$\sigma_z^2 = \sigma_t^2 v_z^2 = 2D_{AB}t_R + \frac{d_c^2 L^2}{96D_{AB}t_R}, \quad (17)$$

jossa σ_z piikin keskihajonta, m
 σ_t piikin keskihajonta, s
 t_R retentioaika, s
 d_c kolonnin halkaisija, m.

3 Prosessivaihtoehdot

Eri reaktoreiden suorituskyvyn arvioimisessa voidaan käyttää konversiota (18), saantoa (19), puhtautta (20) ja tuottavuutta (21) ja eluentin kulutusta (22), jotka ovat määriteltä seuraavilla yhtälöillä

$$X_i = \frac{n_{in,i} - n_{out,i}}{n_{in,i}} = \frac{\dot{V}_{in} C_{in,i} - \dot{V}_{out} C_{out,i}}{\dot{V}_{in} C_{in,i}}, \quad (18)$$

jossa $n_{in,i}$ i :n ainemäärä sisään, mol
 $n_{out,i}$ i :n ainemäärä ulos, mol
 \dot{V}_{in} virtausnopeus sisään, L/h

\dot{V}_{ulos} virtausnopeus ulos, L/h

$C_{in,i}$ aineen i konsentraatio sisääntulossa, mol/L

$C_{in,i}$ aineen i konsentraatio ulostulossa, mol/L

$$Y_i = \left| \frac{v_A n_{out,i}}{v_i n_{in,A}} \right| \cdot 100\% , \quad (19)$$

jossa v_A lähtöaineen A stoikiometrinen kerroin, -

v_i tuotteen i stoikiometrinen kerroin, -

$n_{in,A}$ lähtöaineen ainemäärä sisään, mol.

$$Pur_i = \frac{n_{out,i}}{\sum_{j=1}^N n_{out,j}} \cdot 100\% \quad j=1 \dots N \quad (20)$$

$$P_i = \frac{\dot{n}_{out,i} - \dot{n}_{in,i}}{V_S} , \quad (21)$$

jossa V_S adsorbentin tilavuus, L

$\dot{n}_{out,i}$ i:n ainevirtaus ulos, mol/h

$\dot{n}_{in,i}$ i:n ainevirtaus sisään, mol/h.

$$\text{Eluentin kulutus} = \frac{\dot{V}_{eluentti}}{\dot{m}_{out,tuote}} \quad (22)$$

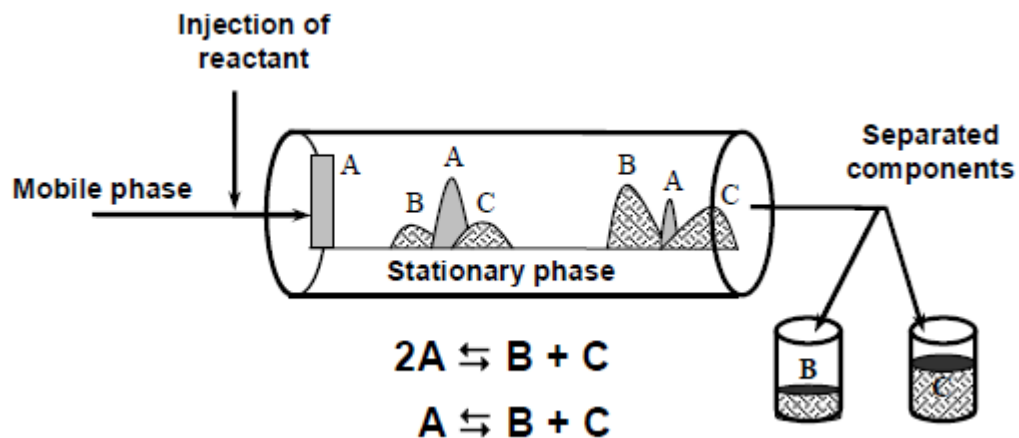
Reaktoriyypillä on erittäin suuri vaikutus yllämainittuihin parametreihin. Seuraavassa on esitelty jatkuvia ja epäjatkuvia prosessiratkaisuja kromatografiselle reaktorille. Prosessiratkaisuja kuvailtaessa on käytetty esimerkireaktiona reversiibeliä $A \rightleftharpoons B + C$ reaktiota, jossa aine B:llä on suurin affiniteetti ja aine C:llä heikoin affiniteetti adsorbenttiin.

3.1 Kromatografinen kiintopetireaktori

Jatkuvalla syötöllä kiintopetireaktori toimii vain hetken aikaa dynaamisessa tilassa, jonka jälkeen reaktori jää stationääritilaan, jossa komponenttien erottumista ei tapahdu. Tällöin reaktorin koko tai reaktion termodynaaminen tasapaino rajoittavat konversiota. Yksinkertaisin prosessiratkaisu kromatografiselle reaktorille on kiintopetireaktori, jota voidaan ajaa kromatografisena reaktorina joko käyttäen pulssisyöttöä tai virtausuunnan kääntöä. [5, 19]

3.1.1 Kiintopetireaktori pulssisyötöllä (Fixed Bed Chromatographic Reactor, FBCR)

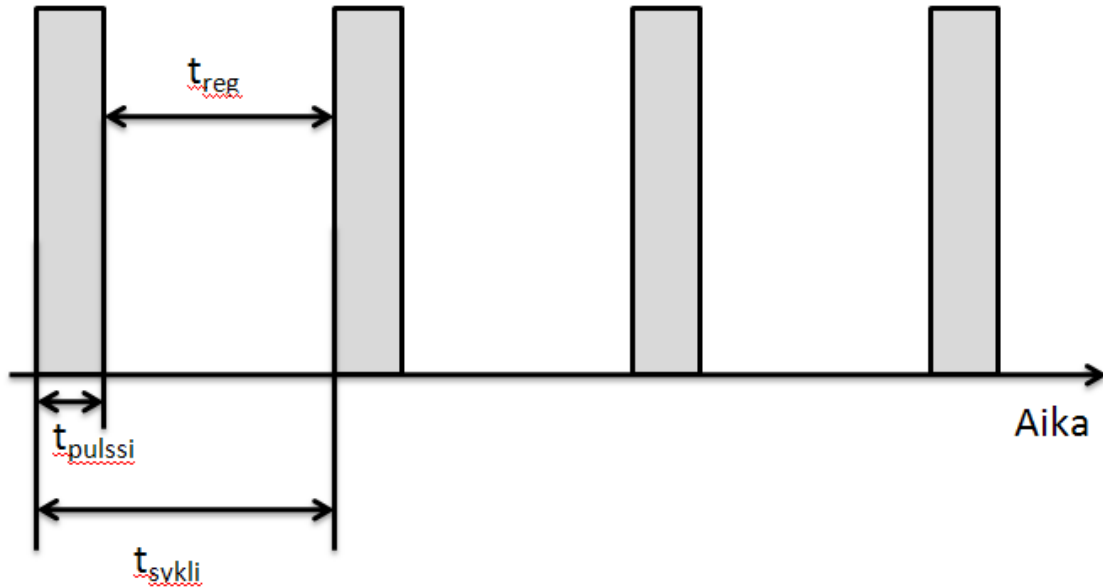
Kun lähtöainetta A syötetään reaktoriin pulsseina, syntyneet tuotteet B ja C erottuvat toisistaan, joka rajoittaa takaisinpäinreaktiota. Täydellinen erotus on mahdollista ainoastaan, kun A:n konversio on täydellinen. Kolonnin ulostulosta voidaan kerätä eri fraktioita eri ajanhetkillä. Kuvassa 1 on esitetty FBCR:n periaatekuva. [7]



Kuva 1. FBCR:n toimintaperiaate. [20]

Pulssien kesto ja niiden välinen ajanjakso säädetään siten että kahden peräkkäisen pulssin rintamat eivät mene päällekkäin. Yhden toimintasyklin kesto on pulssin alkamisesta seuraavan pulssin alkuun. Sykli on jaettu kuvan 2 mukaisesti lähtöaineen syöttöön (t_{pulssi}) ja stationäärifaasin regenerointiin eluentilla (t_{reg}). Syklin kesto voidaan laskea myös

ulostulosta niin, että sykli alkaa sillä hetkellä, kun nopeimmin kolonnissa etenevä komponentti alkaa tulla ulos. Sykli loppuu siihen, kun hitaimmin kolonnissa etenevä komponentti on tullut kokonaan ulos kolonnista. Syklin kesto on lopun ja alun erotus.



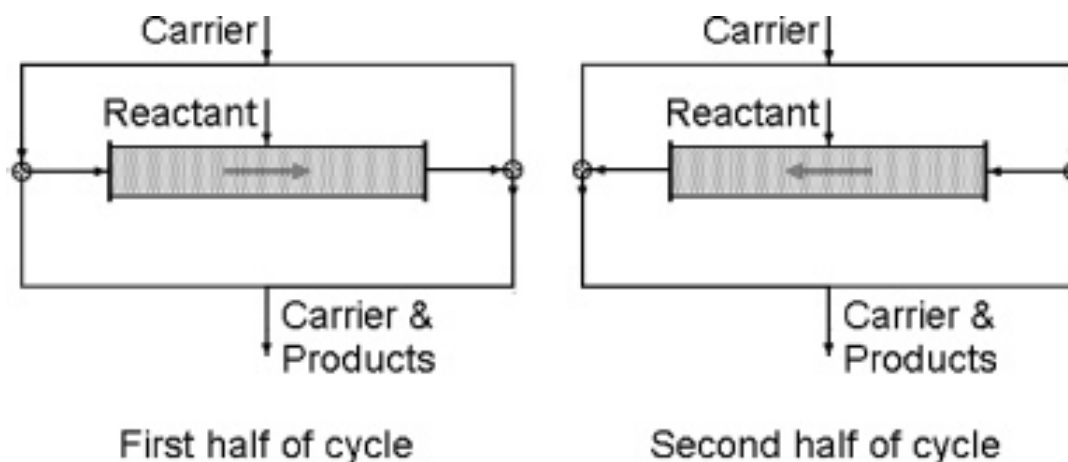
Kuva 2. Kromatografisen kiintopetireaktorin toimintasyklit pulssimuotoisella syötöllä.

Reaktoriin syötetään sykleittäin reaktanttipulsseja eli prosessi on luonteeltaan epäjatkua. Teollisuudessa suositaan jatkuvia prosesseja. Prosessin tuottavuus on heikko, koska adsorbenttien käyttöaste on huono pulssittaisuuden vuoksi. Lisäksi eluentien kulutus FCBR:ssä on suuri ja tämän johdosta tuotteet laimentuvat. FCBR:llä voidaan kuitenkin kerätä talteen useita puhtaita jakeita ja reaktori on rakenteeltaan erittäin yksinkertainen. [7, 22]

3.1.2 Kromatografisen kääntövirtausreaktori (Reverse Flow Chromatographic Reactor, RFCR)

Päinvastoin kuin pulssisyöttöisessä FCBR:ssä, kromatografisessa kääntövirtausreaktorissa lähtöaine syötetään jatkuvasti keskelle kiintopetireaktoria ja eluentti sisään jommastakummasta päästä. Tietyin väliajoin eluentin syöttöä vaihdetaan reaktorin

toiseen päähän, jolloin virtaussuunta reaktorissa muuttuu. RFCR:n periaate on esitetty kuvassa 3. [19]



Kuva 3. Kromatografinen kääntövirtausreaktori toimintasyklin kahdessa eri vaiheissa. [19]

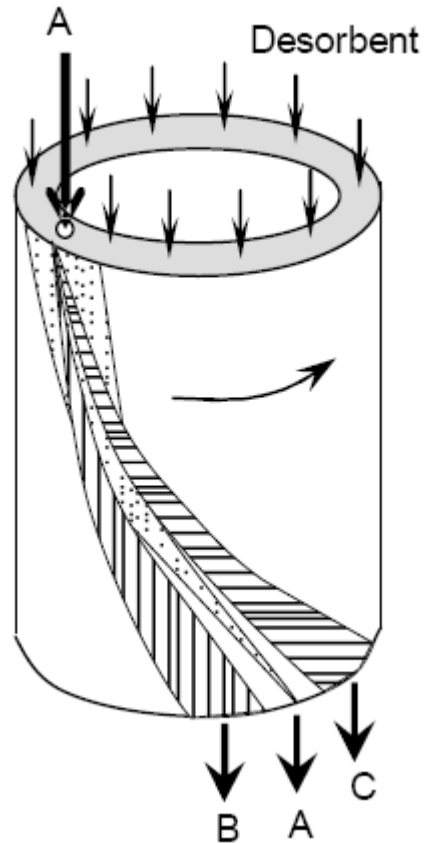
Kun muissa tapauksissa reaktorista saatavat edut perustuvat kahden tuotteen toisistaan erottamiseen, RFCR:n edut perustuvat lähtöaineiden pidempään viipymäaikaan reaktorissa. Jos haluttu tuote on B, RFCR soveltuu tasapainoreaktioihin kuten $A \rightleftharpoons B$ tai peräkkäisiin reaktioihin $A \rightarrow B \rightarrow C$, joissa A:lla on voimakas affiniteetti adsorbenttiin. Koska lähtöaine A etenee hitaammin reaktorissa kuin tuote, tuotteen osuus ulostulossa on lähtöaineen osuutta suurempi. Reaktorin keskellä lähtöaineen konsentraatiot ovat syöttökonsentraatiota korkeampia lähtöaineen kerääntymisen takia, joten myös reaktionopeus on suurempi. Tämä mahdollistaa pienemmät reaktorit muihin prosessiratkaisuihin verrattuna. Koska tuotteen B viipymäaika reaktorissa on pienempi kuin lähtöaineen, reaktio $B \rightarrow A$ voidaan minimoida. Virtausnopeus ja virtaussuunnan vaihto aika ovat tärkeimmät RFCR:n käyttöparametrit. [19,23,24]

