

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian tekniikan osasto

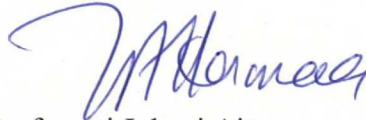
Helena Laavi

**MONIFAASIREAKTOREIDEN AINEENSIIRTOMALLIEN
KEHITTÄMINEN**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 4.1.2006

Valvoja:



Professori Juhani Aittamaa

Ohjaajat:



DI (väit.) Kaj Jakobsson



DI Isto Eilos



D.Sc(Tech) Kari I. Keskinen


Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun Kemian tekniikan osastolla Kemian laitetekniikan ja tehdassuunnittelun laboratoriossa kesäkuun ja joulukuun 2005 välisenä aikana.

Haluan kiittää professori Juhani Aittamaata hänen tarjoamastaan mielenkiintoisesta aiheesta sekä asiantuntevista neuvoista. Haluan kiittää työni ohjaajia dosentti Kari I. Keskistä, DI Isto Eilosta ja DI(väit.) Kaj Jakobssonia heidän tuestaan ja asiantuntevista kommentteistaan. Erityisesti haluan kiittää Kaj Jakobssonia hänen tarjoamastaan korvaamattomasta avusta ohjelmoinnissa ja käytännön työssä.

Haluan kiittää Kemian laitetekniikan ja tehdassuunnittelun laboratorion henkilökuntaa heidän luomastaan rennosta ja miellyttävästä työilmapiiristä.

Lisäksi haluan kiittää vanhempiani ja siskoani koko opiskeluni aikana saamastani tuesta sekä Mikaa hänen kärsivällisyydestään diplomityöni kestäessä.


Helena Laavi

Tekijä Helena Laavi	Päiväys 4.1.2006
	Sivumäärä 78 (+8)
Työn nimi Monifaasireaktoreiden aineensiirtomallien kehittäminen	
Professuuri Kemian laitetekniikka	Koodi Kem-42
Työn valvoja Professori Juhani Aittamaa	
Työn ohjaaja DI Kaj Jakobsson DI Isto Eilos D.Sc.(Tech) Kari I. Keskinen	
<p>Työn kirjallisuusosassa on tarkasteltu erilaisia reaktori- sekä aineensiirtomalleja. Lisäksi kirjallisuusosassa on tutkittu, minkälaisia erilaisia malleja on kehitetty kuvaamaan katalyyttipartikkelien kastumista. Kirjallisuusosassa esitellyt reaktorimallit on jaettu pseudohomogeenisiin ja heterogeenisiin malleihin ja näiden kahden perustyyppin eroja on verrattu keskenään. Heterogeeniset mallit soveltuvat paremmin monifaasireaktoreiden mallitukseen, sillä niissä saadaan huomioitua myös faasien väliset ilmiöt. Lisäksi kirjallisuusosassa on esitelty tarkemmin Toppinen <i>et al.</i> (1996a) ja Alopaeuksen (2002) kehittämät mallit kaasu-neste -rajapinnan laskentaan.</p> <p>Työn soveltava osa koostuu uuden monifaasireaktorimallin kehittämisestä sekä mallin testaamisesta. Uuden mallin pohjana on käytetty Toppinen <i>et al.</i> (1996a) kehittämää reaktorimallia, johon on lisätty Alopaeuksen (2002) kehittämä approksimatiivinen aineensiirron laskenta, joka perustuu Maxwell-Stefanin monikomponenttiaineensiirtomallin ratkaisuun. Aineensiirron laskentaa varten malliin on lisätty myös aikaisemmin käytössä olleet aineensiirtokerroinkorrelaatiot.</p> <p>Uudella mallilla simuloitiin bentseenin hydrausreaktorin sekä tolueenin hydrausreaktorin toimintaa. Uuden mallin tuloksia verrattiin Toppinen <i>et al.</i> (1996a) mallin antamiin tuloksiin. Lisäksi tolueenin hydraustuloksia verrattiin samanlaisesta reaktorista aikaisemmin julkaistuihin tuloksiin. Soveltavassa osassa tutkittiin myös aineensiirtokertoimien suuruuteen vaikuttavia tekijöitä.</p> <p>Uudella mallilla saatiin samoja ja tuloksia kuin Toppinen <i>et al.</i> (1996a) kehittämällä mallilla. Kirjallisuuden simulointituloksiin verrattaessa tuloksissa oli enemmän eroa, mutta tällöin osa eroista johtui eroista käytetyissä lähtöarvoissa. Uuden mallin laskenta-aika on vielä samaa luokkaa Toppinen <i>et al.</i> (1996a) kehittämän mallin kanssa.</p>	

Author <p style="text-align: center;">Helena Laavi</p>	Date <p style="text-align: center;">4.1.2006</p>
Pages <p style="text-align: center;">78 (+8)</p>	
Title of thesis <p style="text-align: center;">Mass transfer model development for multiphase reactors</p>	
Chair <p style="text-align: center;">Chemical Engineering</p>	Chair Code <p style="text-align: center;">Kem-42</p>
Supervisor <p style="text-align: center;">Professor Juhani Aittamaa</p>	
Instructor <p style="text-align: center;">DI (väit.) Kaj Jakobsson DI Isto Eilos D.Sc.(Tech) Kari I. Keskinen</p>	
<p>In the literature part various reactor and mass transfer models are studied. In addition models describing the particle wetting are studied. The models presented in the literature survey are divided into pseudo homogeneous models and heterogeneous models and the differences between the two types of reactor models are compared. Heterogeneous models are more suitable for multiphase reactors as the phenomena between the phases are taken into account. In addition the mass transfer models for vapour-liquid interface created by Toppinen <i>et al.</i> (1996a) and Alopaeus (2002) are presented more thoroughly.</p> <p>The application part includes the development of one new multiphase reactor model and test simulations. The basis of the new model is the model created by Toppinen <i>et al.</i> (1996a). The approximate calculation of multicomponent mass transfer fluxes based on Maxwell-Stefan mass transfer equations by Alopaeus (2002) was implemented to the model. Also the existing mass transfer coefficient correlations that have been in use in the old model were added to the new model.</p> <p>Benzene hydrogenation and toluene hydrogenation reactors were simulated with the new model and the results were compared with the results of the model of Toppinen <i>et al.</i> (1996a) and with the results found in literature. The factors affecting to the mass transfer coefficients were also examined.</p> <p>The new model gave similar results with the model by Toppinen <i>et al.</i> (1996a). When compared to literature there were more differences in the results, but the differences are mainly due to the differences in the initial values of the model parameters. The calculating time of the new model is about the same as the calculation time of the model by Toppinen <i>et al.</i> (1996a).</p>	

Sisällysluettelo

ESIPUHE

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLIT JA LYHENTEET

1	JOHDANTO	1
	KIRJALLISUUSOSA	3
2	TRIKLEKERROSREAKTORIN MALLITUS	3
2.1	REAKTORIMALLIT	4
2.1.1	<i>Pseudo-homogeenisiä malleja</i>	5
2.1.2	<i>Heterogeenisiä malleja</i>	6
2.1.3	<i>Heterogeenisen ja pseudo-homogeenisen mallin vertailu</i>	15
2.2	MONIKOMPONENTTIAINEENSIIRTO	16
2.2.1	<i>Faasien rajapintojen mallitus</i>	17
2.2.2	<i>Implisiittinen ratkaisu</i>	17
2.2.3	<i>Eksplisiittiset ratkaisut</i>	20
2.2.4	<i>Approksimatiivinen aineensiirron laskenta (Alopaeus, 2002)</i>	21
2.2.5	<i>Reaktorin säteen ja pituusakselin suuntaiset ilmiöt</i>	23
2.2.6	<i>Katalyytipartikkelien mallitus</i>	23
2.2.7	<i>Esimerkkireaktioita ja aineensiirron merkitys niissä</i>	27
2.3	MALLIEN VERTAILU	28
2.3.1	<i>Reaktorimallien vertailu</i>	28
2.3.2	<i>Aineensiirtomallien vertailu</i>	29
	SOVELTAVA OSA	31
3	KÄYTETYT MALLIT	31
3.1	TOPPINEN <i>ET AL.</i> (1996A) MALLI	32
3.2	ALOPAEUKSEN (2002) MALLI	33
3.3	MALLIEN VERTAILU	34
4	AINEENSIIRTOKERTOIMET	35
4.1	KORRELAATIOIDEN KÄYTTÖALUEET	37
5	KÄYTETTY SIMULOINTIOHJELMA	38

5.1	OHJELMAN RAKENNE	39
6	UUSI TRIKLEKERROSREAKTORIN AINEENSIIRTOMALLI.....	40
6.1	MALLIN KEHITYS	40
6.1.1	<i>Suureiden tarkistaminen.....</i>	40
6.1.2	<i>Aineensiirtokertoimet.....</i>	43
7	TULOKSET.....	44
7.1	AINEENSIIRTOKERTOIMET.....	44
7.1.1	<i>Eri korrelaatioilla saadut aineensiirtokertoimet</i>	44
7.1.2	<i>Aineensiirtokertoimien suuruuteen vaikuttavat tekijät.....</i>	46
7.1.3	<i>Aineensiirtokertoimen suuruuteen vaikuttaminen.....</i>	49
7.1.4	<i>Vertailu Toppinen et al. (1996a) artikkeliin</i>	50
7.2	BENTSEENIN HYDRAUS.....	51
7.2.1	<i>Aineensiirtovuot</i>	52
7.2.2	<i>Lämpötilaprofiili.....</i>	53
7.2.3	<i>Kaasu- ja nestefaasin pitoisuudet</i>	54
7.2.4	<i>Laskenta-aika.....</i>	56
7.3	TOLUEENIN HYDRAUS	60
7.3.1	<i>Aineensiirtovuot</i>	61
7.3.2	<i>Lämpötilaprofiili.....</i>	62
7.3.3	<i>Kaasu- ja nestefaasin pitoisuudet</i>	64
7.3.4	<i>Laskenta-aika.....</i>	67
8	YHTEENVETO.....	68
9	JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET	70
9.1	UUDEN MALLIN LASKENTA-AJAN LYHENTÄMINEN	70
9.2	HAASTAVAN MONIKOMPONENTTIAINEENSIIRRON SIMULOIMINEN.....	70
9.3	NOPEUDEN MÄÄRÄÄVÄN VAIHEEN MÄÄRITTÄMINEN.....	71
10	KIRJALLISUUSLUETTELO	72