Kuten FBCR:lla, RFCR:n merkittävänä etuna on rakenteen yksinkertaisuus ja stationääri faasin pysyminen paikallaan. Oikein valituilla käyttöparametreilla lähtöaineen konversio ja tuotteen selektiivisyys ovat korkeampia kuin perinteisillä stationääritilassa

toimivilla reaktoreilla. Caramin ja Viecon [24] mukaan RFCR:llä saavutettu lähtöaineen konversio ja tuotteen puhtaus ovat vain hieman matalampia kuin liikkuva peti -reaktorilla ja simuloitulla liikkuva peti -reaktorilla saavutetut arvot. Lisäksi reaktorin koko eli tarvittavan adsorbenttin ja katalyytin määrä on pienempi. RFCR:n toimintaa on kirjallisuudessa tutkittu pääasiassa simuloimalla kaasufaasireaktioita ja varsinaista koedataa on hyvin vähän. koedataa ja reaktiota on tutkittu kaasufaasireaktioilla. [19]

3.2 Pyörivä sylinterimäinen kromatografinen reaktori (Continuous Annular Chromatographic Reactor, CACR)

Pyörivä sylinterimäinen kromatografinen reaktori on yksi vanhimpia reaktiivisen kromatografian prosessiratkaisuja. Reaktori koostuu kahdesta sisäkkäisestä sylinteristä, joiden välinen osa on pakattu adsorbentilla. Lähtöaineita syötetään jatkuvasti tiettyyn kohtaan reaktorin yläosassa ja muualle syötetään puhdasta eluenttia. Reaktori pyörii pitkittäissuuntaisen akselinsa ympäri, jolloin vahvemmin adsorboituneet komponentit kulkeutuvat kauemmas syöttökohdasta adsorbenttin mukana. Kukin aine kulkeutuu kaareutuvaa reittiä reaktorissa ja tulee ulos reaktorista tiettyssä kohtaa affiniteettiensä perusteella. Reaktorin periaatekuva on esitetty kuvassa 4. [25]



Kuva 4. Pyörivän rengasmaisen kromatografisen reaktorin periaatekuva $A \rightleftharpoons B + C$ reaktiolle. [20]

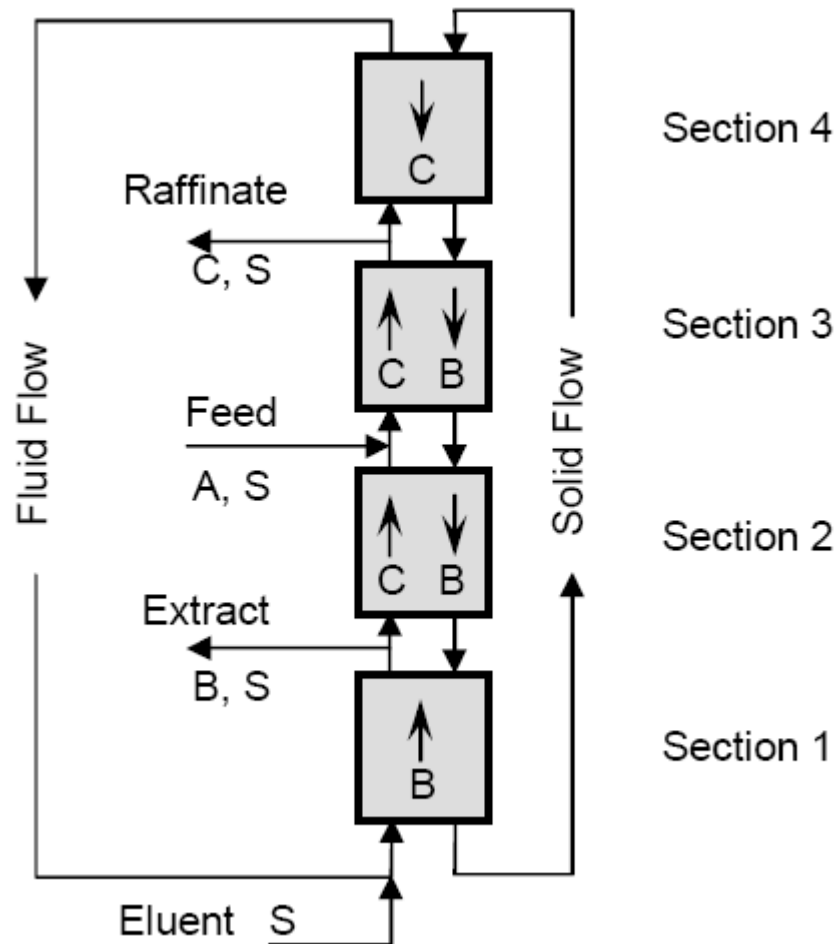
Syötön ja eluentin virtausnopeus sekä kolonnin pyörimisnopeus vaikuttavat erotukseen. Liian pienillä pyörimisnopeuksilla aineet tulevat ulostulossa hyvin kapealla alueella ja erotus on heikko, jolloin suuriin konversioihin tarvittaisiin hyvin korkea kolonni. Liian nopealla pyörimisnopeudella eri aineiden vyöhykkeet ehtivät pyöriä koko kierroksen ympäri ja menevät päällekkäin. Täten pyörimisnopeuden suhteen tuottokapasiteetilla on olemassa maksimi [26]. Jotta reaktorilla saavutetaan optimaalinen suorituskyky, reaktion täytyy tapahtua pääasiassa pedin yläosassa. [25]

CACR:lla ja FBCR:lla on toisiaan vastaava suorituskyky. CACR käyttää tehottomasti hyödykseen kiintofaasia ja prosessilla on suuri eluentin kulutus. Teollisissa prosesseissa suositaan jatkuvatoimisia reaktoreita, joten CACR:n jatkuvatoimisuus on etu FBCR:ään verrattuna. Koska CACR päättyy stationääritilaan, jossa eri komponenttien profiilit eri

kohdissa reaktoria ovat koko ajan samanlaisia, eri osissa reaktoria on mahdollista hyödyntää erilaisia olosuhteita kuten esimerkiksi eluentin koostumusta, pH:ta tai lämpötilaa. Kuten FBCR:lla myös CACR:lla on mahdollista ottaa talteen useita puhtaita eri fraktioita. [7, 25]

3.3 *Liikkuva peti –reaktori* (*Continuous Moving Bed Reactor, CMBR*)

Liikkuva peti -reaktorissa adsorbentti ja eluentti liikkuvat vastakkaisiin suuntiin. Reaktori on jatkuvatoiminen ja siinä on kaksi ulostuloporttia. Reaktorin periaatekuva on esitetty kuvassa 5. [25]



Kuva 5. Liikkuva peti –reaktorin periaatekuva. [7]

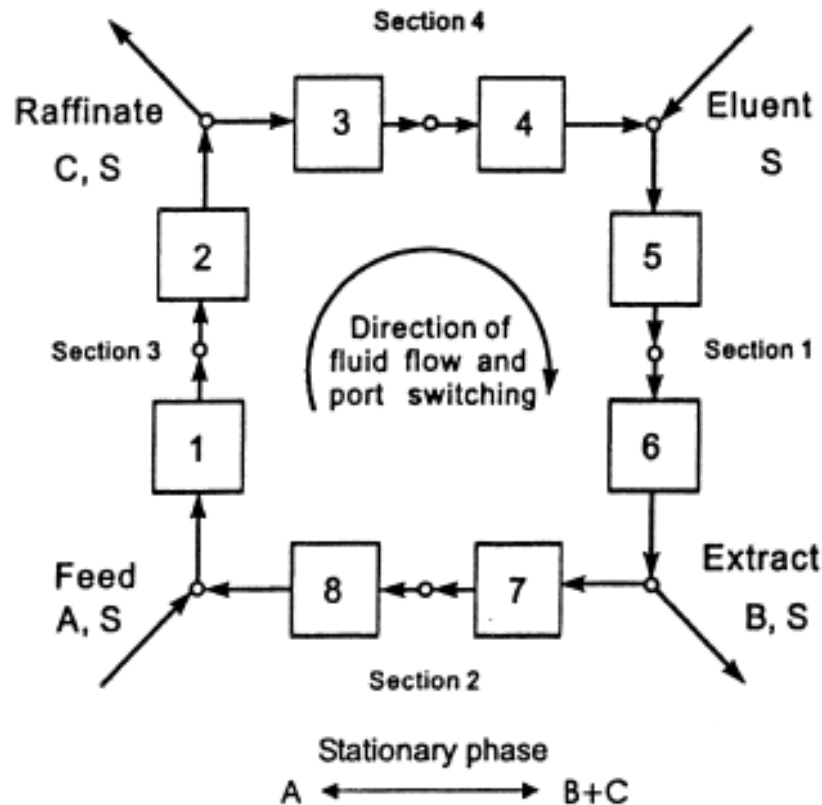
Kuten kuvasta 4 nähdään, reaktori jaetaan 4 eri vyöhykkeeseen, joista kullakin on oma tehtävänsä. Lähtöaine A syötetään eluentin mukana reaktorin keskellä vyöhykkeiden 2 ja 3 väliin. Joka vyöhykkeellä on oma virtausnopeus, jonka perusteella voidaan vaikuttaa eri komponenttien kulkeutumiseen reaktorissa. Virtausnopeutta eri vyöhykkeissä voidaan kontrolloida eri sisään- ja ulostulojen virtausnopeuksia muuttamalla. Voimakkaammin adsorbenttiin sitoutunut tuote B kulkeutuu kiintofaasin mukana vyöhykkeeseen 2, jonne yleensä myös lähtöaine A rikastuu. Tuote C, jolla on matala affiniteetti adsorbenttiin, kulkeutuu liikkuvan faasin mukana ja rikastuu vyöhykkeeseen 3. Reaktio tapahtuu pääosin vyöhykkeissä 2 ja 3. [7]

Vyöhykkeiden 3 ja 4 välissä on raffinaatin ulostuloportti, josta tuotteen C fraktio otetaan talteen. Vyöhykkeessä 4 liikkuva faasi puhdistetaan tuotteesta C, joka kulkeutuu adsorboituneena takaisin raffinaatin ulostuloportille. Vastaavasti vyöhykkeiden 1 ja 2 välissä on ekstraktin ulostuloportti, josta tuotteen B fraktio otetaan talteen. Vyöhykkeessä 1 puhdistetaan adsorbentti tuotteesta B. Desorbenttina toimiva puhdas eluentti syötetään vyöhykkeen 1 loppuun, jolloin voidaan käyttää maksimaalista konsentraatiogradienttia vastavirtaan virtaavan adsorbentin puhdistamiseen. [7, 22]

CMBR saavuttaa stationääritilan, jossa kaikki muuttujat ovat vakioita. Jatkuva toiminen CMBR hyödyntää vastakkaisiin suuntiin kulkevien faasien ansiosta suurempaa konsentraatiogradienttia kuin FBCR ja CACR. Käytännössä kiintofaasin kierrätys on kuitenkin erittäin hankalaa ja siitä seuraa ongelmia. Jatkuvasti liikkeessä oleva peti ei ole tasalaatuinen ja pedin huokoisuus kasvaa. Tästä johtuen fluidin virtausprofiilit ovat epätasaisia kolonnissa. Kiintofaasissa tapahtuu myös takaisinpäin sekoittumista, joka laskee erotustehokkuutta. Lisäksi kiintofaasin liike aiheuttaa partikkelin hankautumista ja kulumista, joka tuottaa hienoa pölyä kolonniin ja josta voi seurata suuria painehäviöitä. [7, 20]

3.4 Simuloitu liikkuva peti –reaktori (Simulated Moving Bed Reactor, SMBR)

Samalla kun vastavirtaan operoinnin edut säilytetään, liikkuva peti -reaktoriin liittyvät kiinteän faasin kuljettamiseen liittyvät ongelmat voidaan poistaa simuloitu liikkuva peti -reaktorilla (SMBR), jossa kiinteä faasi pysyy paikallaan kolonneissa. Lisäksi SMBR pienentää tarvittavan adsorbentin määrää, koska erillistä kiintofaasin kierrätysvirtaa osiosta 1 osioon 4 ei ole. Lisäksi reaktorin tilavuus on pienempi, koska paikallaan olevan stationäärifaasin huokoisuus on pienempi kuin liikkeessä olevan kiintofaasin. Reaktori koostuu tavallisesti 6–24 kolonnista, joissa tietyin väliajoin siirretään kaikkia ulos- ja sisääntuloja yhden kolonnin verran eteenpäin virtauksen suuntaan. Kuvassa 6 on esitetty SMBR:n periaatekuva. [8, 25]



Kuva 6. Kahdeksan kolonnin simuloitu liikkuva peti –reaktori. [7]

Simuloitu liikkuva peti –reaktorin edut perustuvat reaktiotuotteiden erottamiseen toisistaan. Reaktorilla voidaan simuloida stationäärifaasin kulkeutumista eluenttiin nähden vastavirtaan, kun kolonnien sisään- ja ulostulovirtojen sijainteja muutetaan nopeammin kuin voimakkaammin adsorbenttiin sitoutuva reaktiotuote kulkeutuu kolonnista toiseen. Heikommin adsorboituva tuote kulkeutuu nestefaasin mukana seuraavaan kolonniin pyörimissuunnan mukaisesti. [7]

SMBR sisältää samoin toimivat vyöhykkeet kuin CMBR. Voimakkaammin adsorboitunut komponentti B kulkeutuu vyöhykkeisiin 2 ja 1 ja heikommin adsorboitunut komponentti C kulkeutuu vyöhykkeisiin 3 ja 4. Reaktio tapahtuu vyöhykkeissä 2 ja 3 ja oikein valituilla käyttöparametreilla voidaan estää reaktantin A kulkeutuminen kumpaankaan ulostuloon. Vyöhykkeeseen 1 syötetään puhdasta eluenttia jolloin komponentti B desorboituu pois kiintofaasista. Vastaavasti vyöhyke 4 on tarkoitettu nestefaasin puhdistamiseen komponentista C. [7]

Tärkeimmät käyttöparametrit, jotka vaikuttavat prosessiin, ovat virtausnopeudet vyöhykkeissä 1–4 ja porttien vaihdon aikaväli. Vyöhykkeessä 4 käytetään suurinta virtausnopeutta, jotta komponentti B desorboituisi kiintofaasista. Vyöhykkeessä 1 on hitain virtausnopeus, jotta komponentti C ehtii adsorboitua kiintofaasiin ja kulkeutua takaisin raffinaattiportille. Toisin kuin CMBR, simuloitu liikkuva peti –reaktori ei asetu ajasta riippumattomaan stationääritilaan. Sen sijaan, kun prosessissa porttien sijaintia on muutettu riittävän monta kertaa, prosessi asettuu jaksottaiseen stationääritilaan, jossa systeemi osoittaa samanlaista käyttäytymistä ajan funktiona jokaisen vaihdon jälkeen. [7]

SMBR:n teollista käyttöönottoa hidastaa hankala optimaalisten käyttöparametrien määrittäminen prosessin monimutkaisuudesta johtuen [27]. Käyttöparametrit haluttaisiin optimoida siten, että voidaan maksimoida tuotteen saanto, puhtaus, selektiivisyys ja reagoivan yhdisteen konversio. Toisaalta samalla tarvittavan adsorbentin määrä ja eluentin kulutus halutaan minimoida. Osa näistä tavoitteista on keskenään ristiriitaisia [28]. Suora numeerinen optimointi on työlästä, mutta parametrien valinnassa voidaan käyttää apuna ei-reaktiiviselle SMB:lle suunniteltua kolmioteoriaa [7].

Kolmioteoria perustuu 4-vyöhykkeisen todellisen liikkuvan pedin (TCC) -mallin hyödyntämiseen. Toisin kuin SMB, TCC saavuttaa stationääritilan. TCC yksikölle voidaan muodostaa ideaalinen malli, joka ottaa huomioon vain konvektion ja adsorption. Muut ilmiöt kuten aksiaalinen diffuusio, takaisinsekoittuminen ja aineensiirtovastukset jätetään huomioimatta, koska yksikön toiminta riippuu pelkän lähinnä adsorptiotasapainoista ja reaktiokinetiikasta [7]. Malliin voidaan soveltaa sekä lineaarisia adsorptioisotermejä että epälineaarisia adsorptioisotermejä [29]. TCC-mallin perusteella voidaan laskea jokaiselle SMB:n vyöhykkeelle j yhtälön (23) mukaisesti dimensioton parametri, joka kuvaa nestefaasin nettovirtausnopeuden ja kiintofaasin virtausnopeuden suhdetta. [30]

$$m_j = \frac{Q_j^{\text{TCC}} - \varepsilon_p Q_s}{Q_s (1 - \varepsilon_p)} \quad (j = 1, \dots, 4) \quad (23)$$

jossa Q^{TCC} nestefaasin tilavuusvirtaus TCC:ssä, m^3/s

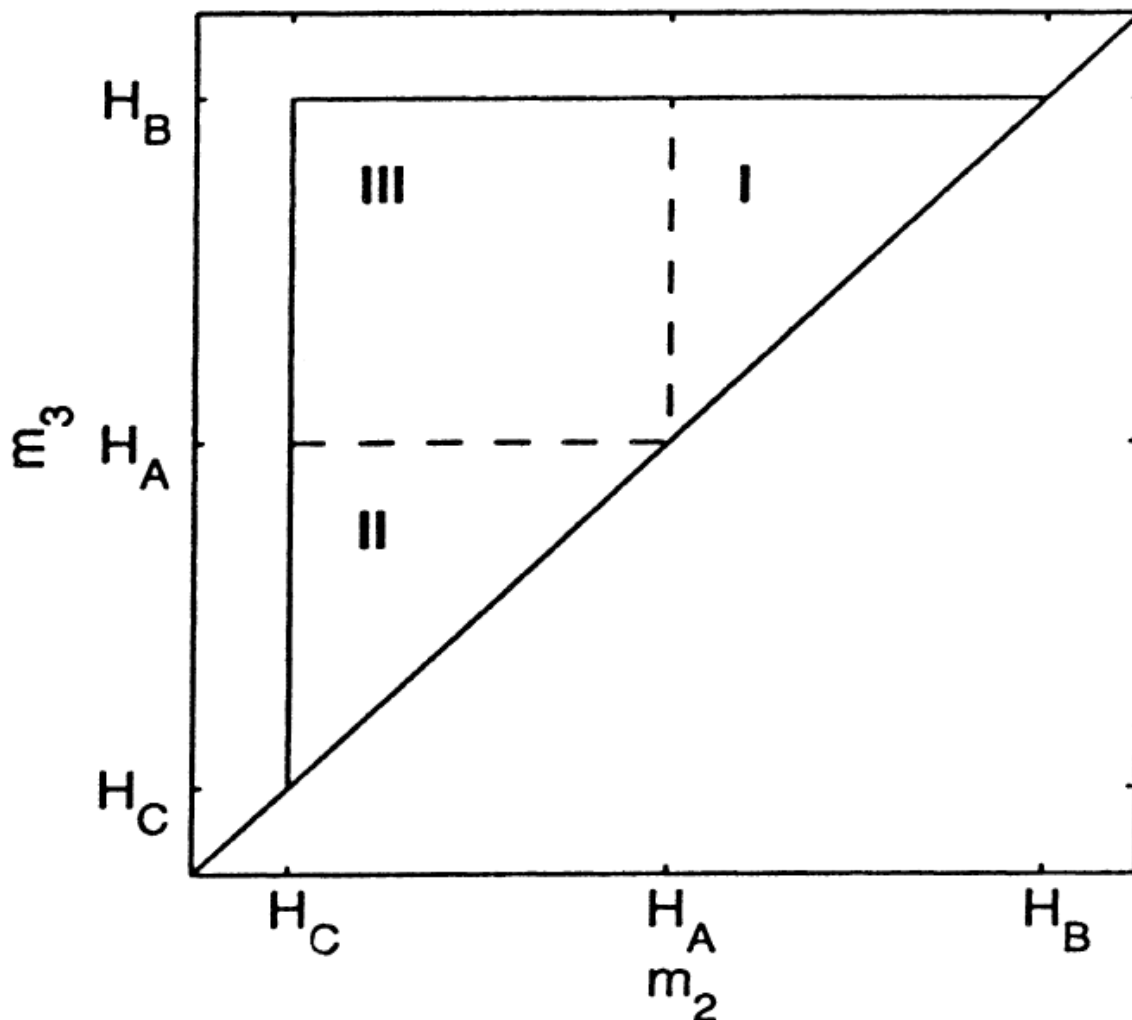
Q_s kiintofaasin tilavuusvirtaus, m^3/s

Ei-reaktiivisen SMB-yksikön erotuskyky riippuu ainoastaan m_2 ja m_3 parametreista, kunhan m_1 ja m_4 on asetettu siten, että vyöhykkeessä 1 stationaarifaasi regeneroituu täydellisesti ja vyöhykkeessä 4 liikkuva faasi regeneroidaan ennen kierrätystä [A9]. Menetelmä soveltuu sellaisenaan myös reaktioille joissa on hyvin nopea kinetiikka viipymääikoihin verrattuna. Tapauksille, joissa reaktiokinetiikka täytyy ottaa huomioon, Damkoehlerin luku (24) ja eri vyöhykkeiden suhteelliset pituudet (25) tarvitaan suunnitteluparametreiksi. [7]

$$Da = \frac{(1 - \varepsilon)V_{\text{unit}}k}{Q_s^{\text{TCC}}}, \quad (24)$$

jossa V tilavuus, m^3 .

$$z = \frac{V}{V_{\text{unit}}} \quad (25)$$

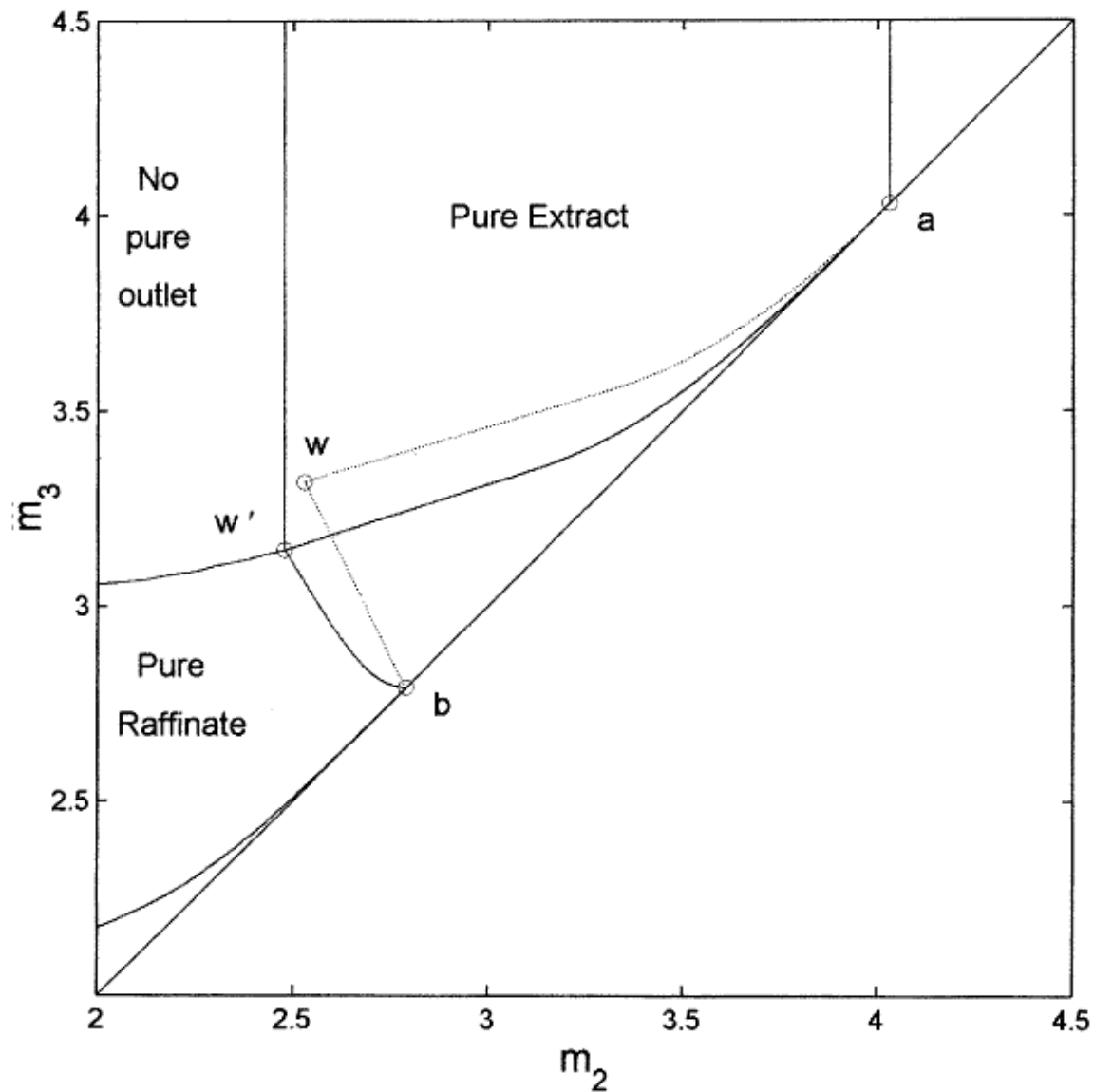


Kuva 7. Virtausnopeussuhteiden vaikutus lähtöaineen A kulkeutumiseen reaktion $A \rightleftharpoons B + C$ tapauksessa lineaarisilla adsorptioisotermeillä. [7]