LIITTEET

1. Herkkyysanalyysin aineensiirtokertoimet
2. Bentseenin hydrauksen lähtötiedosto
3. Tolueenin hydrauksen lähtötiedosto

Symbolit ja lyhenteet

Symbolit

a	ominaispinta-ala (1/m)
a_c	katalyytin ulkoinen pinta-ala reaktorin tilavuusyksikköä kohden (1/m)
a_l	linearisointiparametri ()
A	pinta-ala (m^2)
A_p	katalyyttipartikkelin pinta-ala (m^2)
c	konsentraatio (mol/m^3)
c_p	ominaislämpö (J/Kmol)
c_t	kokonaiskonsentraatio (mol/m^3)
$C_{L,H2}^*$	vedyn liukoisuuskonsentraatio (mol/m^3)
d	karakteristinen mitta(putken tai partikkelin halkaisija, levyn pituus) (m)
d_p	partikkelin halkaisija (m)
d_r	reaktorin halkaisija (m)
D_{ij}	binäärinen diffuusiokerroin (m^2/s)
\mathcal{D}_{ij}	Maxwell-Stefanin diffuusiokerroin komponenttiparille $i-j$ (m^2/s)
$D_{i,eff}$	efektiivinen diffuusiokerroin (m^2/s)
\dot{E}	lämpövuoto (kW)
F	moolivirta (mol/s)
f_w	ulkoinen kastumistehokkuus ()
H	molaarinen entalpia (kJ/mol)
H	Henryn lain vakio ($kPa/(m^3 mol)$)
\bar{H}_i	partiaallinen molaarinen entalpia (kJ/mol)
I	yksikkömatriisi ()
J	diffuusiovuoto, (mol/kg s)
k	vuoton aineensiirtokerroinmatriisi (m/s)

k^*	vuollinen aineensiirtokerroinmatriisi (m/s)
k	aineensiirtokerroin (m/s)
k	reaktionopeusvakio (mol/kgs)
k_{La}	yhdistetty nestepuolen aineensiirtokerroin (1/s)
k_{Ga}	yhdistetty kaasupuolen aineensiirtokerroin (1/s)
k_{LSa}	yhdistetty neste-kiinteä -aineensiirtokerroin (1/s)
k_{GS}	kaasu-kiinteä -aineensiirtokerroin (m/s)
K	jakaantumiskerroin ()
l	kalvon paksuus (m)
l	testielementin pituus (m)
n	komponenttien lukumäärä ()
n	ainemäärä (mol)
\dot{n}	moolivuo (mol/s)
N	moolivuo (mol/m ² s)
p	paine (kPa)
q	lämpövuoto (kW/m ²)
r	partikkelin säteen koordinaatti ()
r_i	komponentin i syntymisnopeus (mol/m ³ s)
\mathbf{R}	yhtälöissä (30) ja (32) määritelty matriisi (s/m)
R	katalyytin paikkakoordinaatti ()
R_{ij}	matriisin \mathbf{R} alkio (s/m)
Re	Reynolds-luku, $\frac{d \cdot u \cdot \rho}{\mu}$
s	keskimääräinen pinta-alan uusiutumiskerroin (1/s)
Sc	Schmidt-luku, $\frac{\mu}{D_{ij} \cdot \rho}$
Sh	Sherwoodin luku, $\frac{k \cdot d}{D_{ij}}$
Sh_0	Sherwoodin luvun parametri
T	lämpötila (K)

t	aika (s)
u	virtausnopeus (m/s)
V	reaktorin tilavuus (m ³)
\dot{V}	tilavuusvirtaus (m ³ /s)
V_p	partikkelin tilavuus, (m ³)
x	mooliosuus nestefaasissa ()
x,y	suorakulmaiset koordinaatit ()
y	mooliosuus kaasufaasissa ()
z	reaktorin pituuskoordinaatti ()

Kreikkalaiset kirjaimet

α	kerroin ()
α_G	kaasukalvon lämmönsiirtokerroin (kW/m ² K)
α_L	nestekalvon lämmönsiirtokerroin (kW/m ² K)
β	nestesisältö, hold-up ()
β_l	linearisoinnin parametri ()
δ	Kronecker delta ()
ϵ	tyhjän tilan osuus reaktorista ()
ϕ	yhtälössä (35) määritelty matriisi ()
ϕ	matriisin ϕ alkio ()
Φ	yhtälöissä (31) ja (33) määritelty matriisi ()
Φ	matriisin Φ alkio ()
γ	aktiivisuuskerroin ()
Γ	termodynaaminen korjauskerroin ()
η	välimatka fluidikalvossa ()
φ^*	tehokkuustekijä ()
κ_{ij}	binäärinen aineensiirtokerroin komponenttiparille $i-j$ (m/s)

θ	yhtälössä (37) määritelty matriisi ()
ρ	tiheys (kg/m^3)
τ	laaduton aika ()
Ξ	korkean vuon korjauskerroin ()
μ	viskositeetti (Pas)
ψ	aineensiirtonopeuskerroin ()
Ψ	matriisin Ψ alkio ()

Ala- ja yläindeksit

b	bulkki
d	kuiva, dynaaminen
eff	efektiivinen
G	kaasu
GL	kaasu-neste (rajapinta)
i,k	indeksi
i,j	komponentti
I	rajapinta
L	neste
LS	neste-kiinteä (rajapinta)
l	linearisointi
p	partikkeli
pl	pulssivirtaus
R	reaktori
S	kiinteä, styreeni
s	staattinen faasi
sat	kylläinen
t	kokonais-

<i>tr</i>	siirtyminen sprayvirtausalueelta pulssivirtausalueelle
<i>w</i>	märkä
<i>W</i>	reaktorin seinämä

Matemaattiset merkintätavat

<i>a</i>	skalaari
<i>a</i>	vektori tai matriisi
Δ	ero kahden arvon välillä
—	keskiarvo, partiaallinen molaalinen ominaisuus

Käytetyt lyhenteet

CMC	karboksimeetyliselluloosa
DMSO	dimetyylisulfoksidi, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$
PSH	pseudohomogeeninen

1 Johdanto

Triklekerrosreaktori (trickle bed) koostuu kiinteästä katalyyttikerroksesta, jonka läpi kaasu ja neste virtaavat. Triklekerrosreaktoreita käytetään erityisesti öljynjalostuksessa, mutta myös muussa kemianteollisuudessa, jätteen käsittelyssä ja biokemiallisissa prosesseissa (Al-Dahhan *et al.*, 1997). Reaktoritulavuutta kohden niissä saavutetaan suuri katalyyttitiheys ja kiinteän katalyyttikerroksen ansiosta triklekerrosreaktorissa voidaan saavuttaa lähes tulppavirtausolosuhteet (Larachi *et al.*, 1998). Triklekerrosreaktoreiden haittapuolia ovat kuitenkin huono lämpötilan säätömahdollisuus, epätasainen nesteen jakautuminen ja katalyyttipartikkelien epätäydellinen kastuminen, kun nesteen virtausmäärä on pieni.

Katalyyttikerroksessa aineensiirto voidaan jakaa kahteen alueeseen: katalyytin ulkoiseen ja sisäiseen aineensiirtoon. Tässä työssä on keskitytty katalyytin ulkoiseen reaktionopeuteen, johon vaikuttaa aineen- ja lämmönsiirtovastukset faasien välillä sekä reaktorin hydrodynamiikka, kuten katalyyttipartikkelien kastuminen ja nesteen jakautuminen (Toppinen *et al.*, 1996a). Katalyyttipartikkelin sisällä aineensiirron nopeuteen vaikuttaa puolestaan aineiden diffundoituminen katalyytin huokosissa. Kaikki nämä ilmiöt tulee ottaa huomioon triklekerrosreaktoria mallitettaessa.

Tämän työn soveltavassa osassa on keskitytty kaasu-neste -rajapinnalla tapahtuvan aineensiirron mallintamiseen. Kaasu-neste -rajapinnan mallitus on erittäin tärkeää, mikäli aineensiirto rajoittaa reaktionopeutta. Nykyisellään käytössä oleva Maxwell-Stefanin aineensiirtoteorian mukainen malli on tarkka, mutta laskenta on vaikeasti suppeneva. Lisäksi useiden komponenttien osallistuessa aineensiirtoon malliin ratkaisemiseen kuluva aika olisi hyvä saada lyhennettyä.

Alopaeus (2002) on kehittänyt approksimatiivisen aineensiirron laskennan, joka antaa yksinkertaistuksistaan huolimatta tarkkoja tuloksia monikomponenttiaineensiirrolle. Tämän työn soveltavassa osassa Toppinen *et al.* (1996a) kehittämään triklekerrosreaktorimalliin on lisätty Alopaeuksen (2002) kehittämä approksimatiivinen aineensiirron laskenta. Näin saatua uutta mallia on testattu bentseenin ja tolueenin hydrausreaktioilla ja saatuja tuloksia on verrattu kirjallisuudesta löydettyihin arvoihin.

KIRJALLISUUSOSA

2 Triklekerrosreaktorin mallitus

Triklekerrosreaktorin mallitus on monimutkaista johtuen siitä, että yhtä aikaa pitää mallittaa sekä aineensiirto että heterogeeninen reaktio (Avraam ja Vasalos, 2003). Lisäksi reaktorissa vallitsevat virtausolosuhteet tulee ottaa huomioon (Ng ja Chu, 1987).

Cassanello *et al.* (1996) mukaan triklekerrosreaktorissa on kolme erilaista ilmiötä: aineensiirtoaskeleet bulkkifaaseista katalyyttipartikkelin pinnalle, katalyytin pinnan epätasainen kastuminen ja nesteen virtausprofiilin eroaminen ideaalisesta tulppavirtauksesta.

Aineensiirtoaskeleet voidaan mallittaa tarkasti Maxwell-Stefanin yhtälöillä tai yksinkertaisemmin käyttäen tehollisia aineensiirtokertoimia. Maxwell-Stefanin yhtälöillä suoritettu mallitus kuvaa tarkemmin systeemiä, mutta simuloinnin laskentaan kuluu 20 kertaa enemmän aikaa (Toppinen *et al.*, 1996a). Lisäksi Maxwell-Stefanin aineensiirtoyhtälöt tekevät mallista monimutkaisesta, jolloin mallin laskenta on vaikeasti suppenevaa.

Katalyyttipartikkelin pinnan epätasainen kastuminen vaikuttaa hydrausreaktioiden selektiivisyyden ennustamiseen, sillä epätäydellisesti kastuneissa partikkeleissa reaktionopeus sekä reaktion selektiivisyys vaihtelevat paikan mukaan. Malleilla, jotka olettavat katalyyttipartikkelin täydellisesti nesteen peittämäksi, ei 1,5,9-

syklododekatrieenin hydrauksen selektiivisyyttä saatu ennustettua oikein (Dietz *et al.*, 2003).

Vaikka malleissa usein oletetaan, että reaktorissa saavutetaan tulppavirtausolosuhteet, käytännössä katalyyttikerroksessa virtausprofiili eroaa ideaalisesta. Kun nesteen virtausmäärä on suuri, triklekerrosreaktorissa syntyy nestepulsseja, joissa aineensiirto on tehokkaampaa kuin triklevirtauksessa. Lisäksi yhdessä artikkelissa (Turco *et al.* 2001) on keskitytty vaahdonmuodostumisen vaikutukseen aineensiirrossa.

Tämä työ käsittelee aineensiirron mallittamista, mutta koska virtausprofiili ja katalyytin epätasainen kastuminen vaikuttavat aineensiirtoon, käsitellään näitäkin aihealueita, mutta vain aineensiirron merkityksen kannalta. Monifaasireaktoreiden aineensiirron ja hydrodynamiikan korrelaatioita on koottu Hasasen (2002) diplomityöhön Hydrausprosessien laskenta.

2.1 Reaktorimallit

Reaktorimalleja voidaan luokitella kahdella tavalla. Ne voidaan jakaa pseudo-homogeenisiin ja heterogeenisiin malleihin (Szukiewicz *et al.*, 1997) tai ne voi jakaa kineettisiin ja hydrodynaamisiin malleihin (Bhaskar *et al.*, 2002). Kineettiset mallit ovat yleisesti ottaen malleja, jotka perustuvat reaktion luontaisiin (intrinsic) nopeuksiin eivätkä näin ollen ota huomioon nesteiden virtauksiin liittyviä ilmiöitä. Tällaiset mallit soveltuvat paremmin pienemmän mittakaavan reaktoreihin, sillä suuremmissa reaktoreissa hydrodynamiikan tärkeys reaktorin mallituksessa korostuu. Hydrodynaamiset mallit puolestaan on kehitetty ennustamaan reaktorin hydrodynamiikkaa, johon kuuluvia ilmiöitä ovat reaktorin nestesisältö (hold-up), katalyytin kastuminen, aksiaalissuunnassa tapahtuva dispersio jne.

Hydrodynaamisissa malleissa käytetään luontaisten reaktionopeuksien asemesta näennäisiä reaktionopeuksia, jotka ottavat huomioon fluidien virtausten vaikutukset.

2.1.1 Pseudo-homogeenisiä malleja

Pseudo-homogeeninen malli ei huomioi faasien välistä aineensiirtoa, vaan malli perustuu eri komponenttien moolivirtoihin sisään ja ulos tasealueesta. Sitä ei huomioida, missä faasissa mallitettava komponentti sijaitsee.

Toppinen *et al.* (1997a) kehittivät bentseenin hydraukselle pseudo-homogeenisen mallin, jossa ei otettu huomioon diffuusion vaikutusta katalyyttipartikkeleissa. He kuitenkin havaitsivat, että tällainen malli ei ole tarpeeksi tarkka numeerisissa simuloinneissa, joten kehittivät uuden dynaamisen heterogeenisen mallin, jossa diffuusion vaikutus otettiin huomioon.