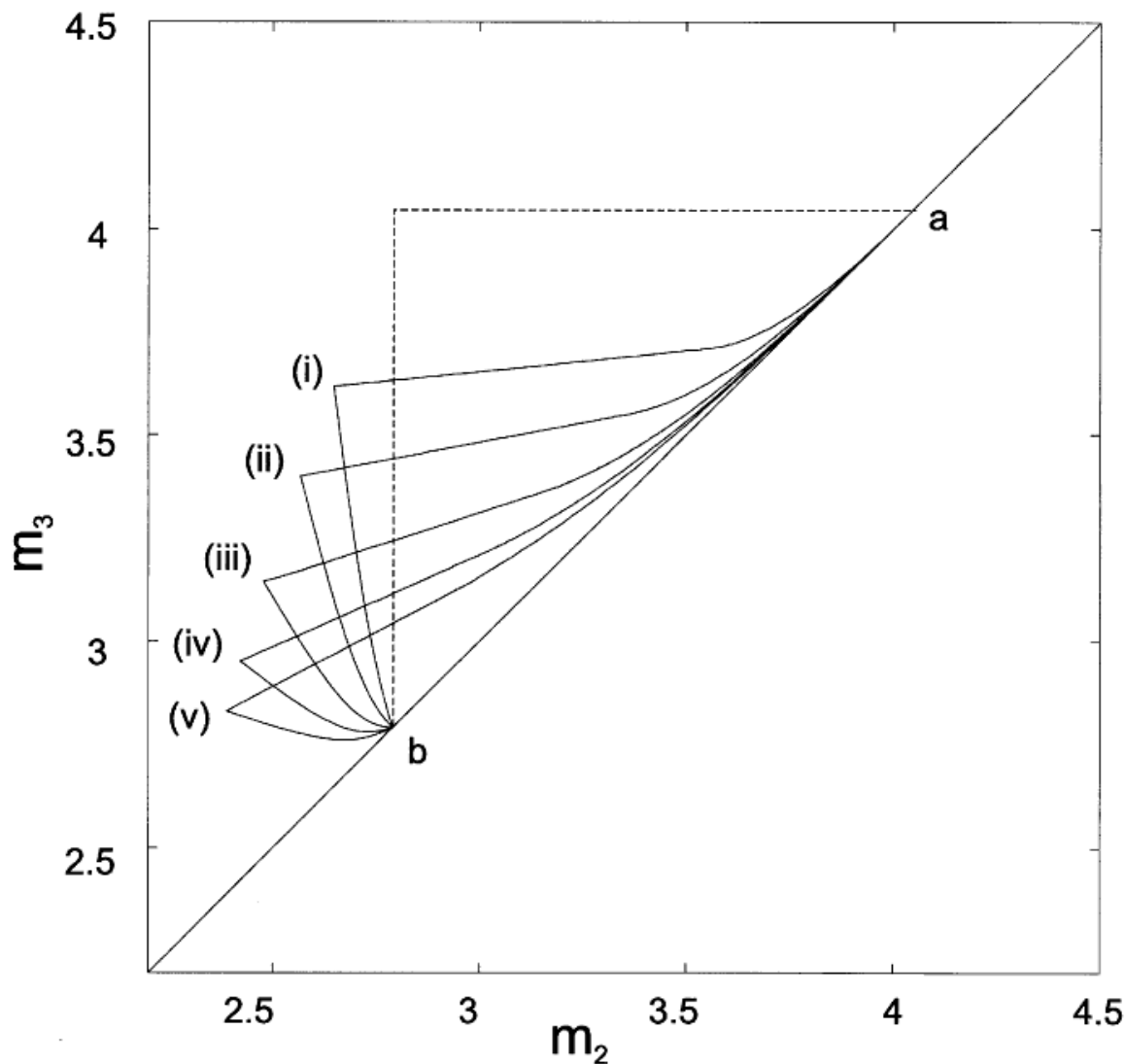
Kuvassa 7 on käytetty reaktiota $A \rightleftharpoons B + C$, jossa A:n affiniteetti stationäärifaasiin on B:n ja C:n välissä. Parametrit H_A , H_B ja H_C ovat Henryn vakioita lineaarisesta adsorptioisotermistä. Jatkuvan viivan rajaama kolmio kuvaa aluetta jossa on täydellinen konversio ja erotus, jos viipymäaika reaktorissa on riittävän suuri. Kolmion yläpuolella olevalla alueella raffinaatti ei ole puhdas ja kolmion vasemmalla puolella ekstrakti ei ole puhdas. Kuvasta havaitaan myös kolme katkoviivoin erotettua aluetta. Alueella I ($m_3 > m_2 > H_A$) A kulkeutuu nestefaasin mukana vyöhykkeelle 3, jossa kemiallinen reaktio tapahtuu. Alueella II ($H_A > m_3 > m_2$) A kulkeutuu kiintofaasin mukana vyöhykkeelle 2. Alueella III ($m_3 > H_A > m_2$) A jakaukautuu vyöhykkeisiin 2 ja 3. Tapauksessa III

stationaarifaasin hyödyntäminen katalyyttinä on optimaalisinta. Prosessin suunnittelussa olennainen Damkoehlerin luku lasketaan vyöhykkeen 3 mukaan alueella I, vyöhykkeen 2 mukaan alueella II ja vyöhykkeiden 2 ja 3 mukaan alueella III. [7]

Lineaarinen isotermi kuvaa erittäin huonosti adsorptiota käytännön olosuhteissa. Kuvassa 8 on esitetty isotermin vaikutus ei-reaktiivisessa erotuksessa Langmuirin (3) ja bi-Langmuirin (4) isotermeillä. Kuvassa 9 nähdään konsentraation vaikutus bi-Langmuirin isotermeillä eri konsentraatioilla täydellisen erotuksen alueeseen ei-reaktiivisessa erotuksessa. [29]



Kuva 8. Kuvaaja erotuksen eri alueista (m_2, m_3) tasolla bi-Langmuirin (jatkuva viiva) ja Langmuirin (katkoviiva) isortermillä. Bi-Langmuirin parametrit ovat yhtälön (6) mukaisesti $q_{s,A}^I b_A^I = 3,728$; $b_A^I = 0,0466$ L/g; $q_{s,A}^{II} b_A^{II} = 0,3$; $b_A^{II} = 3$ L/g; $q_{s,B}^I b_B^I = 2,688$; $b_B^I = 0,0336$ L/g; $q_{s,B}^{II} b_B^{II} = 0,1$; $b_B^{II} = 1$ L/g. Langmuirin parametrit ovat yhtälön (5) mukaisesti $q_{s,A} b_A = 4,028$; $q_{s,A} = 0,0503$ L/g; $q_{s,B} b_B = 2,788$; $q_{s,B} = 0,0348$ L/g. Syötön koostumus on $c_A = c_B = 2,9$ g/L. [29]



Kuva 9. Kokonaissyöttökonsentraation ($c_T = c_A + c_B$) vaikutus täydellisen erotuksen alueeseen m_2, m_3 -tasolla bi-Langmuirin isotermeillä. Isotermin parametrit ovat samat kuin kuvassa 7. (i) $c_T = 1,4$ g/L; (ii) $c_T = 3$ g/L; (iii) $c_T = 5,8$ g/L; (iv) $c_T = 9$ g/L; (v) $c_T = 12$ g/L. Katkoviiva kuvaa lineaarista isotermiä eli tapausta kun $c_T \rightarrow 0$. [29]

Kolmioteoriat ei anna lopullisia optimaalisia käyttöparametreja reaktiivisen kromatografian tapauksessa, mutta sillä voidaan rajata aluetta, josta näitä optimaalisia käyttöparametreja etsitään halutuun rajoitukseen. [7]

4 Sovelluskohteet

Vaikka kromatografisilla reaktoreilla on useita etuja perinteisiin reaktoreihin verrattuna, tähän mennessä teollisuudessa ei ole vielä raportoituja sovellutuksia kromatografisille reaktoreille [20]. Vaikka FBCR:n tuottavuus on heikko ja eluentin kulutus suurta, kyseinen prosessiratkaisu on kaikista yksinkertaisin, joka on selkeä etu investointipäätöksiä tehtäessä. RFCR:n toiminnasta kirjallisuudessa on tietoa vain reaktiiviseen kaasukromatografiaan liittyvissä sovellutuksissa. CACR sisältää pitkälle samat ongelmat kuin FBCR, mutta laitteisto on monimutkaisempi. CMBR:n teolliset sovellutukset eivät ole todennäköisiä nestekromatografiassa kiintofaasin kuljetukseen liittyvien ongelmien takia. Nykyisistä prosessiratkaisuista on SMBR lupaava, mutta sen ongelmana on kuitenkin monimutkainen optimointi ja suunnittelu. Pelkkään erotukseen käytettävää simuloitua liikkuvaa petiä (SMB) käytetään jo nykyään teollisuusmittakaavassa eri aloilla kuten petrokemian teollisuudessa, sokeriteollisuudessa ja lääketeollisuudessa enantiomeerien erotukseen ja lääkkeiden puhdistukseen [31].

4.1 *Kromatografisen reaktorin sovelluskohteet kirjallisuudessa*

Kirjallisuudessa on esitelty potentiaalisia sovelluskohteita kromatografisille reaktoreille. Suurin osa näistä on esteröintejä [7-14], hydrolyyseyjä [2,5,6] ja entsyymaattisia reaktioita [3, 15-18]. Kirjallisuudesta löytyy myös esimerkkejä muistakin reaktioista [32-34].

Kromatografisessa reaktorissa esteröinneissä on käytetty kationinvaihtohartseja sekä happokatalyyttinä että adsorbenttina. Amberlyst 15 kationinvaihdinta ovat käyttäneet ETH Zürichissa Mattzotti et al.[8] etikkahapon ja etanolin esteröintiin, Lode et al.[7] etikkahapon ja metanolin esteröintiin, Ströhlein et al. [9] akryylihapon ja metanolin esteröintiin, Gelosa et al.[10] etikkahapon ja glyserolin esteröintiin. Näiden lisäksi myös Gyani ja Mahajani [11] ovat käyttäneet Amberlyst 15:tä etikkahapon ja 2-etyyliheksanolin esteröintiin. Kawase et al.[12] ovat käyttäneet Amberlyst 31 kationinvaihtohartsia bisfenoli-A:n tuotantoon esteröimällä asetonia ja fenolia. Kawase et al.[13] ovat käyttäneet Dowex 50W-X8 kationinvaihtohartsia etikkahapon ja 2-

etyylifenolin esteröintiin fenyylietiyyliasetaatiksi. Arumugam et al.[14] ovat patentoineet C vitamiinin tuotannon SMBR:ssa.

Hydrolyyseyjä eli esteröinnin käänteisreaktiota on myös ehdotettu kromatografisen reaktorin sovelluskohteiksi. Falk ja Seidel-Morgenstern [5,6] ovat käyttäneet Dowex 50W-X8 kationinvaihdinhartsia katalyyttinä ja adsorbenttina metyyliformaatin hydrolyysissä. Sardin et al. [2] ovat tutkineet glykoli diasetaatin hydrolyysiä aktiivihiihi adsorbentilla.

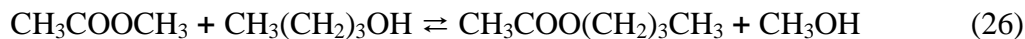
Kromatografista reaktoria on sovellettu myös sokereihin liittyviin reaktioihin, kuten sakkaroosin invertointiin entsyymikatalyytillä [3], glukoosin entsyymaattiseen isomerointiin Y-zeoliitti adsorbentilla [15], dekstraanin ja fruktoosin entsyymaattiseen synteisiin fruktoosista[16], entsyymaattiseen tärkkelyksen pilkkomiseen maltoosiksi [17] ja laktosukroosin entsyymaattinen valmistus sakkaroosista ja laktoosista [18].

Kirjallisuudesta löytyy myös muitakin esimerkkejä kromatografisen reaktorin mahdollisista sovelluskohteista. Zhang et al.[32] toteuttivat eetteröintireaktion, jossa metanoli ja tertbutyylialkoholi reagoivat metyyli-tertääributyylieetteriksi (MTBE). Amberlyst 15:a käytettiin sekä katalyyttinä että adsorbenttina. Kaspereit et al.[33] käyttivät kiraalisella stationäärifaasilla pakattua kolonnia puhtaan enantiomeerin tuottamiseen raseemisesta seoksesta. Enantiomeerit reagoivat rasemoinnissa erottamisen jälkeen, mutta koska epätoivottu enantiomeeri adsorboitui stationäärifaasiin, sen viipymäaika reaktorissa on suurempi kuin halutulla enantiomeerillä ja tuotejakauma siirtyy kohti haluttua enantiomeeriä. Hotier et al.[34] ovat patentoineet SMBR:n käytön tolueenin dismutaatioon bentseeniksi ja ksyleeneiksi.