2.1.1.1 Esimerkkimalli pseudohomogeenisestä mallista

Szukiewicz *et al.* (1997) kehittivät asetyleenin selektiiviselle hydraukselle pseudo-homogeenisen mallin.

Aine- ja energiataseet:

$$\frac{dF_i}{dV} + r_i = 0 \quad i=A, B, C, D \quad (1)$$

missä r_i on reaktionopeus kullekin reagoivalle komponentille.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{1}{c_p} \left[\left| \frac{dy_A}{dV} \right| (-\Delta H_1) + \left| \frac{dy_D}{dV} \right| (-\Delta H_2) \right] \quad (2)$$

missä alkuehdot, kun $V=0$

$$p_A = p_{A,0}; \quad p_B = p_{B,0}; \quad p_C = p_{C,0}; \quad p_D = p_{D,0}; \quad T = T_0$$

2.1.1.2 Muita pseudohomogeenisia malleja

Tsamatsoulis *et al.* (1995) kehittämässä mallissa reaktorin staattinen nestesisältö ja kalvon paksuus korreloitiin nesteen nopeuteen ja partikkelikokoon. Katalyyttikerroksen partikkelit eivät sisältäneet katalyyttia, jolloin tutkimus keskittyi vain hydrodynamiikan mallitukseen.

Devetta *et al.* (1997) kehittämä pseudohomogeeninen malli kehitettiin reaktoriin, jossa käytettiin ylikriittistä hiilidioksidia liuottimena. Kaasun liukoisuutta nesteeseen saatiin parannettua, mutta korkeasta paineesta huolimatta systeemi jäi kolmifaasiseksi. Malli otti huomioon aine- ja energiataseet.

2.1.2 Heterogeenisiä malleja

Monifaasireaktoreiden mallittamiseen ovat heterogeeniset reaktorimallit parempia, sillä niissä pystytään ottamaan huomioon faasien väliset ilmiöt. Etenkin aineensiirtorajoitteisten reaktioiden mallituksessa on olennaista huomioida myös faasien väliset ilmiöt.

2.1.2.1 Triklekerrosreaktorimallin perusoletukset

Satterfield (1975) kehitti ideaalisen triklekerrosreaktorin mallin, jota muut ovat myöhemmin hyödyntäneet (Turco *et al.*, 2001), Valerius *et al.*, 1996). Mallissa on oletettu, että

1. Neste virtaa tulppavirtauksena eikä aksiaalisuuntaista dispersiota tapahdu.
2. Reaktorissa ei ole aineensiirtorajoituksia eri faasien välillä.
3. Reaktio on isoterminen, irreversiibeli ja ensimmäistä kertalukua, jossa kaasumaista reagenssia on ylimäärin.
4. Katalyyttipartikkelit ovat täysin kastuneita.
5. Reaktio tapahtuu vain neste-kiinteärajpinnalla.
6. Höyrystymistä eikä lauhtumista tapahdu.

2.1.2.2 Esimerkkimalli heterogeenisestä reaktorimallista

Szukiewicz *et al.* (1997) heterogeeninen malli kehitettiin asetyleenin selektiivistä hydrausta varten.

Aine- ja energiataseet:

$$\frac{dF_i}{dV} + r_i = 0 \quad i=A, B, C, D \quad (1)$$

missä r_i on reaktionopeus kullekin reagoivalle komponentille.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{1}{c_p} \left[\left| \frac{dy_A}{dV} \right| (-\Delta H_1) + \left| \frac{dy_D}{dV} \right| (-\Delta H_2) \right] \quad (2)$$

Katalyytipartikkelille

$$\frac{D_{ef,i}}{R_g T} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial p_i}{\partial R} \right) - a(R) r_i = 0 \quad (3)$$

missä R on katalyytipartikkelin paikkakoordinaatti, r_i komponentin i reaktionopeus ja p_i komponentin i osapaine.

2.1.2.3 Toppinen *et al.* (1996a) kehittämä heterogeeninen reaktorimalli

Toppinen *et al.* (1996a) kehittivät triklekerrosreaktorille heterogeenisen mallin. Mallin toimivuus testattiin aromaattien hydrausreaktioiden simuloinneilla.

Kaikille kolmelle faasille kirjoitettiin ainetaseet:

$$\frac{d\dot{n}_{Li}}{dz} = V_R (N_{GLi} a_{GL} - N_{LSi} a_s) \quad (4)$$

$$\frac{d\dot{n}_{Gi}}{dz} = -V_R N_{GLi} a_{GL} \quad (5)$$

$$N_{LSi} a_s + r_i = 0 \quad (6)$$

missä, \dot{n}_i on komponentin i moolivuo, N_i komponentin i aineensiirtovuo, a kuvaa aineensiirtopinta-alaa reaktoritilavuutta tai katalyytipartikkelia kohden ja r_i on komponentin syntymisnopeus.

Taulukko 2.1 Toppinen *et al.* (1996a) mallin energiataseet

Yhtälö		Yhtälö-numero
Nestefaasi	$\frac{d\dot{E}_L}{dz} = V_R (q_{GL} a_{GL} - q_{LS} a_S - q_W a_W)$	(7)
Kaasufaasi	$\frac{d\dot{E}_G}{dz} = -V_R q_{GL} a_{GL}$	(8)
Nesteen entalpia	$H_L = \dot{E}_L / \sum_{i=1}^n \dot{n}_{Li}$	(9)
Kaasun entalpia	$H_G = \dot{E}_G / \sum_{i=1}^n \dot{n}_{Gi}$	(10)
Nesteen lämpötila	$H_L = f_{HL}(x_i, T_L, P)$	(11)
Kaasun lämpötila	$H_G = f_{HG}(y_i, T_G, P)$	(12)
Nesteen koostumus	$x_i = \dot{n}_{Li} / \sum_{j=1}^n \dot{n}_{Lj}$	(13)
Kaasun koostumus	$y_i = \dot{n}_{Gi} / \sum_{j=1}^n \dot{n}_{Gj}$	(14)
Vakiotila	$q_{LS} = 0$	(15)

Reaktorin painehäviökorrelaatio on yhtälön (16) osoittamaa muotoa

$$\frac{dP}{dz} = f_P(\dot{n}_{Li}, \dot{n}_{Gi}, T_L, T_G, P) \quad (16)$$

Vakiotilassa katalyyttipartikkelin lämpötila asettuu vakiotilaan yhtälön (15) mukaisesti. Lämmönsiirron laskennassa nesteestä katalyyttipartikkelin pinnalle suuntautuvaa lämpövuota kuvataan yhtälön (17) mukaan

$$q_{LS} = \alpha_{LS} (T_L - T_S) + \sum_{i=1}^n N_{LSi} \bar{H}_{Li} \quad (17)$$

missä α_{LS} on kalvon lämmönsiirtokerroin ja \bar{H}_{Li} on komponentin i partiaalinen moolinen entalpia. Samoin kaasu-neste -rajapinnalla

$$q_{GL} = \alpha_G (T_G - T_I) + \sum_{i=1}^n N_{GLi} \bar{H}_{Gi} = \alpha_L (T_I - T_L) + \sum_{i=1}^n N_{GLi} \bar{H}_{Li} \quad (18)$$

missä α_L ja α_G ovat neste- ja kaasukalvojen lämmönsiirtokertoimet. Lämpövuoto nestefaasista reaktorin seinämälle on

$$q_W = \alpha_W (T_I - T_L) + \sum_{i=1}^n N_{GLi} \bar{H}_{Li} \quad (19)$$

Mallin aineensiirron mallitukseen käytettiin Maxwell-Stefanin monikomponenttiaineensiirron teoriaa. Maxwell-Stefanin aineensiirto on esitetty kappaleessa 2.2.

2.1.2.4 Komponenttien haihtumisen huomioiva malli

Avraam ja Vasalos (2003) ottivat heterogeeniseen triklekerrosreaktorin malliin mukaan aine-, energia- ja liikemäärätaseet sekä reaktorin nestesisällön ja painehäviön. Vakiotilassa toimiva malli oli suunniteltu erityisesti kevyiden öljyjakeiden hydraukseen, jossa on mukana haihtuvia komponentteja. Mallin kehitykseen käytettiin huomattavasti aikaa, jotta faasien epäideaaliset virtaukset saatiin mallitettua tarkasti. Myös aineen- ja lämmönsiirto mallitettiin tarkasti, sillä haihtuvat komponentit lisäävät merkittävästi aineen- ja lämmönsiirtoa.

Aineensiirto katalyytin pinnalle kuvattiin seuraavilla yhtälöillä

$$N_{LSi} = k_{LSi} (c_{Li}^b - c_{Li}^s) \quad (20)$$

$$N_{GSi} = k_{GSi} (c_{Gi}^b - c_{Gi}^s) \quad (21)$$

Kaasu-neste -rajapinnalla

$$N_{GLi} = K_{GLi} \left(\frac{c_{Gi}^b}{H_i} - c_{Li}^b \right) \quad (22)$$

$$K_{GLi} = \frac{1}{(1/k_{Li} + 1/k_{Gi}H_i)} \quad (23)$$

missä H_i on lämpötilan, paineen ja kaasun- ja nestefaasien pitoisuuksien funktio.

2.1.2.5 Yksinkertainen aineensiirtomalli

Mostoufi *et al.* (2005) kehittivät pyrolyysibensiinin hydraukselle mallin. Malli huomioi reaktion lisäksi myös reaktorin hydrodynamiikkaa katalyytin epätäydellisen kastumisen osalta. Malliin kirjoitettiin aine- ja energiataseet ja katalyytin aineensiirtoyhtälö. Aineensiirron kuvaamiseen käytettiin yksinkertaista mallia aineensiirtokerroin x konsentraatioero.

2.1.2.6 Yksidimensioinen heterogeeninen malli

Valerius *et al.* (1996) kehittivät uutta yleistä teoriaa triklekerrosreaktorin mallitukseen. Malli otti huomioon katalyyttipartikkelin epätäydellisen kastumisen aineensiirron tehokkuuskertoimen avulla. Tehokkuuskerroin huomioi kokonaisuudessaan aineensiirron partikkeliin. Partikkelin sisällä ainetaseet saavat tällöin yksinkertaisen yksidimensioisen muodon, vaikka epätäydellinen kastuminen aiheuttaa aina konsentraatiogradientteja useammassa kuin yhdessä suunnassa. Mallissa partikkelin sisäinen paikkakoordinaatti skaalattiin katalyytin säteellä. Laskut tehtiin yksinkertaisella partikkelimallilla, sillä jos katalyyttipartikkelien tilaavuuden suhde katalyytin ulkopinta-alaan on sama, on aineensiirron tehokkuuskerroin lähes riippumaton partikkelin muodosta (Aris, 1957). Tämän jälkeen aineensiirto saadaan skaalattua reaalipartikkeleille.

2.1.2.7 Reaktiokinetiikan mallittaminen

Maugans ja Akgerman (2003) tutkivat fenolin märkähapetusta. Heidän tavoitteenaan oli löytää hapettumisen kineettinen malli. Triklekerrosreaktorin malli oli heterogeeninen kolmifaasimalli. He käyttivät aikaisemmin johtamaansa aineensiirtomallia.

Toppinen *et al.* (1996b, 1996c, 1997b) tukivat sivuryhmiä sisältävien aromaattien sekä aromaattisten yhdisteseosten hydrausta ja mallittivat hydrausreaktioiden kinetiikkaa. Reaktorimallina he käyttivät aikaisemmin kehitettyä heterogeenistä reaktorimallia (Toppinen *et al.*, 1996a).

2.1.2.8 Eritysilmiöiden huomiointi reaktorimallissa

Triklekerrosreaktorin pulssivirtauksessa aineensiirto on tehokkaampaa kuin triklevirtauksessa. Burghardt *et al.* (1995) kehittämän heterogeenisen mallin tavoitteena oli löytää triklekerrosreaktorissa tapahtuvalle pulssivirtaukselle aineensiirron tehokkuustekijä (enhancement factor). Kokeita tehtiin triklevirtausalueella sekä pulssivirtausalueella, minkä jälkeen kehitettiin korrelaatio (yhtälö 24), jonka perusteella laskettiin aineensiirron tehostuminen pulssivirtausalueella. Mittaukset tehtiin kahdella eri seoksella, n-heksaani-tyyppi ja vesi-ilma -seoksilla.

$$\varphi^*(\tau) = \frac{\int_0^l (N_i)_{pl} dx}{\int_0^l (N_i)_{tr} dx} \quad (24)$$

Turco *et al.* (2001) mallittivat triklekerrosreaktoria, jossa virtaa vaahtoavaa komponenttia. Aineensiirto mallitettiin Satterfield *et al.* (1975) mallin mukaan, jossa aineensiirto on nopeutta rajoittava tekijä. Katalyyttipartikkelin ja vaahtokerroksen välissä on laminaarinen ohut kerros nestettä.

2.1.2.9 Reaktorimallissa huomioitu katalyytin epätasainen kastuminen

Dietz *et al.* (2003) mallittivat 1,5,9-syklododekatrieenin hydrausta. He kehittivät useampia malleja, sillä he halusivat löytää katalyyttipartikkelien kastumiselle mallin, joka kuvaa tarkimmin eri hydraustuotteiden syntyviä määriä. Jokaisessa mallissa katalyyttipartikkelin pinta jaettiin kahteen osaan, kastuneeseen ja kuivaan. Malliin haettiin tarkkuutta jakamalla reaktori osiin, joissa katalyyttipartikkelit kastuvat eri

tavalla. Toisaalta tarkkuutta haettiin myös jakamalla katalyyttipartikkeli sisäisestäkin kahteen osaan, joissa on eri pitoisuudet.

Khadijkar *et al.* (1999) kehittivät tarkan mallin, joka ottaa huomioon sekä reaktoritason että pellettitasen virtaus-, reaktio- ja aineensiirtoilmiöt. Mallissa käytettiin tarkkaa monikomponenttiseokselle soveltuvaa diffuusioteoriaa. Maxwell-Stefanin aineensiirtoyhtälöitä käytettiin kuvaamaan faasin sisäistä ja katalyytin sisäistä aineensiirtoa. Mallin ennustamia tuloksia verrattiin sykloheksaanin hydrauksesta saatuihin mittaustuloksiin. Mallissa huomioitiin myös katalyytin sisäinen epätasainen kastuminen. Mallissa oletettiin, että partikkelit ovat puoliksi pinnalta kastuneita. Sisältä katalyyttipartikkelit voidaan jakaa kahteen osaan, joissa vallitsevat eri pitoisuudet. Mallissa on mukana aine-, energia- ja liikemäärätaseet.

Nijhuis *et al.* (2003) kehittivät mallin styreenin hydraukselle. Aineensierrossa huomioitiin katalyytin eri tavoin kastuneet alueet, jolloin niiden aineensiertokertoimille käytettiin erilaisia korrelaatioita. Katalyytin pinta oli jaettu kolmeen osaan: kuivaan, staattisen nesteen kastelemaan ja dynaamisen nesteen kastelemaan.

2.1.2.10 Muita heterogeenisiä reaktorimalleja

Huang *et al.* (2003) mallissa huomioitiin faasien välinen aineensierro, mutta käytännössä mallitettiin vain nestefaasia, sillä kaasu-neste -aineensierro oletettiin tarpeeksi nopeaksi. Malli koostui kolmesta eri tasealueesta. Katalyyttipartikkeli otettiin huomioon erillisenä tasealueena. Muita tasealueita olivat varastosäiliö ja itse reaktori.

Bhaskar *et al.* (2002) kehittivät heterogeenisen mallin rikinpoistolle vedyllä ennustamaan koetehtaan toimintaa. Aineensiirron ja vetysulfidin jakautumisen mallitus on tärkeää hydrausprosesseille. Malliin kirjoitettiin ainetaseet. Aineensiirto mallitettiin alla olevien yhtälöiden mukaisesti vedylle (2) ja vetysulfidille (4): Komponenttien haihtumista ei huomioitu.

$$u_L \frac{dc_2^L}{dz} - k_2^L a_L \left(\frac{p_2^G}{H_2} - c_2^L \right) - k_2^S a_S (c_2^L - c_2^S) = 0 \quad (25)$$

$$u_L \frac{dc_4^L}{dz} - k_4^L a_L \left(\frac{p_4^G}{H_4} - c_4^L \right) - k_4^S a_S (c_4^L - c_4^S) = 0 \quad (26)$$

Orgaanisille rikkiyhdisteille

$$u_L \frac{dc_1^L}{dz} - k_1^S a_S (c_1^L - c_1^S) = 0 \quad (27)$$

missä u_L on virtausnopeus.

2.1.3 Heterogeenisen ja pseudo-homogeenisen mallin vertailu

Pseudo-homogeeninen malli on helppo ja nopea ratkaista melko hyvällä tarkkuudella, mutta ongelmia voivat aiheuttaa epälineaariset yhtälöryhmät. Pseudohomogeenisella mallilla voidaan kuvata heterogeenistä reaktoria, mutta suppealla toiminta-alueella. Heterogeeninen malli on laajemmin sovellettavissa erityyppisiin tilanteisiin, joissa reaktorin ominaisuudet (partikkelikoko, virtausolot, yms) vaihtelevat. Taulukkoon 2.2 on koottu heterogeenisten ja pseudohomogeenisten mallien hyötyjä ja haittoja (Szukiewicz *et al.*, 1997).

Taulukko 2.2 Heterogeenisen ja pseudohomogeenisen mallin hyödyt ja haitat
(Szukiewicz *et al.*, 1997)

	Heterogeeninen malli	Pseudohomogeeninen malli
Hyödyt	Erittäin tarkka ja universaali malli, jolloin lähes kaikkia mallin parametreja voidaan muuttaa ilman, että malli täytyy rakentaa alusta uudelleen.	Mallin laskenta-aika on hyvin lyhyt, jolloin mallia voidaan käyttää prosessin optimointiin tai jopa on line –hallintaan.
Haitat	Mallin yhtälöiden ratkaisu voi olla vaikeaa ja simulointi vie paljon aikaa.	Jotta mallissa saataisiin tarpeeksi hyvä tarkkuus pitää mallin tueksi luoda laaja tietokanta, jonka luominen vie paljon aikaa. Sen lisäksi, että malli ei ole niin universaali, pseudo-homogeenista mallia voidaan käyttää vain sellaisille katalyyttipelleille, joiden alustavat laskennat on jo suoritettu.

2.2 Monikomponenttiaineensiirto

Aineensiirto triklekerrosreaktorissa tapahtuu kolmessa eri kohdassa: kaasun ja nesteen välillä, nesteen ja katalyytin pinnan välillä sekä katalyytin sisällä (Toppinen *et al.*, 1996a). Lisäksi aineensiirtoa voi tapahtua kaasun ja katalyytin välillä, mikäli triklekerrosreaktorin katalyyttipartikkelit eivät ole täydellisesti nesteen peitossa.

Aineensiirtoa voidaan kuvata lukuisilla eri malleilla. Monikomponenttiseoksissa voidaan mallin pohjalle valita yksi Maxwell-Stefan –yhtälöiden ratkaisumalli: implisiittinen tai eksplisiittinen (Krishnamurthy ja Taylor, 1985). Tämän jälkeen valitaan sopiva teoria mallittamaan faasien rajakerrosta. Katalyyttipartikkelin pinnalla voidaan lisäksi huomioida katalyyttipartikkelin kastuminen. Myös

katalyyttipartikkelin sisällä voidaan huomioida epätäydellisen kastumisen vaikutus katalyyttipartikkelin sisäisessä konsentraatioprofilissa.

2.2.1 Faasien rajapintojen mallitus

Aineensiirtoa faasien rajapinnoilla voidaan mallittaa eri teorioiden avulla. Yleisimmin käytetyt teoriat ovat kalvoteoria, penetraatioteoria ja rajakerrosteoria. Eniten rajapintojen mallitukseen on käytetty kalvoteoriaa, jolloin aineensiirtokerroimet saavat hieman yksinkertaisemman muodon.

Taulukko 2.3 Eri aineensiirtoteorioiden mukaiset aineensiirtokerroimien riippuvuudet diffuusiokerroimesta (Geankoplis, 2003)

Teoria	Aineensiirtokerroin
Kalvoteoria	$k_c \propto D_{AB}^{1.0}$
Penetraatioteoria	$k_c \propto D_{AB}^{0.5}$
Rajakerrosteoria	$k_c \propto D_{AB}^{2/3}$

2.2.2 Implisiittinen ratkaisu

Maxwell-Stefan aineensiirtoyhtälö voidaan kirjoittaa matriisimuodossa

$$\Gamma \frac{d(x)}{d\eta} = -\frac{1}{c_i} \mathbf{R} \mathbf{J} = \Phi \mathbf{x} + \varphi \quad (28)$$

missä termodynaaminen korjaustekijä on

$$\Gamma_{ik} = \delta_{ik} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_k} \quad (29)$$

ja neliömatriisien \mathbf{R} ja Φ alkiot diagonaalilla ovat

$$R_{ii} = \frac{x_i}{\kappa_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\kappa_{ik}} \quad (30)$$

$$\Phi_{ii} = \frac{N_i}{c_i \kappa_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{N_k}{c_i \kappa_{ik}} \quad (31)$$

ja muilla paikoilla

$$R_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{\kappa_{ij}} - \frac{1}{\kappa_{in}} \right) \quad (32)$$

$$\Phi_{ij} = -N_i \left(\frac{1}{c_i \kappa_{ij}} - \frac{1}{c_i \kappa_{in}} \right). \quad (33)$$

Binääriset aineensiirtokertoimet saadaan kaavasta

$$\kappa_{ij} = D_{ij} / l \quad (34)$$

missä D_{ij} on Maxwell-Stefan diffuusiokerroin komponenttiparille i - j ja l on kalvon paksuus. Kolonnimatriisin ϕ alkiot saadaan kaavalla

$$\phi_i = -\frac{N_i}{c_i \kappa_{in}} \quad (35)$$

missä c_i on kokonaiskonsentraatio. Pitoisuusprofiili voidaan ratkaista ja se on yhtälön (36) mukainen

$$(x - x_B) = \{\exp(\theta\eta) - \mathbf{I}\} \{\exp\theta - \mathbf{I}\}^{-1} (x_I - x_B) \quad (36)$$

missä

$$\theta = \Gamma^{-1} \Phi \quad (37)$$

Kalvon bulkkipuolella

$$\mathbf{J}_B = c_i \mathbf{k}^* (x_B - x_I) \quad (38)$$

missä vuolliset (finite) aineensiirtokertoimet saadaan matriisista

$$\mathbf{k}^* = \mathbf{k} \Xi \quad (39)$$

missä vuoton aineensiirtokerroin

$$\mathbf{k} = \Gamma \mathbf{R}_B^{-1} \quad (40)$$

ja korkean vuon korjauskerroin

$$\Xi = \theta \{\exp\theta - \mathbf{I}\}^{-1} \quad (41)$$

Moolivuot N_i ja diffuusiovuot J_i ovat suhteessa toisiinsa seuraavan yhtälön kautta

$$\mathbf{N} = \mathbf{J}_b + \mathbf{x}_B N_t \quad (42)$$

2.2.3 Eksplisiittiset ratkaisut

Edellä esitetyn implisiittisen Maxwell-Stefanin monikomponenttiaineensiirtoteorian mukaisen tarkan ratkaisun sijaan on mahdollista ratkaista Maxwell-Stefanin yhtälöt eksplisiittisesti (Taylor ja Krishna, 1993). Kun eksplisiittisessä ratkaisussa käytetään lisäksi efektiivistä diffuusiokerrointa, aineensiirtovuoto saadaan suoraan yhtälöstä

$$N_i = k_{i,\text{eff}}(c_{Bi} - c_{Li}) \quad (43)$$

missä $k_{i,\text{eff}}$ ovat aineiden efektiiviset aineensiirtokerroimet, jotka saadaan yhtälöstä

$$D_{i,\text{eff}} = (1 - x_i) / \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (x_j / D_{ij}) \quad (44)$$

Toppinen *et al.* (1996a) mallin eksplisiittisessä ratkaisussa aineensiirtovuon yhtälö saa alla olevan yhtälön mukaisen muodon

$$N_{GLi} a = \frac{c_{Gi} / K'_i - c_{Li}}{1/k_{Gi} a K'_i + 1/k_{Li} a} \quad (45)$$

jossa

$$K'_i = \frac{K_i c_{Gi}}{c_{Li}} \quad (46)$$

2.2.4 Approksimatiivinen aineensiirron laskenta (Alopaeus, 2002)

Monikomponenttiaineensiirrolle on kehitetty useampia erilaisia yksinkertaistuksia, joiden tarkoituksena on vähentää tarkan Maxwell-Stefan -aineensiirtoteorian mukaisen ratkaisun löytämiseen kuluva aikaa (Taylor ja Krishna, 1993). Alla on esitetty Alopaeuksen (2002) kehittämä approksimatiivinen aineensiirron laskenta. Maxwell-Stefanin monikomponenttiaineensiirron laskemisessa on jo aikaisemmin käytetty onnistuneesti tällaisia yksinkertaistuksia, kun on mallitettu aineensiirtoa tislaukskolonneissa (Alopaeus ja Aittamaa, 2000).