4.2 *Metyyliasetaatin ja n-butanolin vaihtoesteröinti*

Metyyliasetaatin ja n-butanolin vaihtoesteröinti n-butyliasetaatiksi ja metanoliksi reaktioyhtälön (26) mukaisesti olisi uusi mahdollinen sovelluskohde kromatografiselle reaktorille. Bozek-Winkler ja Gmehling [35] ovat tutkineet reaktion katalyysiä Amberlyst 15 ioninvaihtohartsilla. Reaktiolle on ehdotettu reaktiivista tislausta tai reaktion ja

membraanierotuksen yhdistämistä, mutta kirjallisuudesta ei löydy kromatografisen reaktorin käyttöä kyseiselle reaktiolle. [35]



Reaktio soveltuu erinomaisesti kromatografiselle reaktorille, koska n-butyyliasetaatin affiniteetti Amberlyst 15 hartsiin on heikoin ja metanolin vahvin. Lähtöaineiden affiniteetit ovat tuotteiden affiniteettien välillä. Reaktion tasapainovakio K on noin 0,98 25 °C lämpötilassa. Reaktion entalpia on lähes nolla, joten lämpötilan muuttamisella ei voida merkittävästi vaikuttaa reaktiotasapainoon. [35]

Lähtöaineista metyyliasettaattia syntyy sivutuotteena poly-(vinyyli)alkoholin (PVA) tuotannossa 1,68 tonnia/tonnia PVA [35]. Vuonna 2003 PVA:n tuotanto maailmassa oli yli 900000 tonnia [36]. OECD:n mukaan yhteenlaskettu n-butanolin tuotanto USA:ssa, länsieuroopassa ja japanissa vuonna 2001 oli 1,584 miljoonaa tonnia [37]. Metanolia käytetään mm. PVA:n synteessissä ja n-butyyliasetaattia muovien, hartsien, kumien ja pinnotteiden liuottimena [35].

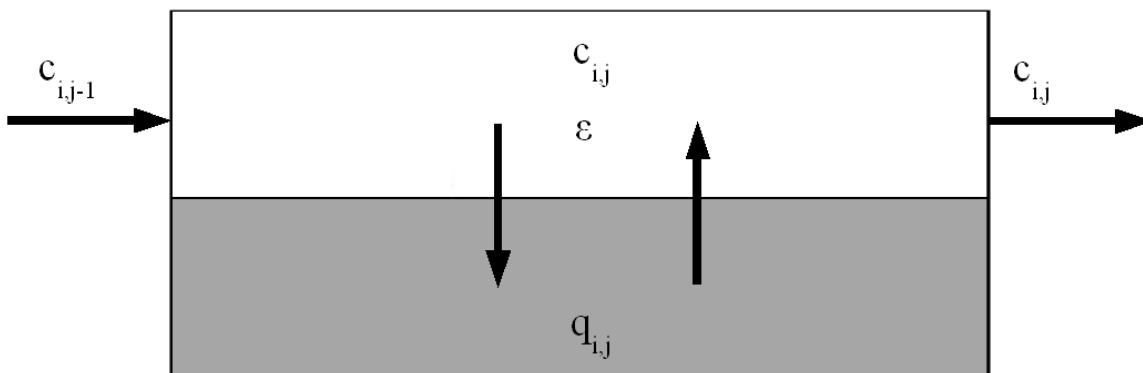
5 Reaktorin mallinnus

Kromatografista reaktoria voidaan mallintaa joko pohjamalleilla (*plate model*) tai jatkuvilla malleilla. Pohjamallit koostuvat joukosta kytkettyjä tavallisia differentiaaliyhtälöitä ja jatkuvat mallit koostuvat osittaisdifferentiaaliyhtälöistä, jotka diskretoidaan simulointia varten.

5.1 FBCR:n mallinnus pohjamallilla

Kromatografisen kiintopetireaktorin voidaan olettaa koostuvan S kappaleesta peräkkäisiä pohjia. Mitä enemmän mallissa on pohjia, sen pienempi aksiaalinen dispersio on. Jos reaktorin kokonaistilavuus on V, niin yhden pohjan tilavuus on $\Delta V = V/S$. Jokainen pohja toimii kuin sekoitussäiliöreaktori (CSTR), joten komponentin i konsentraatio on kaikkialla pohjalla j $c_{i,j}$. Myös komponentin i stationäärifaasin konsentraation $q_{i,j}$

oletetaan olevan kaikkialla pohjalla j sama. Jokainen pohja sisältää neste- ja stationäärifaasin ja huokoisuus ε eli nestefaasin osuus on vakio jokaisella pohjalla. Ioninvaihtohartsilla huokoisuus ja pedin koko voivat vaihdella hieman hartsin turvotessa ja kutistuessa erilaisissa kemiallisissa ympäristöissä. Tilavuusvirtauksen oletetaan pysyvän vakiona pohjalta toiselle eli nestefaasin tiheys ei muutu. Todellisuudessa eri yhdisteillä on erilaisia tiheyksiä, mutta koska kromatografisessa reaktorissa ei ajeta kovin väkeviä liuoksia, oletetaan, että nestefaasin tiheys on sama kuin eluentin tiheys. Eri yhdisteiden osittaismoolitilavuudet eri faaseissa oletetaan samoiksi. Nestekromatografiassa osittaismoolitilavuuksien ero on korkeintaan muutaman prosenttia, mutta kaasukromatografiassa osittaismoolitilavuus stationäärifaasissa on vähintään 100 kertaa pienempi [1]. Lisäksi oletetaan, että kolonni on pakattu homogeenisesti ja aksiaalinen dispersio pysyy vakiona kaikkialla kolonnissa. Kun kolonnin halkaisija leveysuunnassa on alle 80 cm, kiintofaasi on mahdollista pakata tarpeeksi homogeenisesti [1]. Reaktorin oletetaan toimivan isotermisesti. Kuvassa 10 on esitetty mallin j . pohja.



Kuva 10. FBCR:n pohjamalli. Nestefaasi on esitetty valkoisella ja stationäärifaasi harmaalla.

Kromatografisen reaktorin malli voidaan johtaa kummankin faasin ainetaseista. Nestefaasille komponentin i ainetase pohjalla j voidaan kirjoittaa yhtälön (27) mukaisesti.

$$\Delta V \varepsilon \frac{dc_{i,j}}{dt} = \dot{V} c_{i,j-1} - \dot{V} c_{i,j} + \Delta V \varepsilon \nu r_{i,j}^L - (1 - \varepsilon) \Delta V k_L a (c_{i,j}^* - q_{i,j}), \quad (27)$$

kun $i=A,B,C$; $j=2\dots S$

- jossa ΔV pohjan j kokonaistilavuus, m^3
 ε pedin huokoisuus, -
 $c_{i,j}$ aineen i konsentraatio nestefaasissa pohjalla j , mol/L
 \dot{V} tilavuusvirtaus reaktorissa pohjalta toiselle, m^3/s .
 ν stoikiometrinen kerroin, -
 $r_{i,j}^L$ komponentin i reaktionopeus nestefaasissa pohjalla j , mol/L/s
 k_L aineensiirtokerroin, m/s
 a stationäärifaasin ominaispinta-ala, m^2/m^3
 $q_{i,j}^*$ stationäärifaasin tasapainokonsentraatio pohjalla j , mol/L
 $q_{i,j}$ aineen i konsentraatio stationäärifaasissa pohjalla j , mol/L

Yhtälössä (27) vasemman puolen termi kuvaa aineen i akkumuloitumista nestefaasissa pohjalla j . Oikean puolen ensimmäinen termi on pohjalle j tuleva ainemäärä ja toinen termi pohjalta j lähtevä ainevirta. Kolmas termi on reaktiotermi nestefaasille. Neljäs termi kuvaa aineensiirtoa eri faasien välillä pohjalla j . Kun stationäärifaasin tasapainokonsentraatio $q_{i,j}^*$ on suurempi kuin stationäärifaasin nykyinen konsentraatio $q_{i,j}$, ainetta siirtyy nestefaasista kiintofaasiin eli aineensiirtotermi on negatiivinen. Tasapainokonsentraation laskemiseen voidaan käyttää luvussa 2 esiteltyjä adsorptioisotermejä. Nestefaasin ainetase voidaan esittää myös yhtälön (28) muodossa.

$$\frac{dc_{i,j}}{dt} = \frac{\dot{V}}{\Delta V \varepsilon} (c_{i,j-1} - c_{i,j}) + \nu r_{i,j}^L - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_L a (q_{i,j}^* - q_{i,j}), \quad (28)$$

kun $i=A,B,C$; $j=2\dots S$

Jos oletetaan, että stationäärifaasi koostuu pallomaisista partikkeleista, sen ominaispinta-ala voidaan laskea yhtälöstä (29)

$$a = \frac{6}{dp}, \quad (29)$$

jossa dp partikkelin halkaisija, m.

Stationäärifaasissa komponentin i ainetase pohjalla j voidaan esittää yhtälön (30) mukaan. Oikean puolen ensimmäinen termi kuvaa aineensiirtoa ja toinen termi reaktiota. Stationäärifaasin tasapainokonsentraation ollessa nykyistä konsentraatiota pienempi, aineensiirto termi on positiivinen eli ainetta siirtyy nestefaasista stationäärifaasiin.

$$(1 - \varepsilon)\Delta V \frac{dq_{i,j}}{dt} = (1 - \varepsilon)\Delta V k_L a (q_{i,j}^* - q_{i,j}) + (1 - \varepsilon)\Delta V r_{i,j}^S, \quad (30)$$

kun $i=A,B,C$; $j=2 \dots S$

jossa $r_{i,j}^S$ komponentin i reaktionopeus stationäärifaasissa pohjalla j , mol/L/s.

Nestefaasin konsentraatioille täytyy antaa raja-arvo mallin ensimmäisellä pohjalla. Pulsisisyöttöisellä kiintopedillä raja-arvo voidaan esittää yhtälöiden (31) ja (32) mukaisesti ja jatkuvalle syötölle yhtälön (33) mukaisesti.

$$c_{i,1} = c_i^{\text{syöttö}}, \text{ kun } t \leq t_{\text{pulssi}} \quad i=A,B,C \quad (31)$$

$$c_{i,1} = c_i^{\text{eluentti}}, \text{ kun } t > t_{\text{pulssi}} \quad i=A,B,C \quad (32)$$

$$c_{i,1} = c_i^{\text{syöttö}} \quad i=A,B,C \quad (33)$$

5.2 Jatkuvat mallit

Kromatografista reaktoria voidaan mallintaa myös jatkuvilla malleilla, joita ei ole valmiiksi diskretoitu paikan suhteen kolonnissa kuten pohjamalli. Kaikista yksinkertaisin näistä matemaattisista malleista on ideaalimalli, joka on esitetty yhtälössä (34). Ensimmäinen termi kuvaa konvektiota, toinen akkumulaatiota ja kolmas adsorptiotermi. Adsorption oletetaan olevan aina tasapainossa. Oikealla puolella on nestefaasin reaktiotermi. Mallissa oletetaan dispersiota esiinny reaktorissa ja virtaus on ideaalinen.

[1]

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} = v_i r^L, \quad (34)$$

jossa u virtausnopeus, m/s
 x sijainti kolonnissa, m.

Kun ideaalimalliin lisätään dispersio, saadaan tasapaino-dispersio malli (*equilibrium-dispersion model*), joka on esitetty yhtälössä (35). Yhtälössä on vasemmalla puolella aivan samat termit kuin ideaalimallissakin ja oletetaan että adsorptio on aina tasapainossa. Oikealla puolella ensimmäinen termi on liuosfaasin reaktiitermi, toinen stationäärifaasin reaktiitermi ja kolmas termi kuvaa dispersiota reaktorissa. [20]

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(c_i + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial c} \right) + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = \varepsilon v_i r^L + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} v_i r^S + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (35)$$

Adsorptiokinetiikka voidaan myös ottaa huomioon, kuten luvussa 5.1 johdetussa pohjamallissa. Yhtälössä (36) on esitetty nestefaasin ainetase (*lumped kinetic model*). Vasemmalla puolella ensimmäinen termi on akkumulaatio nestefaasissa ja toinen konvektio. Oikealla puolella on samanlaiset termit nestefaasin reaktiolle ja dispersiolle kuin tasapaino-dispersio mallissakin. Oikean puolen kolmas termi kuvaa aineensiirtoa faasien välillä. Yhtälössä (37) on esitetty ainetase stationäärifaasille. Vasemmalla puolella on akkumulaatiotermi ja oikealla stationäärifaasin reaktiitermi ja aineensiirtotermi. [20]

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \varepsilon u \frac{\partial c_i}{\partial x} = \varepsilon v_i r^L + \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + (1-\varepsilon) k_m (q_i - q_i^*), \quad (36)$$

jossa k_m aineensiirtoparametri, 1/s.

$$-(1-\varepsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} = -(1-\varepsilon) v_i r^S - (1-\varepsilon) k_m (q_i - q_i^*) \quad (37)$$

6 Simulointi

Edellisessä luvussa johdettua pohjamallia voidaan käyttää pulssittaisella syötöllä toimivan kromatografisen kiintopetireaktorin simulointiin. Jos syöttö on jatkuva, malli menee stationääritilaan, kuten stationääritilassa toimiva kiintopetireaktori. Kiintopetireaktorissa moolivirtaus reaktoriin voidaan laskea syöttökonsentraatiosta, koska kummatkin pysyvät vakioina. Jos FBCR:n syöttökonsentraatio on sama kuin kiintopetireaktorin, moolivirtaus reaktoriin on kuitenkin matalampi stationäärifaasin regeneroinnista johtuen. Tätä laimenemista voidaan kuvata reaktioyhtälöllä (38), joka kuvaa regeneroinnin osuutta koko toimintasyklistä. Syklin kesto on laskettu luvussa 3.1.1 kuvatulla tavalla käyttäen pulssin alun ja lopun rajakonsentraationa $0,0005c_A^{\text{syöttö}}$.

$$\varphi = 1 - \frac{t_{\text{pulssi}}}{t_{\text{sykli}}}, \quad (38)$$

jossa φ laimenemiskerroin, -
 t_{pulssi} lähtöaineen pulssin kesto, s
 t_{sykli} yhden toimintasyklin kesto, s.