Monikomponenttiaineensiirtoa voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä

$$(N) = c_I \mathbf{k} \Xi_I (x_I - x_B) + N_I \mathbf{x}_I \quad (47)$$

missä \mathbf{k} on aineensiirtokertoimista koostuva neliömatriisi ja Ξ_I on korkean vuon korjauskerroinmatriisi.

Korkean vuon korjauskerroinmatriisi kalvoteorialle on

$$\Xi_I = \psi [\exp \psi - \mathbf{I}]^{-1} \quad (48)$$

ja penetraatioteorialle

$$\Xi_I = \exp\left(\frac{-\Psi^2}{\pi}\right) \left(\mathbf{I} + \operatorname{erf}\left(\frac{\Psi}{\sqrt{\pi}}\right)\right)^{-1} \quad (49)$$

missä ψ on aineensiirtonopeuskerroinmatriisi. Linearisoidulle kalvoteorialle

$$\Psi = N_t l / c_t \mathbf{D}_{av}^{-1} = N_t / c_t \mathbf{k}_{av}^{-1} \quad (50)$$

Korkean vuon korjauskerroinmatriisi voidaan yksinkertaistaa linearisoimalla kohdassa $\Psi = \mathbf{0}$ käyttäen eksponenttifunktioiden sarjakehitelmiä, jolloin saadaan

$$\Xi = \mathbf{I} - a_l \Psi \quad (51)$$

missä kerroin a_l on $1/2$ kalvoteorialle ja $2/\pi$ penetraatioteorialle.

Tällöin korkean vuon aineensiirtokerroinmatriisiksi saadaan

$$\mathbf{k}'_{av} = \mathbf{k}_{av} \Xi_l = \mathbf{k}_{av} - a_l N_t / c_t \mathbf{I} \quad (52)$$

Linearisoidun aineensiirron teorian mukaan D_{ij} eikä k_{ij} ole paikan funktio kalvossa. Korkean vuon korjaustermi saadaan tällöin johdettua käyttäen hyväksi Maxwell-Stefanin diffuusioyhtälöiden matriisimuotoista esitystä. Tulos on samanmuotoinen kuin eksakti ratkaisu, mutta aineensiirtotekijä saadaan komponenttien aineensiirtovoista riippumatta kokonaisvuon funktiona.

$$\Phi = \frac{N_t}{c} \mathbf{k}^{-1} \quad (53)$$

jolloin korjaustermit k ovat sellaisenaan käyttökelpoisia myös linearisoidulle aineensiirron teorialle (Alopaeus, 2004).

2.2.5 Reaktorin säteen ja pituusakselin suuntaiset ilmiöt

Triklekerrosreaktorissa kaasu- ja nestefaaseissa on usein konsentraatio- ja lämpötilagradientteja, mutta yleensä bulkkifaasi oletetaan homogeeniseksi laskennan yksinkertaistamiseksi. Nesteen viipymäaikajakauma ei ole tasainen, sillä neste muodostaa nestetaskuja katalyyttipartikkelien väliin. Aineensiirto staattisen nestetaskun läpi ei ole sama kuin dynaamisesti virtaavan nesteen läpi (Rajashekharam *et al.*, 1997; Nijhuis *et al.*, 2003).

Triklekerrosreaktorissa virtausolosuhteet voivat vaihdella. Kun nesteen virtausmäärä on pieni, neste valuu katalyyttikerroksen läpi yhdessä kaasun kanssa, kun taas suuremmilla nesteen virtausmäärillä virtaus muuttuu pulssittaiseksi (Ng ja Chu, 1987). Virtausolosuhteet vaikuttavat reaktorin toimintaan ja mallitukseen, sillä pulssit tehostavat triklekerrosreaktorissa aineen- ja lämmönsiirtoa (Burghardt *et al.*, 1995). Näistä ilmiöistä huolimatta triklekerrosreaktoreissa oletetaan yleensä vallitsevan tulppavirtausolosuhteet laskennan yksinkertaistamiseksi.

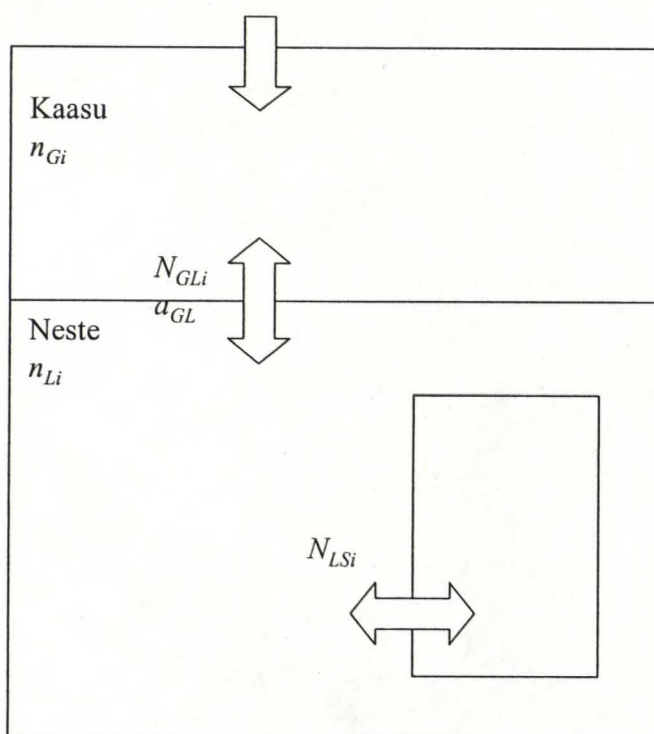
2.2.6 Katalyyttipartikkelien mallitus

Katalyyttipartikkelien mallituksessa katalyytin kastuminen voidaan mallittaa eri tavoin. Yksinkertaisimmissa malleissa katalyyttipartikkelin pinta on oletettu täydellisesti kastuneeksi, jolloin myös katalyyttipartikkelin huokokset ovat kapillaarivoimien vaikutuksesta täysin täyttyneet nesteellä. Katalyyttipartikkelien epätäydellistä kastumista ei kuitenkaan oteta aina huomioon lähinnä kahdesta syystä. Katalyyttipartikkelien kastumisesta reaktorin eri kohdissa ei tiedetä tarpeeksi ja reaktion ja aineensiirron epäsymmetrisen mallin lisääminen katalyytin huokosiin monimutkaistaa diffuusioyhtälöitä (Dietz *et al.*, 2003).

Katalyyttipartikkelin sisäinen aineensiirtovastus voidaan sisällyttää myös reaktiokinetiikkaan. Tällöin partikkelitasolla ei tietenkään saada mallitettua oikein pitoisuuksia, mutta reaktorin kokonaiskonversio voidaan ennustaa tarkasti.

2.2.6.1 Täysin kastunut katalyyttipartikkeli

Alla on Toppinen *et al.* (1997a) esittämä kaavakuva reaktorimallista, jossa katalyyttipartikkelin oletetaan sijaitsevan täysin nestefaasin sisällä. Tällöin oletetaan, ettei kaasu pääse suoraan reagoimaan kaasufaasista.

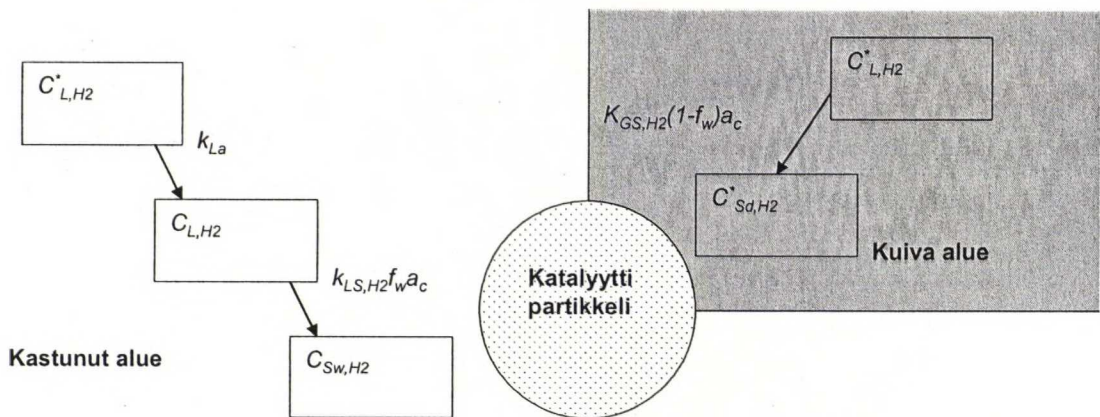


Kuva 2.1 Reaktorimallin aineensiirto (Toppinen *et al.*, 1997a)

2.2.6.2 Katalyyttipartikkelin ulkoinen kastuminen epätäydellistä

Katalyytin osittaista kastumista voidaan kuvata monenlaisilla malleilla. Yksinkertaisin malli on ottaa käyttöön parametri f_w , joka kuvaa katalyyttipartikkelien kastumista. Katalyytin pinta on jaettu kahteen alueeseen, kastuneeseen ja kuivaan. Itse katalyytti oletetaan sisältä homogeeniseksi, sillä katalyytin sisäisten huokosten oletetaan täyttyvän kokonaan nesteellä kapillaarivoimien ansiosta. Tällaisen mallin kehittivät mm. Julcour *et al.* (2001). Yksinkertaisimmillaan parametrin f_w arvo on vakio läpi reaktorin, mutta reaktori voidaan jakaa myös osiin, joissa parametri saa eri arvoja.

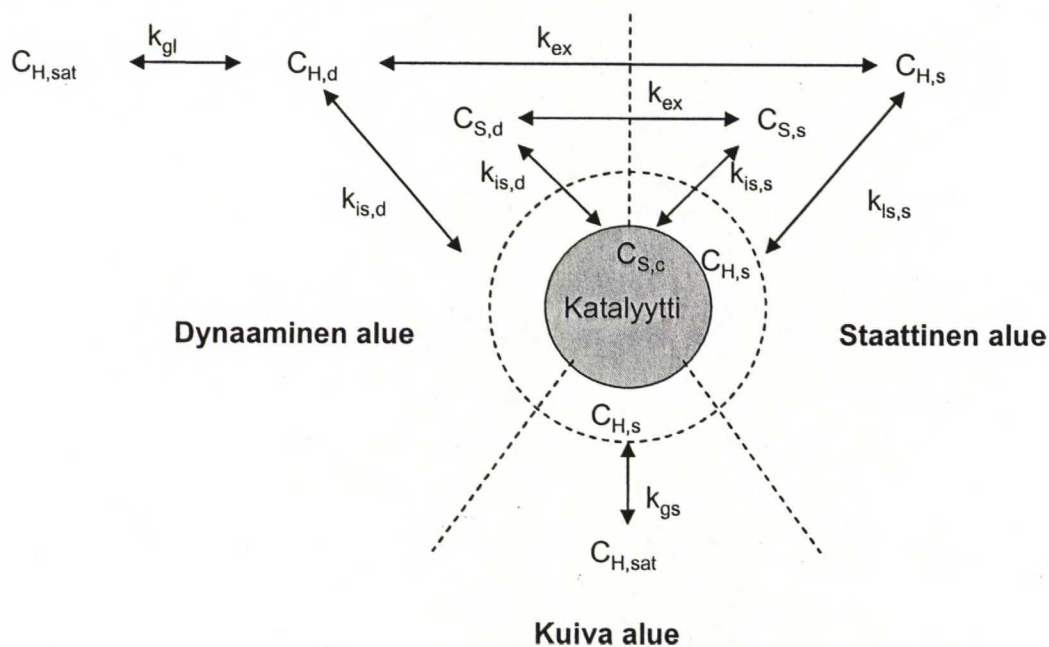
Dietz *et al.* (2003) jakoivat katalyyttikerroksen kahteen osaan, jossa ylemmässä osassa katalyyttipartikkelien oletettiin kastuvan täydellisesti ($f_w = 1$). Katalyyttikerroksen alaosassa kastuminen oli epätäydellistä ($f_w = 1 - k$, missä k on tilavuusosuus katalyyttikerroksesta, joka on kuiva).



Kuva 2.2 Kaavakuva vedynsiirrosta osittain kastuneen katalyytin pinnalle (Julcour *et al.*, 2001)

Rajashekharam *et al.* (1997) kehittivät tarkemman mallin kuvaamaan katalyyttipartikkelien ulkoista kastumista. Katalyyttipartikkelin pinta jaettiin kolmeen osaan: dynaamiseen, staattiseen ja kuivaan. Kaasu-neste, neste-kiinteä ja partikkelien

sisäiset aineensiirtovastukset huomioitiin kaasulle, kun taas neste-kiinteä ja partikkelin sisäinen aineensiirtovastus oletettiin mitättömiksi nestefaasin komponenteille. Myöhemmin Nijhuis *et al.* (2003) käyttivät tällaista mallia triklekerrosreaktorissa tapahtuvalle styreenin hydraukselle.



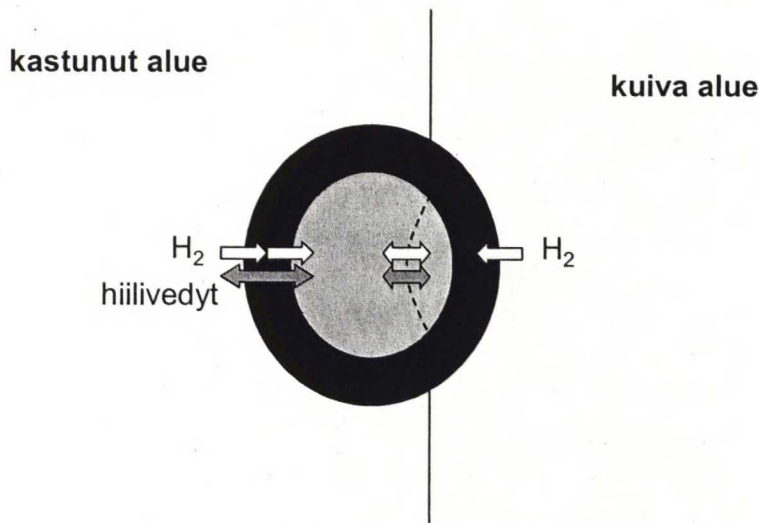
Kuva 2.3 Kaavakuva aineensiirtomallista pohjautuen Rajashekharan *et al.* (1998) malliin (Nijhuis *et al.*, 2003)

2.2.6.3 Katalyyttipartikkelin sisällä huomioitu pinnan epätäydellinen kastuminen

Katalyyttipartikkeli voidaan myös sisäisesti jakaa kahteen osaan, jotka vastaavat katalyytin pinnan kastunutta ja kuivaa aluetta. Näissä alueissa huokosissa olevalla nesteellä on eri pitoisuudet. Dietz *et al.* (2003) kuvasivat aineensiirron katalyyttipartikkelin sisällä seuraavalla yhtälöllä

$$F_i = (1 - f_w) a_c \frac{D_{Li}}{l} (c_{Sw,i} - c_{Sd,i}) \quad (54)$$

missä l on diffuusiomatka. Mallilla he saivat lisää tarkkuutta selektiivisen hydrauksen sivutuotteiden määrien ennustamiseen.



Kuva 2.4 Kaavakuva katalyytin eri tavalla kastuneista alueista (Dietz *et al.*, 2003)

2.2.7 Esimerkkireaktioita ja aineensiirron merkitys niissä

Kirjallisuudessa julkaistuissa triklexerosreaktorimalleissa lähes kaikissa käsitellään hiilivetyjen hydrausta. Näissä reaktioissa aineensiirrolla on merkittävä rooli reaktorin mallituksessa. Katalyyttipartikkelin kastumista on tutkittu ja verrattu, miten katalyytin epätäydellisen kastumisen huomioivat mallit ennustavat hydraustuotteiden määrää ja selektiivisyyttä. Lisäksi on tutkittu, kuinka paljon pulssivirtaus tehostaa triklexerosreaktorin aineensiirtoa ja miten vaahdon muodostuminen vaikuttaa aineensiirtoon.

Osa malleista on kehitetty teollisille katalyyteille, joissa partikkelikoko on suuri ja katalyytin sisäinen aineensiirto merkittävä. Toisissa malleissa katalyytti on murskattu hienommaksi, jolla katalyytin sisäinen aineensiirto minimoidaan. Tällöin tavoitteena on usein ollut löytää reaktiolle oikea mekanismi.

Taulukko 2.4 Kirjallisuudesta löytyneitä triklekerrosreaktorin esimerkkireaktioita ja niiden tutkimuskohteita

Esimerkkireaktio	Tutkittu ilmiö	Partikkelikoko	Lähde
α -metyylistyreenin hydraus	aineensiirron mallitus vaahdossa	3.9 mm	Turco <i>et al.</i> , 2001
selektiivinen hydraus	katalyytin kastumisen mallitus	3.1 mm	Dietz <i>et al.</i> , 2003
1,5,9-syklododekatrieenin hydraus	katalyytin kastumisen mallitus	3.1 mm	Julcour <i>et al.</i> , 2001
syklohekseenin hydraus	aineensiirron rajoittavuus	2.8 mm	Hanika ja Ruzicka, 1995
orgaanisten substraattien hydraus	ylikritinen CO ₂ liuotin	3 mm	Devetta <i>et al.</i> , 1997
pyrolyysibensiinin hydraus		2-4 mm	Mostoufi <i>et al.</i> , 2005
2,4-dinitrotolueenin hydraus	katalyytin sisäinen aineensiirto	1-2 mm	Rajashekharan <i>et al.</i> , 1997
hydrausreaktiot	aineen ja lämmönsiirto	1-4 mm	Toppinen <i>et al.</i> , 1996a
kevyiden öljyjakeiden hydraus	kevyiden öljyjakeiden haihtuvuus	1.2 mm	Avraam ja Vasalos, 2003
fenolin märkähapetus	reaktiokinetiikka	0.45 mm	Maugans ja Akgerman 2003
pyrolyysibensiinin hydraus		alle 0.1 mm	Nijhuis <i>et al.</i> , 2003)
aromaattien hydraus	katalyytin sisäinen aineensiirto	0.5 mm	Rantakylä <i>et al.</i> , 1996
aromaattien hydraus	aineensiirron merkitys	0.25 mm	Toppinen <i>et al.</i> , 1997

2.3 Mallien vertailu

2.3.1 Reaktorimallien vertailu

Reaktorimalleja on monenlaisia. Alle on poimittu joitakin mallien ominaisuuksia antamaan käsitystä kirjallisuudesta löytyvien mallien laadusta. Kaikki mallit perustuvat ainetaseisiin. Triklekerrosreaktorimallit ovat pääasiallisesti vakio-tilamalleja. Ainoastaan Dietz *et al.* (2003) kehittivät dynaamisen mallin triklekerrosreaktorille. Huang *et al.* (2003) puolestaan käyttivät syklistä mallia, sillä he mallittivat triklekerrosreaktorin pulssivirtauksen jaksoittaisuutta syklistä yhtälöillä.

Taulukko 2.5 Reaktorimallien vertailu

	Energia- taseet	Liikemäärä- taseet	Katalyytin kastuminen	
PSH	x	-		Devetta <i>et al.</i> 1997
	x	-		Szukiewicz <i>et al.</i> 1997
Heterogeeninen	-	-	-	Bhaskar <i>et al.</i> 2002
	-	-	-	Huang <i>et al.</i> 2003
	-	-	-	Maugans ja Akgerman 2003
	reaktiolämpö dynaaminen	-	-	Hanika ja Ruzicka 1995
		-	-	Rantakylä <i>et al.</i> 1996
	x	-	-	Devetta <i>et al.</i> 1997
	x	-	-	Lonka <i>et al.</i> 1997
	x	-	-	Szukiewicz <i>et al.</i> 1997
	x	-	-	Toppinen <i>et al.</i> 1996a
	x	x	-	Avraam <i>et al.</i> 2003
	x	x	x	Khadiikar <i>et al.</i> 1999
	x	-	x	Dietz <i>et al.</i> 2003
	x	-	x	Julcour <i>et al.</i> 2001
x	-	x	Mostoufi <i>et al.</i> 2005	
x	-	x	Rajashekharam <i>et al.</i> 1997	

2.3.2 Aineensiirtomallien vertailu

Triklekerrosreaktorin aineensiirtomallissa aineensiirto voidaan huomioida eri tavoin. Katalyytin ulkoinen aineensiirto voidaan mallittaa yksinkertaisesti, mutta tarkimmissa malleissa perustana on Maxwell-Stefanin monikomponenttiaineensiirtomalli. Katalyytin sisäistä aineensiirtovastusta ei aina huomioida, sillä katalyyttipartikkelin aineensiirtovastus voidaan sisällyttää reaktionopeusyhtälöön. Yleensä katalyyttipartikkeli oletetaan sisältä homogeeniseksi, mutta Dietz *et al.* (2003) mallissa katalyyttipartikkeli jaettiin sisältäkin alueisiin, joissa oli eri pitoisuudet.

Pseudo-homogeeniset mallit ovat luonnollisesti yksinkertaisimpia, sillä niissä ei huomioida faasien välistä eikä sisäistä aineensiirtoa. Aineensiirtomallien olennainen ero tulee myös siitä, oletetaanko katalyyttipartikkeli täydellisesti kastuneeksi ja otetaanko kaasu-kiinteä -rajapinnan aineensiirto huomioon.

Alla on luokiteltu kirjallisuudesta löytyneitä triklekerrosreaktoreiden aineensiirtomalleja sen mukaan, millä tasolla niiden aineensiirto on eri kohdissa kuvattu.

Taulukko 2.6 Kirjallisuudesta löytyneitä aineensiirtomalleja

ulkoinen aineensiirto	sisäinen aineensiirto	katalyytin kastuminen	
-	1	1	Devetta <i>et al.</i> 1997 *
1	1	1	Huang <i>et al.</i> 2003
1	1	1	Lonka <i>et al.</i> 1997
1	1	2	Julcour <i>et al.</i> 2001
1	1	2	Avraam <i>et al.</i> 2003
1	1	2	Rantakylä <i>et al.</i> 1996
1	2	2	Dietz <i>et al.</i> 2003
1	2	2	Iliuta <i>et al.</i> 1999a
1	2	2	Nijhuis <i>et al.</i> 2003
1	2	2	Rajashekharam <i>et al.</i> 1997
2	3	2	Khadilkar <i>et al.</i> 1999
- vs 1	1 vs 1	1	Szukiewicz <i>et al.</i> 1997
1 vs 2	2 vs 3	1	Toppinen <i>et al.</i> 1996a

- = ei huomioitu 1=ei huomioitu 1=täydellinen
 1=yksinkertainen 2=tehollinen 2=osittainen
 2=monikomponentti 3=monikomponentti

* pseudohomogeeninen malli

SOVELTAVA OSA

Tarkoituksena on ollut kehittää FLOWBAT-simulointiohjelman monifaasireaktoreiden mallitusta ja saada monikomponenttiaineensiirron laskenta vakaammaksi ja nopeammaksi. Tämän takia Alopaeuksen (2002) kehittämä approksimatiivinen aineensiirron laskenta on liitetty osaksi triklekerrosreaktorin simulointimallia. Näin on kehitetty uusi malli. Saatuja tuloksia on verrattu Toppinen *et al.* (1996a) kehittämän mallin antamiin tuloksiin.