Koska syöttökonsentraation laimentaminen kasvattaa lähtöaineen konversiota, täytyy laimenemiskerroin ottaa huomioon eri reaktorityyppejä verratessa [5]. Jotta moolivirta kumpaankin reaktorityyppiin pysyy samana, kiintopetireaktorin syöttökonsentraatio lasketaan yhtälön (39) mukaisesti.

$$c_A^{\text{FB, syöttö}} = c_A^{\text{CR, syöttö}} \left(\frac{1}{1 - \varphi} \right) \quad (39)$$

Kiintopetireaktorilla ei ole mahdollista vaikuttaa tuotteiden puhtauteen, jos konversio halutaan maksimoida, joten puhtaus jätetään huomioimatta myös FBCR:llä. Esimerkkireaktiona käytetään $A \rightleftharpoons B + C$ tasapainoreaktiota, jossa syntyy kaksi tuotetta. Reaktionopeusyhtälö homogeeniselle reaktiolle on esitetty yhtälössä (40) ja heterogeeniselle Langmuir-Hinshelwood mekanismin reaktiolle yhtälössä (41). Oletetaan

että reaktio tapahtuu käytännössä yhtälön (41) mukaisesti. Adsorptio kuvataan lineaarisella adsorptioisotermillä (2). Taulukossa I on esitetty simuloinnissa käytetyt parametrit. Malli on esitetty liitteissä I ja II tiedostoissa main.m ja alibaba.m, joita käytettiin kromatografisen reaktorin simulointiin Matlabilla. Differentiaaliyhtälöiden ratkaisuun käytettiin Matlabiin sisäänrakennettua ode23-funktiota, joka ratkaisee differentiaali-yhtälöt eksplisiittisellä Runge-Kutta menetelmällä.

$$r^L = k_{1L}c_A - \frac{k_{1L}}{K_{eq}}c_Bc_C \quad (40)$$

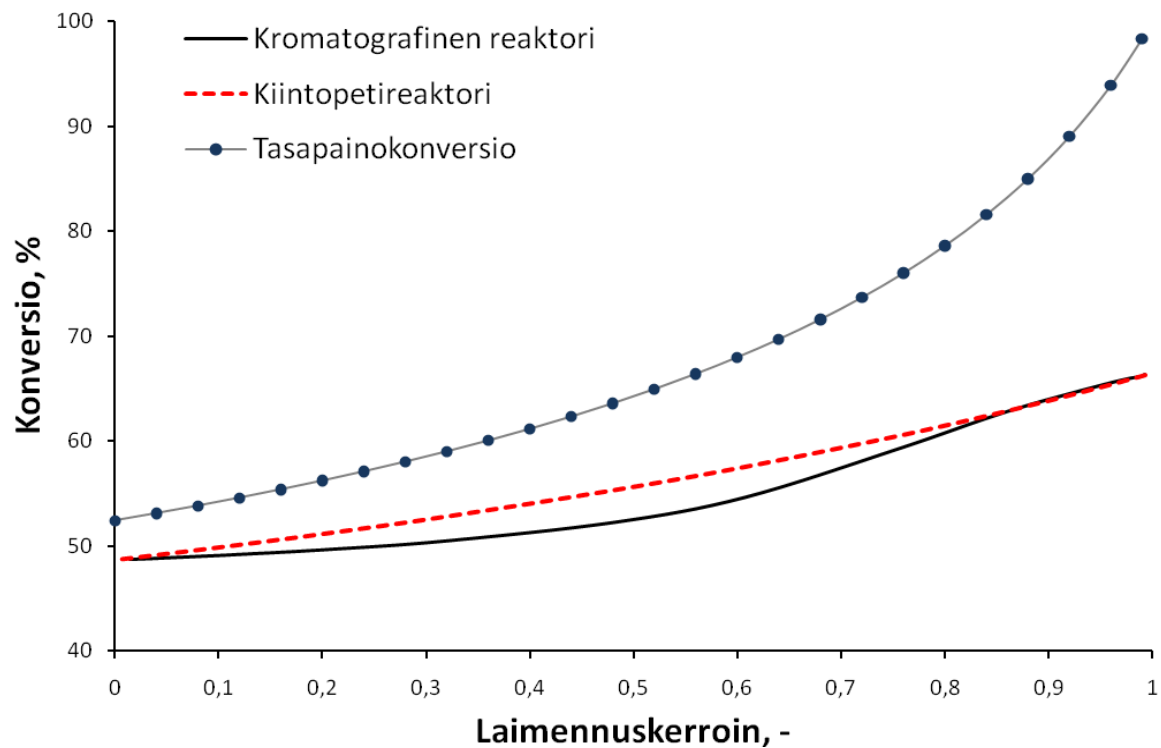
$$r^S = k_{1S}q_A - \frac{k_{1S}}{K_{eq}}q_Bq_C \quad (41)$$

Taulukko I. Simuloinnissa käytetyt parametrit.

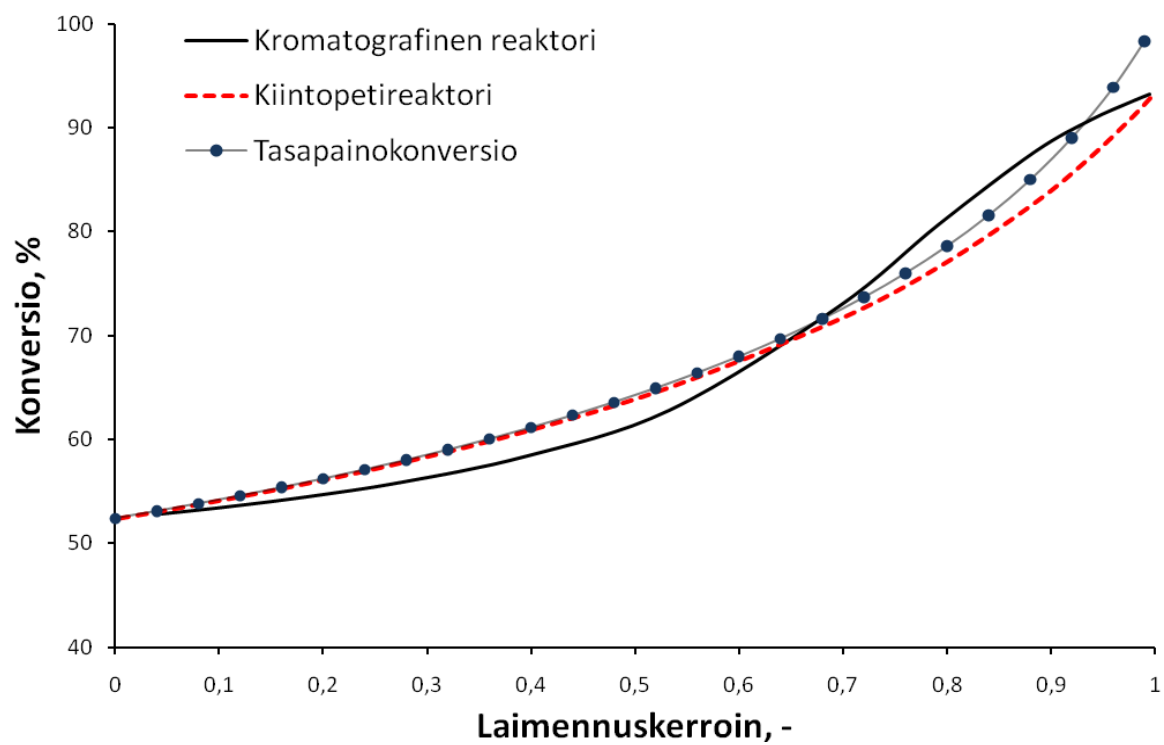
Pohjien lukumäärä S, -	200
kolonnin halkaisija, m	0,05
kolonnin pituus, m	2
huokoisuus, -	0,6
partikkelin halkaisija, m	0,005
A:n Henryn vakio H_A , -	0,71
B:n Henryn vakio H_B , -	0,30
C:n Henryn vakio H_C , -	2,05
aineensiirtoparametri k_L , m/s	0,0003
reaktion nopeusvakio k_{1L} , 1/s	0
reaktion nopeusvakio k_{1S} , 1/s	0,005
tasapainovakio K, mol/L	0,5

Kuvissa 11–14 on esitetty lähtöaineen A konversio stationääritilassa toimivassa kiintopetireaktorissa ja pulssisyöttöisessä kiintopetireaktorissa laimenemiskertoimen funktiona eri virtausnopeuksilla. Lisäksi kuvissa 11–14 on esitetty termodynaaminen tasapainokonversio. Tasapainokonversio laskettiin virtausnopeudella 30 ml/min, jolloin kolonnin aksiaalisen konsentraatioprofiilin perusteella vallitsee tasapaino. Kuvasta 11 nähdään kuinka, että suurilla virtausnopeuksilla kummatkin reaktoryypit jäävät selvästi alle termodynaamisen tasapainon. Pienillä laimennuskertoimen arvoilla kiintopetireaktorin konversiot ovat suurempia kuin kromatografisen reaktorin, koska

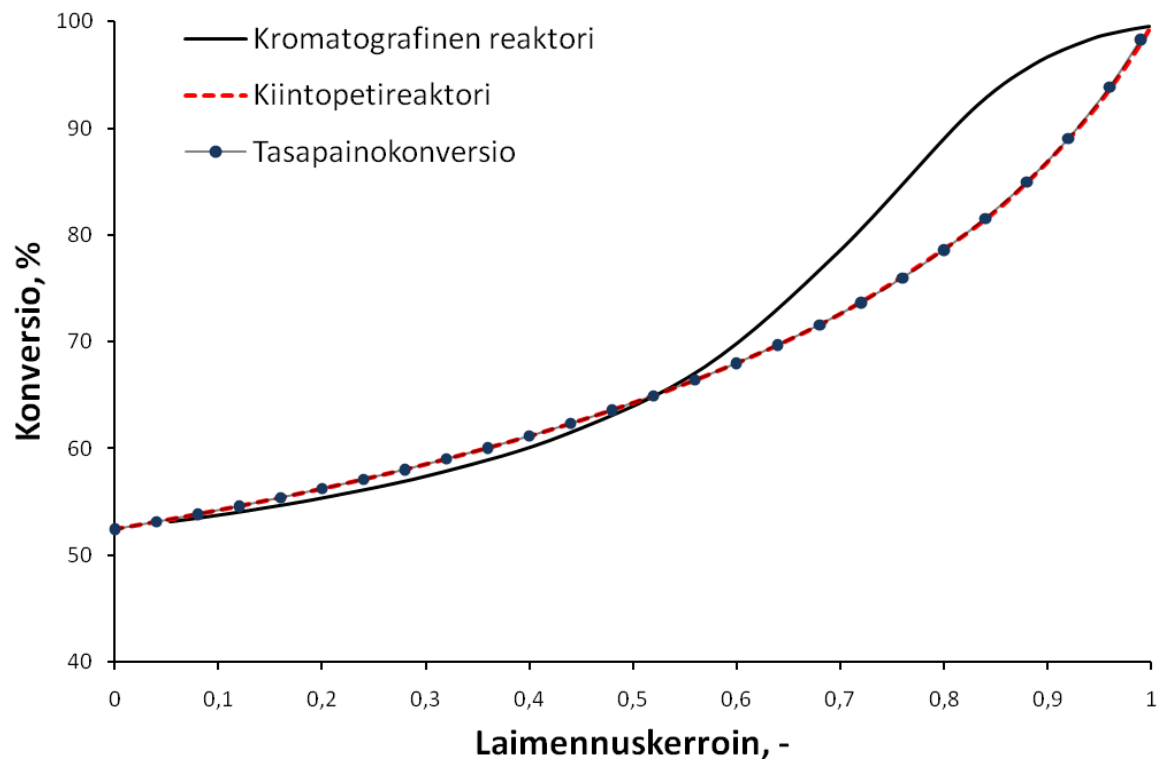
laimennuskertoimesta johtuen kiintopetireaktorin syöttökonsentraatio on pienempi, josta seuraa suurempi konversio. Samalla kromatografinen reaktori toimii valtaosan syklistä stationääritilassa, jossa ei tapahdu erottumista. Mitä suurempi laimennuskertoimen arvo on, sen kauemmas kummatkin reaktorit jäävät tasapainokonversiosta. Kuvassa 12 pienillä laimennuskertoimen arvoilla kiintopetireaktori saavuttaa termodynaamisen tasapainon ja paremman konversion kuin kromatografinen reaktori, samasta syystä kuin kuvassa 11. Laimennuskertoimen arvoilla 0,7–1 kiintopetireaktori ei kuitenkaan ehdi saavuttaa tasapainokonversiota, jonka lisäksi tuotteiden erottuminen kromatografisella reaktorilla kasvattaa sen konversiota. Kromatografisen reaktorin konversio on tasapainoa parempi laimennuskertoimen ollessa 0,7–0,92. Kun virtausnopeutta edelleen alennetaan, kiintopetireaktori toimii tasapainossa kaikilla laimennuskertoimen arvoilla kuten kuvista 13 ja 14 nähdään. Kromatografisella reaktorilla jää kuitenkin enemmän aikaa tuotteiden erottumiseen, joka kasvattaa konversiota samalla kun tasapainokonversio rajoittaa kiintopetireaktorin konversiota. Tällöin laimennuskerroinalue, jossa kromatografinen reaktori voittaa kiintopetireaktorin konversiossa, kasvaa.