3 Käytetyt mallit

Tämän työn soveltavassa osassa on keskitytty kahteen aineensiirtomalliin, jotka ovat Toppinen *et al.* (1996a) kehittämä malli sekä Alopaeuksen (2002) kehittämä malli. Molemmissa malleissa on käytetty kaksoiskalvoteoriaa ratkaistaessa Maxwell-Stefanin aineensiirtoa kaasu-neste -rajapinnalla yhdessä aine- ja energiataseiden kanssa.

3.1 Toppinen et al. (1996a) malli

Toppinen et al. (1996a) kehittämät reaktorimallit on esitelty kirjallisuusosan kappaleessa 2.1.2.3.

Toppinen et al. (1996a) tarkassa mallissa aineensiirron laskemista varten kirjoitetaan muuttujat, joita Taylor ja Krishna (1993) suosittelivat

Taulukko 3.1 Toppinen et al. (1996a) mallin muuttujat

	Symboli	Muuttujien määrä
aineensiirtovuot	N_{GLi}	n
nesteen mooliosuudet rajapinnalla	x_{li}	n
kaasun mooliosuudet rajapinnalla	y_{li}	n
rajapinnan lämpötila	T_I	1

Muuttujat ratkaistaan Newton-Rhapon menetelmällä käyttäen taulukon 3.2 yhtälöitä. Nesteen ja kaasun lämpötilat saadaan iteroimalla yhtälöistä (11) ja (12).

Taulukko 3.2 Toppinen et al. (1996a) mallin ratkaisuyhtälöt

Yhtälö	Yhtälöiden määrä		Yhtälö-numero
kaasupuolen aineensiirtoyhtälöt	$n-1$	$c_{Gi} \mathbf{k}_G^* (y - y_{li}) + N_{GLi} \mathbf{y} - \mathbf{N}_{GL} = 0$	(55)
lämmönsiirron jatkuvuusyhtälö	1	$\alpha_G (T_G - T_I) - \alpha_L (T_I - T_L) + \sum_{i=1}^n N_{GLi} (\bar{H}_{Gi} - \bar{H}_{Li}) = 0$	(56)
nestepuolen aineensiirtoyhtälöt	$n-1$	$c_{Li} \mathbf{k}_L^* (x - x_{li}) + N_{GLi} \mathbf{x} - \mathbf{N}_{GL} = 0$	(57)
rajapinnan kaasuneste tasapaino	n	$x_{li} K_i (x_{li}, y_{li}, T_I, P) - y_{li} = 0$	(58)
rajapinnan mooliosuudet	2	$\sum_{i=1}^n x_{li} - 1 = 0 \quad \sum_{i=1}^n y_{li} - 1 = 0$	(59)

3.2 Alopaeuksen (2002) malli

Alopaeuksen (2002) kehittämä approksimatiivinen monikomponenttiaineensiirron laskentamalli on esitetty kirjallisuusosan kappaleessa Approksimatiivinen aineensiirron laskenta (Alopaeus, 2002). Tässä mallissa tarvitaan aineensiirtokertoimet k (m/s), joiden laskemista varten tarvitaan binääriset diffuusiokertoimet D_{ij} (m²/s), alkuarvaus kokonaisvuosta N_t (mol/m²s) sekä Sh -luku.

Seuraavaksi lasketaan linearisointiparametri a_t .

$$a_t = \frac{1}{\psi N_t} - \frac{1}{e^{\psi N_t - 1}} \quad (60)$$

$$\psi = \frac{(n-1)}{c_t \sum_{i=1}^n k_{ii}} \quad (61)$$

Kokonaisvuon N_t (mol/m²s) ja laskettujen aineensiirtokertoimien k (1/s) avulla komponenttien vuot saadaan iteroitua.

$$\Delta y = y - Kx_t \quad (62)$$

$$\Delta x = x_t - x \quad (63)$$

$$N_G = c_{tG} k_G \Delta y - a_{tG} N_t \Delta y + N_t y \quad (55)$$

$$N_L = c_{tL} k_L \Delta x - a_{tL} N_t \Delta x + N_t x_t \quad (57)$$

Lämpövuot lasketaan kaavojen (64) ja (65) mukaan.

$$\dot{E}_G = \bar{H}_G N_G + \alpha_G (T_G - T_I) \quad (64)$$

$$\dot{E}_L = \bar{H}_L N_L + \alpha_L (T_I - T_L) \quad (65)$$

3.3 Mallien vertailu

Molemmissa malleissa käytetään Maxwell-Stefanin teoriaa monikomponenttiaineensiirrolle. Toppinen *et al.* (1996a) kehittivät mallille sekä implisiittisen ratkaisun että eksplisiittisen ratkaisun. Approksimatiivinen aineensiirron laskenta voidaan liittää sekä eksplisiittisiin että implisiittisiin Maxwell-Stefanin aineensiirtoyhtälöiden ratkaisuihin (Alopaeus *et al.*, 1999).

Alopaeuksen (2002) mallin nerokkuus piilee siinä, että monimutkaisia ja aikaa vieviä matriisien tai skalaarifunktioiden kääntämissä ei tarvita iteroitaessa aineensiirtoa rajapinnoilla. Tästä huolimatta mallissa saadaan säilytettyä Maxwell-Stefanin monikomponenttiaineensiirtoteorian mukaiset erityispiirteet (Alopaeus 2002).

Maxwell-Stefanin aineensiirtokerroinmatriisissa diagonaalilla olevat elementit ovat yleensä hallitsevia, sillä muilla paikoilla olevat elementit kuvaavat komponenttien välisiä vuorovaikutuksia. Muilla paikoilla sijaitsevat elementit ovat usein myös kertalukua pienempiä kuin diagonaalilla sijaitsevat elementit (Alopaeus ja Norden, 1999). Alopaeuksen (2002) mallissa tämä on otettu huomioon ja aineensiirtokerroinmatriiseille käytetään approksimatiivista laskentaa. Toppinen *et al.* (1996a) mallissa approksimatiivista laskentaa ei käytetä.

4 Aineensiirtokertoimet

Toppinen *et al.* (1996a) mallissa yhdistetyt aineensiirtokertoimet k_{La} , k_{Ga} , ja k_{LSa} (1/s) lasketaan kirjallisuuden korrelaatioiden mukaan. Alla olevaan taulukkoon on koottu aineensiirtokertoimien laskentatavat. Tarkempi kuvaus käytetyistä aineensiirtokerroinkorrelaatioista löytyy Hasasen diplomityöstä (2002).

Taulukko 4.1 Aineensiirtokorrelaatiot Toppinen *et al.* (1996a) mallissa

	Numero	Korrelaatio	Viite
k_{La}	1	$\alpha \cdot \frac{d_p^3 g \rho^2}{\mu_L} \cdot Sc^{0,5} \cdot D_{ij}$	Turek & Lange, 1981
	2	$\alpha \cdot f(d_p, \mu_L, L) \cdot Sc^{0,5} \cdot D_{ij}$	Goto & Schmidt, 1975
	3	$\alpha \cdot f(\Delta p) \cdot Sc^{0,5}$	Reiss, 1967
	4	$\alpha \cdot f(d_p, \mu, \rho, \sigma, \varepsilon, \dots) \cdot Sh \cdot D_{ij}$	Iliuta <i>et al.</i> , 1999b
	5	$\alpha \cdot f(\Delta p, \beta_d)$	Iliuta & Thyron, 1997
k_{Ga}	1	$\alpha + \beta \cdot f(\Delta p, u)$	Charpentier, 1976
	2	$\alpha \cdot Re_L^n \cdot Re_G^n \cdot f(d_p, \beta, d_r) \cdot Sc^{0,5} \cdot D_{ij}$	Yaici <i>et al.</i> , 1988
	3	$\alpha \cdot f(d_p, \mu, \rho, \sigma, \varepsilon, \dots) \cdot Sh \cdot D_{ij}$	Iliuta <i>et al.</i> , 1999b
k_{LSa}	1	$\alpha \cdot f(d_p, \mu, \rho) \cdot Re^n \cdot D_{ij}^m$	Ruether <i>et al.</i> , 1980
	2	$\alpha \cdot f(d_p, \mu, \rho, \dot{V}, A) \cdot Sc^n \cdot D_{ij}$	Goto & Schmidt, 1975
	3	$\alpha \cdot f(d_p, \varepsilon) \cdot Re^n \cdot Sc^m$	Hsiung & Thodos, 1977
	4	$\alpha \cdot f(d_p, \varepsilon, eff) \cdot Re^n \cdot Sc^m \cdot D_{ij}$	Latifi <i>et al.</i> , 1988
	5	$\alpha \cdot f(d_p, \varepsilon) \cdot Re^n \cdot Sc^m \cdot D_{ij}$	Lakota & Levec, 1990
	6	$\alpha \cdot f(d_p, \rho_L, \rho_G, \mu_L, \mu_G) \cdot Sc^m \cdot D_{ij}$	Burghart <i>et al.</i> , 1995

Alopaeuksen (2002) mallin mukaan aineensiirtokerroimet k (m/s) lasketaan Sh -lukuun pohjautuen.

$$Sh = Sh_o + \alpha \cdot Re^n \cdot Sc^m \quad (66)$$

$$Re = \frac{d \cdot u \cdot \rho}{\mu} \quad (67)$$

$$Sc = \frac{\mu}{D_{ij} \cdot \rho} \quad (68)$$

$$\rightarrow k = \frac{D_{ij}}{d} Sh \quad (69)$$

Matriisimuodossa

$$\mathbf{Sh} = Sh_o \mathbf{I} + \alpha \cdot Re^n \cdot Sc^m \quad (70)$$

$$\mathbf{k} = \frac{Sh_o}{d} \mathbf{D} + \frac{\alpha \cdot Re^n \cdot \mu^m}{d \cdot \rho^m} \mathbf{D}_{ij}^{1-m} \quad (71)$$

Kuten taulukosta 4.1 ja kaavoista (69) ja (71) voidaan nähdä, on Toppinen *et al.* (1996a) ja Alopaeuksen (2002) malleissa käytetyillä aineensiirtokerroimilla eri yksiköt. Mikäli Toppinen *et al.* (1996a) mallin aineensiirtokerroinkorrelaatioita halutaan käyttää Alopaeuksen (2002) kehittämässä mallissa, on aineensiirtokerroimien erilaiset yksiköt otettava huomioon myöhemmissä laskuissa.

4.1 Korrelaatioiden käyttöalueet

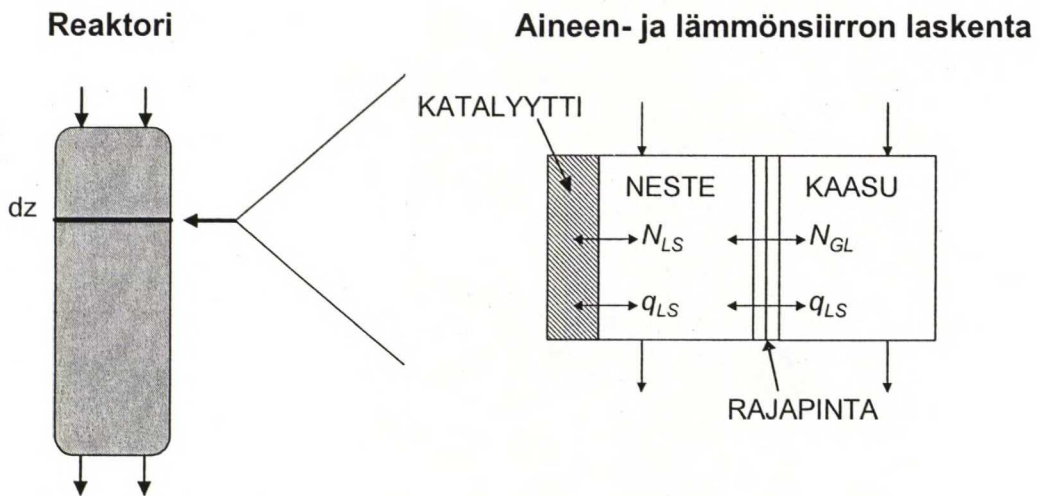
Aineensiirtokerroinkorrelaatiot on kehitetty erilaisille seoksille sekä virtausoloille. Alla olevaan taulukkoon on koottu korrelaatioiden käyttöalueet.