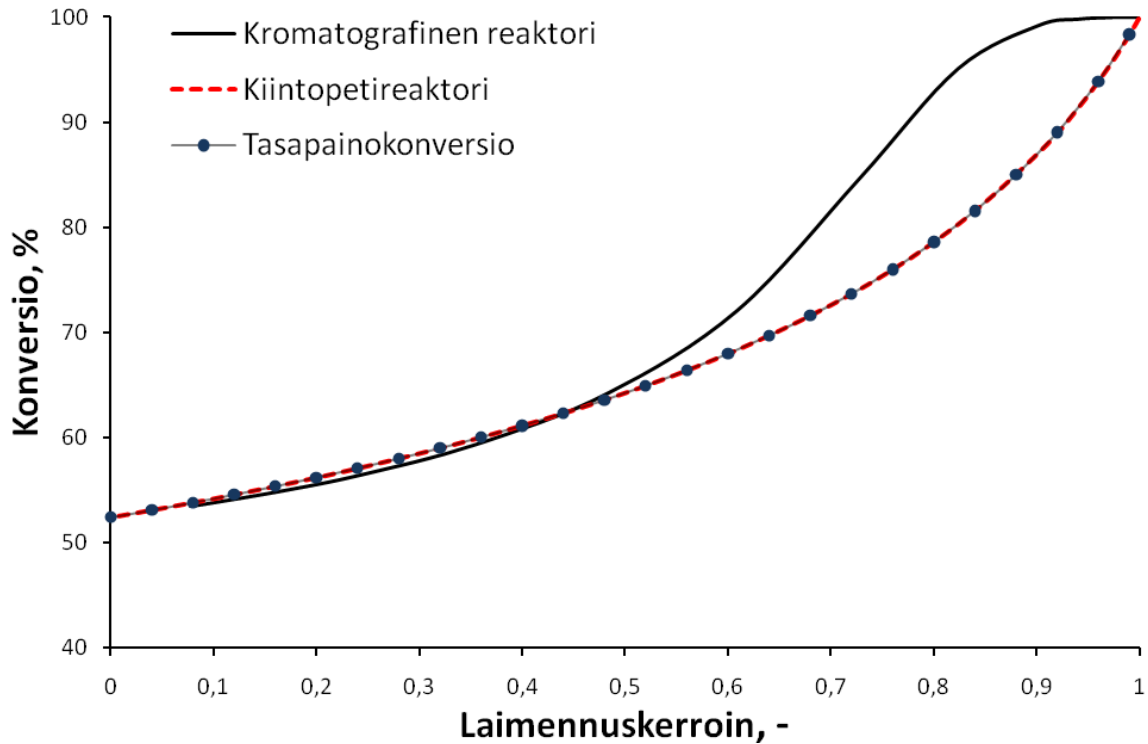
Kuva 11. Konversio kromatografisessa reaktorissa ja stationääritilassa toimivassa kiintopetireaktorissa virtausnopeuden ollessa 300 ml/min (7,639 pedin tilavuutta/h).



Kuva 12. Konversio kromatografisessa reaktorissa ja stationääritilassa toimivassa kiintopetireaktorissa virtausnopeuden ollessa 120 ml/min (3,056 pedin tilavuutta/h).



Kuva 13. Konversio kromatografisessa reaktorissa ja stationääritilassa toimivassa kiintopetireaktorissa virtausnopeuden ollessa 60 ml/min (1,528 pedin tilavuutta/h).



Kuva 14. Konversio kromatografisessa reaktorissa ja stationääritilassa toimivassa kiintopetireaktorissa virtausnopeuden ollessa 30 ml/min (0,764 pedin tilavuutta/h).

7 Johtopäätökset

Kromatografisessa reaktorissa tapahtuu samanaikaisesti reaktio ja tuotteiden erottaminen. Täten tasapainoreaktioissa, joissa syntyy useita tuotteita, on mahdollista saavuttaa termodynaamista tasapainoa suurempia konversioita, kun takaisinpäin reaktio estetään erottamalla tuotteet toisistaan. Lisäksi investointikustannuksissa voidaan mahdollisesti säästää, koska erotusoperaatioiden tarve reaktorin jälkeen vähenee.

Kromatografiselle reaktorille on erilaisia prosessiratkaisuja, joiden suorituskyky eroaa toisistaan. Kiintopetireaktoria voidaan ajaa kromatografisena reaktorina joko pulssittaisella syötöllä tai kääntövirtauksella jossa lähtöaine syötetään keskelle reaktoria. Pyörivän sylinterimäisen kromatografisen ja liikkuva peti –reaktorin ongelmina on

hieman hankala käytännön toteutus. Simuloitu liikkuva peti –reaktorilla on paras suorituskyky, mutta sen optimaalisten käyttöparametrien määrittäminen on hankalaa.

Kromatografisella reaktorilla ei ole vielä teollisuusmittakaavan sovelluksia, mutta kirjallisuudessa kromatografista reaktoria on sovellettu muun muassa esteröinteihin, hydrolyyseyhin ja entsyymaattisiin reaktioihin. Tässä työssä ehdotettiin metyyliasetaiin ja n-butanolin vaihtoesteröintiä uudeksi sovelluskohteeksi kromatografiselle reaktorille. Kyseisen reaktion tasapainovakion arvo varsin pieni ($K = 0,98$) ja reaktio on vain lievästi endoterminen, joten lämpötilalla ei voida nostaa tasapainovakion arvoa merkittävästi. Lisäksi toisella reaktiotuotteella, metanolilla, on voimakkain affiniteetti hartsiin ja toisella tuotteella, n-butyylisetaatilla, heikoin affiniteetti. Lähtöaineiden affiniteetit ovat tuotteiden affiniteettien välillä.

Työssä johdettiin myös pohjamalli kaksifaasikiintopetireaktorille, jolla voidaan simuloida sekä stationääritilassa toimivaa kiintopetireaktoria ja pulssisyöttöistä kiintopetireaktoria (kromatografista reaktoria). Näitä kahta reaktoria verrattiin simuloimalla johdettua mallia Matlabilla. Jotta reaktoreita voidaan verrata rehellisesti, kromatografisessa reaktorissa tapahtuva laimentuminen täytyy ottaa huomioon laimennuskertoimen avulla. Kummallakin reaktorilla syötön laimentaminen kasvattaa konversiota. Pienillä laimennuskertoimen arvoilla kromatografinen reaktori toimii enimmäkseen stationääritilassa, jolloin sen konversio on pienempi kuin kiintopetireaktorin, jolla on pienempi syöttökonsentraatio laimennuskertoimesta johtuen. Mitä suurempi laimennuskerroin, sitä kauemmas kiintopetireaktori jää termodynaamisesta tasapainosta ja etu kromatografisen reaktorin hyväksi kasvaa. Lisäksi 120 ml/min virtausnopeudella havaittiin, että laimennuskertoimen ollessa yli 0,92 myös kromatografisen reaktorin konversio jää alle tasapainokonversion. Pienillä virtausnopeuksilla ja suurilla laimennuskertoimen arvoilla tuotteilla on aikaa erottua toisistaan, joka nostaa kromatografisen reaktorin konversion yli tasapainokonversion samalla, kun tasapainokonversio rajoittaa kiintopetireaktorin konversiota.

Lähteet

- [1] Guiochon, G., Felinger, A., Shirazi, D.G., Katti, A.M., *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, 2. painos., Elsevier, 2006, 1–10, 21–26, 46, 71–75, 150–167, 232.
- [2] Sardin, M., Schweich, D., Villermaux, J., Preparative fixed-bed chromatographic reactor, in *Preparative and production scale chromatography*, Chromatographic science series, Vol 61, Ganetsos, G., Barker, P.E., (Editors), Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, sivut 477–481, 497, 513–516.
- [3] Ganetsos, B., Barker, P.E., Ajongwen, J.N., Batch and continuous chromatographic systems as combined bioreactor-separators, *Preparative and production scale chromatography*, Chromatographic science series, Vol 61, Ganetsos, G., Barker, P.E., (Editors), Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, sivut 386–389.
- [4] Coca, J., Adrio, G., Jeng, C-Y., Langer, S.H., Gas and liquid chromatographic reactors, *Preparative and production scale chromatography*, Chromatographic science series, Vol 61, Ganetsos, G., Barker, P.E., (Editors), Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, sivut 456, 471.
- [5] Falk, T., Seidel-Morgenstern, A., Analysis of a discontinuously operated chromatographic reactor, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 1599–1606.
- [6] Falk, T., Seidel-Morgenstern, A., Comparison between a fixed-bed reactor and a chromatographic reactor, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 1479–1485.
- [7] Lode, F., Houmard, M., Migliorini, C., Mazzotti, M., Morbidelli, M., Continuous reactive chromatography, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 269–291.

- [8] Mazzotti, M., Kruglov, A., Neri, B., Gelosa, D., Morbidelli, M., A Continuous chromatographic reactor: SMBR, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996), 1827–1836.
- [9] Ströhlein, G., Assunção, Y., Dube, N., Bardow, A., Mazzotti, M., Morbidelli, M., Esterification of acrylic acid with methanol by reactive chromatography: Experiments and simulations, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 5296–5306.
- [10] Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., Morbidelli, M., Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 6536–6544.
- [11] Gyani, V.C., Mahajani, S., Reactive Chromatography for the Synthesis of 2-Ethylhexyl Acetate, *Separ. Sci. Technol.* **43** (2008) 2245–2268.
- [12] Kawase, M., Inoue, Y., Araki, T., Hashimoto, K., The simulated moving-bed reactor for production of bisphenol A, *Catal. Today* **48** (1999) 199–209.
- [13] Kawase, M., Suzuki, T.B., Inoue, K., Yoshimoto, K., Hashimoto, K., Increased esterification conversion by application of the simulated moving bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996) 2971–2976.
- [14] Arumugam, B.K., Perri, S.T., MacKenzie, E.B., Blair, L.W., Zoeller, J.R., Process for the preparation of ascorbic acid, WO/2003/068764.
- [15] Hashimoto, K., Adachi, S., Shirai, Y., Development of New Bioreactors of a Simulated Moving-Bed Type, Preparative and production scale chromatography, Chromatographic science series, Vol 61, Ganetsos, G., Barker, P.E., (Editors), Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, sivut 395–408.
- [16] Zafar, I., Barker, P.E., Biochemical polymerisation reaction in a chromatographic reactor separator, *Chem. Eng. Sci.* **43** (1988) 2369–2375.

- [17] Sarmidi, M. R., Barker, P. E, Saccharification of modified starch to maltose in a continuous rotating annular chromatograph, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **57** (1993) 229–235.
- [18] Pilgrim, A., Kawase, M., Matsuda, F., Miura, K., Modeling of the simulated moving-bed reactor for the enzyme-catalyzed production of lactosucrose, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 353–362.
- [19] Viecco, G.A., Caram, H.S., Comparison between simulated moving bed and reverse flow chromatographic reactors for equilibrium limited reactions, *Chem. Eng. Sci.* **61** (2006) 6869–6879.
- [20] Tien, V-D., Analysis of Heterogeneously Catalyzed Ester Hydrolysis Reactions in a Fixed-Bed Chromatographic Reactor, Dr. Sci. dissertation, Otto-von-Guericke University Magdeburg, Magdeburg, Saksa, 2007, sivut 2–27.
- [21] Green, D.W., Perry, R.H., Perry's chemical engineers' handbook, 8. painos, McGraw-Hill, 2007, sivut 5[50–55], 16[4–12].
- [22] Hashimoto, K., Adachi, S., Shirai, Y., Morishita, M., Operation and Design of Simulated Moving-Bed Adsorbers, in Preparative and production scale chromatography, Chromatographic science series, Vol 61, Ganetsos, G., Barker, P.E., (Editors), Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, sivut 273–278.
- [23] Viecco, G.A., Caram, H.S., Use of a Reverse-Flow Chromatographic Reactor To Enhance Productivity in Consecutive Reaction Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 3396–3401.
- [24] Viecco, G.A., Caram, H.S., Analysis of the Reverse Flow Chromatographic Reactor, *AIChE Journal* **50** (2004) 2266–2275.

- [25] Carr, R.W., Continuous Reaction Chromatography, in Preparative and production scale chromatography, Chromatographic science series, Vol 61, Ganetsos, G., Barker, P.E., (Editors), Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, sivut 421–423, 432–433, 443–444.
- [26] Herbsthofer, R., Bart, H-J., Influence of Reaction Kinetics on the Performance of a Chromatographic reactor, *Chem. Eng. Technol.* **26** (2003) 874–879.
- [27] Dünnebier, G., Fricke, J., Klatt, K-U., Optimal Design and Operation of Simulated Moving Bed Chromatographic Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 2290–2304.
- [28] Ziyang, Z., Hidajat, K., Ray, A.K., Multiobjective Optimization of Simulated Countercurrent Moving Bed Chromatographic Reactor (SCMCR) for MTBE Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 3213–3232.
- [29] Gentilini, A., Migliorini, C., Mazzotti, M., Morbidelli, M., Optimal operation of simulated moving-bed units for non-linear chromatographic separations II. Bi-Langmuir isotherm, *J. Chromatogr. A* **805** (1998) 37–44.
- [30] Mazzotti, M., Storti, G., Morbidelli, M., Optimal operation of simulated moving bed units for nonlinear chromatographic separations, *J. Chromatogr. A* **769** (1997) 3–24.
- [31] Engell, S., Toumi, A., Optimisation and control of chromatography, European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Lisbon, Portugal, Toukokuu 16–19, 2004.

- [32] Zhang, Z.; Hidajat, K.; Ray, A. K. Application of simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor for MTBE synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 5305–5316.
- [33] Kaspereit, M., Palacios, J.G., Fernández, T.M., Kienle, A., Systematic Design of Production Processes for Enantiomers with Integration of Chromatography and Racemisation Reactions, 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Elsevier Science, 2008.
- [34] Hotier, G., Dulot, H., Bailly, M., Ragil, K., Simultaneous process for simulated moving-bed dismutation and separation of toluene into benzene and xylenes, US patent no. 832872, Maaliskuu 12, 2001.
- [35] Bozek-Winkler, E., Gmehling, J., Transesterification of Methyl Acetate and *n*-Butanol Catalyzed by Amberlyst 15, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 6648–6654.
- [36] Kuraray CO., LTD., PVA Resin Production Capacity to Increase in Europe, News Releases 2003, 28.8.2003, <http://www.kuraray.co.jp/en/release/2003/030828.html> referoitu 18.1.2010.
- [37] OECD, SIDS Initial Assessment Report: n-Butyl Alcohol, United Nations Environment Programme (UNEP) Publications, 2004, <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/71363.pdf> referoitu 18.1.2010.

Liite I. main.m

```
% Reaktori jaetaan NS tilavuusalkioon ja yhden alkion sisällä
konsentraatio on joka kohdassa yhdellä ajanhetkellä vakio
clear all
clc
tic
global kA kB kC klliquid klsolid K kL A VS Vpiste VL huokoisuus cAfeed
cBfeed cCfeed NS tmax timestep t_inj

muuttuja=[1000]; pulssin kesto (CR) tai laimennuskerroin (FB)
fid=fopen('konversiot_CR.txt','W'); %tulokset
fprintf(fid,'Pulssinkesto,s Laimennuskerroin,- Virtausnopeus,ml/min
Virtausnopeus,BV/h XA,%% error,%%\n'); %otsikot tekstitiedostoon
for k=muuttuja
    halkaisija=0.05; % kolonnin halkaisija, m
    pituus=2; %kolonnin pituus, m
    huokoisuus=0.6; % -
    kA=0.71; % A:n vakio lineaariseen absorptioisotermiin, -
    kB=0.30; % B:n vakio lineaariseen absorptioisotermiin, -
    kC=2.05; % C:n vakio lineaariseen absorptioisotermiin, -
    kL=0.0003; % aineensiirtoparametri, m/s
    klliquid=0.000; % reaktion A -> B+C nopeusvakio nestefaasissa, 1/s
    klsolid=0.005; % reaktion A -> B+C nopeusvakio kiintofaasissa, 1/s
    K=0.5; % reaktion tasapainovakio, K=k1/k2, mol/L
    dp=0.005; % partikkelin halkaisija, m
    timestep=5; % aikastepin koko, s
    NS=200; % tilavuusalkioiden lukumäärä, -
    tmax=15000; % kauan simuloidaan, s
    t_inj= k; % pulssin kesto, s

    Vpiste=[0.000002]; %tilavuusvirtaus, m3/s

    V=pi*pituus*halkaisija^2/4; %reaktorin koko, m3
    BVh=Vpiste./(huokoisuus*V)*60*60; % BedVolume/h
    deltaV=V/NS; %yhden tilavuusalkion tilavuus, m3
    VL=huokoisuus*deltaV; % liuosfaasin tilavuus, m3
    VS=(1-huokoisuus)*deltaV; % kiintofaasin tilavuus, m3
    A=6/dp; % ominaispinta-ala, m2/m3

    cAfeed=1; % reaktorin syöttö, mol/L
    cBfeed=0; % B:tä ei mene reaktoriin, mol/L
    cCfeed=0; % C:tä ei mene reaktoriin, mol/L

    %alkuun ensimmäisen ajanhetken vektori:
    %cA1,cA2,...cB1,cB2,...cC1,...qA1,...qB1,...,qC1,...,qC(NS)
    yvec=zeros(1,6*NS);
    tspan=[0:timestep:tmax];
    [t,c]=ode23(@alibaba,tspan,yvec);

    % reaktorin aksiaalinen konsentraatioprofiili laskennan aikana
    % TODELLA HIDAS!!
    % t=[]; t_tmp=[];
    % c=[]; c_tmp=[];
```

```

%     for i= 0:timestep:tmax-timestep
%         tspan=[i i+timestep];
%         [t_tmp,c_tmp]=ode23(@alibaba,tspan,yvec);
%         t = [t; t_tmp];
%         c = [c; c_tmp];
%         yvec=c(end,:);
%         figure(1)
%         plot(1:NS,c(end,1:NS),'r-',1:NS,c(end,NS+1:2*NS),'b-',
1:NS,c(end,2*NS+1:3*NS),'g-',1:NS,c(end,3*NS+1:4*NS),'ro',
1:NS,c(end,4*NS+1:5*NS),'bd',1:NS,c(end,5*NS+1:6*NS),'gv')
%         xlabel('tilavuusalkio')
%         ylabel('konsentraatio')
%         title('aksiaalinen konsentraatioprofiili kolonnissa eri
ajanhetkillä')
%     end
%konsentraatiot reaktorin ulostulossa ajan funktiona
cA=c(:,NS);
cB=c(:,2*NS);
cC=c(:,3*NS);
qA=c(:,4*NS);
qB=c(:,5*NS);
qC=c(:,6*NS);

%konsentraatiot reaktorissa hetkellä tmax (ulostuloalkio ei mukana)
cAfin=c(end,2:NS-1); % -1 jottei cA(end,1) oteta huomioon kahdesti!
cBfin=c(end,1*NS+2:2*NS-1); % -||-
cCfin=c(end,2*NS+2:3*NS-1); % -||-
qAfin=c(end,3*NS+2:4*NS);
qBfin=c(end,4*NS+2:5*NS);
qCfin=c(end,5*NS+2:6*NS);
AAfin=cumtrapz(cAfin);
BBfin=cumtrapz(cBfin);
CCfin=cumtrapz(cCfin);
qAAfin=cumtrapz(qAfin);
qBBfin=cumtrapz(qBfin);
qCCfin=cumtrapz(qCfin);

figure(2)
plot(t,cA,'r-',t,cB,'b-',t,cC,'g-',t,qA,'ro',t,qB,'bd',t,qC,'gv')
legend('A','B','C','Location','southEast')
xlabel('aika, s')
ylabel('konsentraatio')
title('kolonnin ulostulon konsentraatioprofiili reaktiolle')

AA=cumtrapz(cA); %A:n reaktorista ulostullut määrä
BB=cumtrapz(cB); %B:n reaktorista ulostullut määrä,
CC=cumtrapz(cC); %C:n reaktorista ulostullut määrä,
aikavektorinpituuus=length(c(:,1)');
for j=1:length(BB) % B ensimmäisenä kolonnista ulostuleva
komponentti
    if BB(j) < 0.0005*cAfeed % jos reaktorista ei ole tullut vielä
yhtään B:tä ulos
        t_begin=j; % t_begin = viimeinen piste jossa mitään ei ole
tullut ulos
    end
end
end

```

```

for j=1:length(cC) % C viimeisenä kolonnista ulostuleva komponentti
    if cC(j) > 0.0005*cAfeed % jos C:n konsentraatio on yli nolla
        t_end=j; % t_end = viimeinen piste jossa reaktorista tulee
C:tä ulos
    end
end
end
t_cycle_temp=t_end-t_begin; % oden aikaskaala
t_cycle=t_cycle_temp/aikavektorinpituus*tmax; % inputin aikaskaala
% vain kromatografiselle reaktorille!
laimennuskerroin=(1-t_inj/t_cycle);
%A:n konversio, (in-out)/in, -
XA=((cAfeed*(t_inj/tmax)*aikavektorinpituus)*
AA(end))/(cAfeed*(t_inj/tmax)*aikavektorinpituus)*100;

feed= cAfeed*(t_inj/tmax)*aikavektorinpituus*1000*Vpiste;
% (mol/L)*s*(L/m3)*(m3/s) = mol
out=(AA(end) + BB(end)/2 + CC(end)/2)*1000*Vpiste;
% (mol/L)*s*(L/m3)*(m3/s) = mol
inreactor=(AAfin(end) + BBfin(end)/2 + CCfin(end)/2)*1000*VL +
(qAAfin(end) + qBBfin(end)/2 + qCCfin(end)/2)*1000*VS;
% mol/L*(L/m3)* m3 = mol

bal_abs= feed - (out + inreactor); % absoluuttinen virhe, mol
bal_rel=(feed - (out + inreactor))/feed*100 % suhteellinen virhe, %

XA_FB=(cAfeed-cA(end))/cAfeed*100; % steady state reactor
fprintf(fid, '%6.3f %6.3f %6.3f %6.3f %6.3f
%6.4f\n', t_inj, laimennuskerroin, Vpiste*1000*1000*60, BVh, XA, bal_rel);
%kromatografisen reaktorin tulokset

%fprintf(fid, '%6.3f %6.3f %6.3f %6.3f
6.3f\n', k, cAfeed, Vpiste*1000*1000*60, BVh, XA_FB,);
%stationääritilassa toimivan reaktorin tulokset
end
fclose (fid);
toc

```

Liite II - alibaba.m

```
function dc=alibaba(t,yvec)
global kA kB kC klliquid klsolid K kL A VS Vpiste VL huokoisuus cAfeed
cBfeed cCfeed NS tmax timestep t_inj
yvec = yvec';
cA=yvec(1,1:NS);
cB=yvec(1,NS+1:2*NS);
cC=yvec(1,2*NS+1:3*NS);
qA=yvec(1,3*NS+1:4*NS);
qB=yvec(1,4*NS+1:5*NS);
qC=yvec(1,5*NS+1:6*NS);

% % SYÖTETÄÄN PULSSI LÄHTÖAINETTA (pulssin kesto t_inj):
if t<t_inj;
    t=t+timestep;
    cA(1,1)=cAfeed;
    cB(1,1)=cBfeed;
    cC(1,1)=cCfeed;
else
    cA(1,1)=0;
    cB(1,1)=0;
    cC(1,1)=0;
end
dc=zeros(1,6*NS);
for j=2:NS;
    qA_tahti=kA*cA(j); % mol/L
    qB_tahti=kB*cB(j);
    qC_tahti=kC*cC(j);
    rL = klliquid*cA(j)-klliquid/K*cB(j)*cC(j); % liquid phase
    rS = klsolid*qA(j) -klsolid/K*qB(j)*qC(j); % solid phase, mol/L/s

    dqA=kL*A*(qA_tahti-qA(j)) -rS; % mol/L/s
    dqB=kL*A*(qB_tahti-qB(j)) + rS;
    dqC=kL*A*(qC_tahti-qC(j)) + rS;

    dcA=(Vpiste/VL)*(cA(j-1)-cA(j))-rL -((1-
huokoisuus)/huokoisuus)*kL*A*(qA_tahti-qA(j)); % mol/L/s
    dcB=(Vpiste/VL)*(cB(j-1)-cB(j))+rL -((1-
huokoisuus)/huokoisuus)*kL*A*(qB_tahti-qB(j));
    dcC=(Vpiste/VL)*(cC(j-1)-cC(j))+rL -((1-
huokoisuus)/huokoisuus)*kL*A*(qC_tahti-qC(j));

    dc(1,j)=dcA;
    dc(1,j+NS)=dcB;
    dc(1,j+2*NS)=dcC;
    dc(1,j+3*NS)=dqA;
    dc(1,j+4*NS)=dqB;
    dc(1,j+5*NS)=dqC;
end
if (size(dc,2)>size(dc,1))
    dc=dc';
end
```