Taulukko 4.2 Toppisen mallissa käytettyjen aineensiirtokorrelaatioiden käyttöalueet

	käytetyt aineet	partikkelikoko	partikkelin	reaktorin	virtausalue	
		mm	muoto	halkaisija		
				m		
k_{La}	α -metyylistyreeni - H ₂	0.54-3	pallo	0.034	trikle, Re<5	Turek & Lange, 1981
k_{La}	H ₂ O - O ₂	0.5-4	pallo	0.026	trikle	Goto & Schmidt, 1975
k_{La}	H ₂ O - O ₂	12.5 - 76	rengas	0.07- 0.4	pulssi	Reiss, 1967
k_{La}	monia, neuroverkkomalli	0.54-2.64	erilaisia	0.023- 0.3		Iliuta <i>et al.</i> , 1999b
k_{La}	ilma - CO ₂ - H ₂ O, CMC, NaOH	3	pallo	0.051	trikle & pulssi	Iliuta & Thyron, 1997
k_{Ga}	monia	10- 50	kaikki	0.04 - 0.5	kaikki	Charpentier, 1976
k_{Ga}	SO ₂ - ilma - H ₂ O	1- 2	pallo, pelletti	0.1	trikle & pulssi	Yaici <i>et al.</i> , 1988
k_{Ga}	monia, neuroverkkomalli		erilaisia	0.023-0.3		Iliuta <i>et al.</i> , 1999b
k_{LSa}	bentsoehappo - H ₂ O - ilma	6.35	satula	0.075	trikle & pulssi, Re<100	Ruether <i>et al.</i> , 1980
k_{LSa}	β -naphтол - H ₂ O - O ₂	0.5- 2	pallo	0.026	ei kaasufaasia	Goto & Schmidt, 1975
k_{LSa}	ilma - naphhtaleenipallot	0.25- 2	pallo	0.066	kaasu-kiinteä, 0.1<Re<100	Hsiung & Thodos, 1977
k_{LSa}	CaCl ₂ - DMSO - N ₂	4	pallo	0.05	trikle & pulssi	Latifi <i>et al.</i> , 1988
k_{LSa}	naftaleeni - H ₂ O - ilma	5.5	rengas	0.17	trikle & pulssi	Lakota & Levec, 1990
k_{LSa}	H ₂ O - ilma tai n-heksaan - N ₂	2.5- 4.5	pallo	0.04	trikle & pulssi	Burghart <i>et al.</i> , 1995

5 Käytetty simulointiohjelma

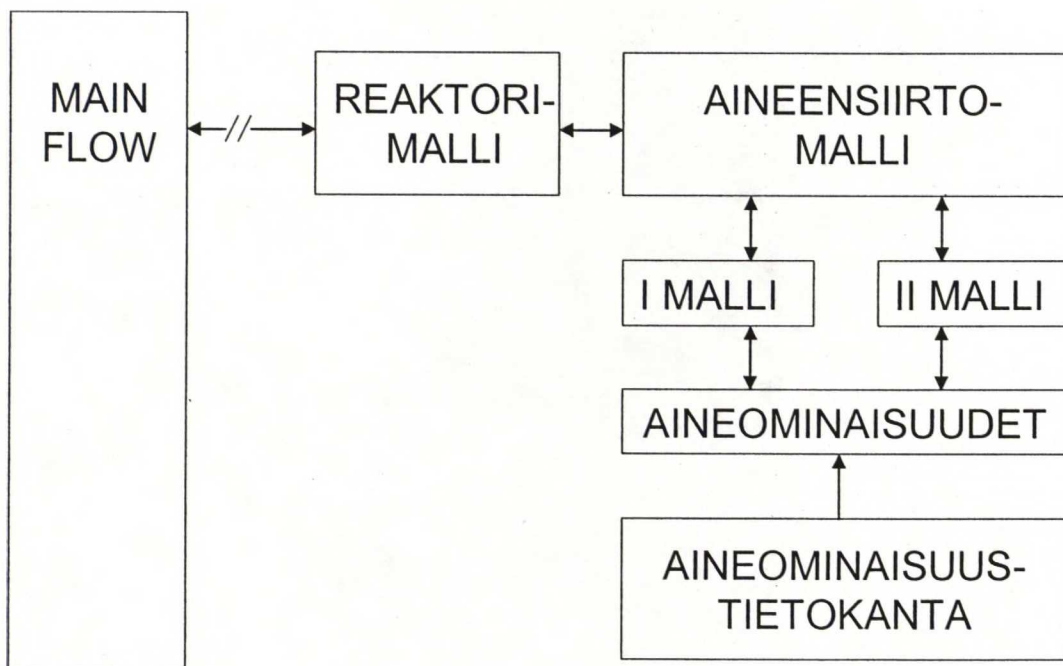
Hydrausreaktioiden simulointiin on käytetty FLOWBAT-simulointiohjelmaa (Keskinen ja Aittamaa, 2001). Hydrausreaktorista on tehty reaktorimalli, jossa koko reaktori on jaettu infinitesimaalisiin viipaleisiin, joissa jokaisessa ratkaistaan aine- ja energiataseet. Aineensiirron laskenta on osa aine- ja energiataseiden ratkaisemista (Kuva 5.1). Simuloinneissa on keskitytty kaasu-neste -aineensiirron merkityksen tutkimiseen. Neste-kiinteä -aineensiirto on kuitenkin mukana reaktorimallissa, mutta siihen ei ole paneuduttu tässä työssä.



Kuva 5.1 Tasealueen kaavakuva

5.1 Ohjelman rakenne

FLOWBAT-simulointiohjelman rakenne näkyy kuvassa 5.2. Triklekerrosreaktoreita varten Toppinen *et al.* (1996a) ovat kehittäneet reaktorimallin nimeltä TRICKL, jota tässä työssä on käytetty. TRICKL-mallin sisällä lasketaan aineensiirto. Tässä työssä aineensiirron laskentaan on käytetty kahta mallia: Toppinen *et al.* (1996a) käyttämää mallia sekä uutta mallia, joka perustuu Alopaeus (2002) kehittämään approksimatiiviseen aineensiirron laskentaan. Aineensiirtomalleissa tarvitaan lukuisia aineominaisuuksia, jotka haetaan aineominaisuuksia laskevista aliohjelmista. Nämä aliohjelmat puolestaan hakevat aineominaisuuksien laskennassa tarvittavat parametrit simulointiohjelman laajasta aineominaisuustietokannasta.



Kuva 5.2 Simulointiohjelman rakenne

6 Uusi triklekerrosreaktorin aineensiirtomalli

Tässä työssä kehitetty uusi malli on lisätty FLOWBAT-simulointiohjelman triklekerrosreaktoreiden laskentaan. Uudessa mallissa aineensiirron mallitus perustuu Alopaeuksen (2002) kehittämään approksimatiiviseen aineensiirron laskentaan. Reaktorimallin muut osiot perustuvat Toppinen *et al.* (1996a) kehittämään malliin.

6.1 Mallin kehitys

Alopaeuksen (2002) ja Toppinen *et al.* (1996a) kehittämät mallit ovat määritelty eri tavalla. Malleissa aineensiirtovoiden laskenta suoritetaan eri yksiköissä ja Alopaeuksen (2002) malli käyttää monia parametreja, joita ei ole aikaisemmin määritelty Toppinen *et al.* (1996a) mallissa.

6.1.1 Suureiden tarkistaminen

Toppinen *et al.* (1996a) mallissa aineensiirtokertoimina käytetään yhdistettyjä aineensiirtokertoimia k_{La} , k_{Ca} ja k_{LSa} (1/s) kun taas Alopaeuksen (2002) kehittämässä mallissa aineensiirtokertoimet ovat k (m/s). Koska aineensiirtokertoimilla on eri yksiköt, tapahtuu aineensiirtovoiden laskenta myös eri yksiköissä. Toppinen *et al.* (1996a) mallissa aineensiirtovuon N_a yksikkö on mol/(m³s), kun taas Alopaeuksen (2002) mallissa aineensiirtovuon N_i yksikkö on mol/(m²s).

Alopaeuksen (2002) mallissa aineensiirtokertoimia k (1/s) käytetään linearisointiparametrin a_l laskentaan.

$$a_l = \frac{1}{\psi N_t} - \frac{1}{e^{\psi N_t} - 1} \quad (59)$$

Yhdistettyjä aineensiirtokertoimia $k_L a$, $k_G a$ ja $k_{LS} a$ voidaan myös käyttää linearisointiparametrin a_l laskentaan, mutta tällöin pitää vastaavasti käyttää yhdistettyä vuota $N_t a$. Linearisointiparametrin a_l laskennassa käytetään tuloa ψN_t , eikä kokonaisvuo N_t esiinny lausekkeessa yksinään. Kun yhtälö (61) kerrotaan kokonaisvuolla N_t nähdään, että käytettäessä yhdistettyä vuota yhdessä yhdistettyjen aineensiirtokertoimien kanssa pinta-alat supistuvat pois.

$$\psi N_t = \frac{N_t (n-1)}{c_t \sum_{i=1}^n k_{ii}} = \frac{N_t a (n-1)}{c_t \sum_{i=1}^n k_{ii} a} \quad (72)$$

Tämän jälkeen voidaan iteroinnissa laskenta tehdä mol/(m³s) yksikössä, sillä käytössä on $N_t a$. Iteroinnissa iteroidaan edelleen mooliosuuksia x_i , mutta kokonaisvouden N_t tilalla on $N_t a$. Aikaisemminkaan iteroitavilla muuttujilla ei ollut samat yksiköt, joten vuon yksikön muutos ei haittaa.

Aineensiirtokertoimia tarvitaan myös lämmönsiirron laskemisessa, sillä Alopauksen (2002) mallissa oletetaan, että lämmönsiirtokalvon paksuus on sama kuin aineensiirtokalvon paksuus. Kalvon paksuus lasketaan kaavalla

$$l = \frac{\sum D_{ij}}{\sum k} \quad (73)$$

Yhdistettyjä aineensiirtokertoimia käytettäessä yksiköt tulee ottaa huomioon yhtälön (74) mukaan.

$$\frac{l}{a} = \frac{\sum D_{ij}}{\sum ka} \quad (74)$$

Jotta Toppinen *et al.* (1996a) kehittämässä mallissa olleita aineensiirtokorrelaatioita voidaan käyttää Alopaeuksen (2002) approksimatiivisessa aineensiirronlaskennassa, on löydettävä arvo a :lle. Parametrin a arvon arvioinnissa tarkastellaan yhtä kuutiota. Se koostuu partikkelien viemästä tilavuudesta sekä tyhjistä tilasta.

$$\frac{n \cdot V_p}{m^3} + \varepsilon = 1 \quad (75)$$

Oletetaan, että partikkelit ovat pyöreitä, jolloin niiden tilavuus voidaan lausua partikkelin halkaisijan avulla

$$V_p = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_p}{2} \right)^3 \quad (76)$$

ja pinta-ala

$$A_p = 4\pi \left(\frac{d_p}{2} \right)^2 \quad (77)$$

Ratkaistaan partikkelien määrä yhdessä kuutiossa.

$$n = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi (d_p)^3} \quad (78)$$

Kun partikkelien lukumäärä tunnetaan, voidaan niiden yhteinen pinta-ala lausua tyhjän tilan osuuden ja partikkelin halkaisijan avulla.

$$a = n \cdot A_p = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi (d_p)^3} \pi (d_p)^2 = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (79)$$

Kun ε on 0,6 ja d_p on $10^{-3}m$ niin

$$a = 6 \cdot \frac{(1 - 0,6)}{10^{-3}m} = 2400 \frac{1}{m}$$

6.1.2 Aineensiirtokertoimet

Uuden mallin kehittämisessä suuri osuus oli aineensiirtokerroinkorrelaatioiden ohjelmointi uuteen malliin. Uudessa mallissa on mahdollista käyttää Toppinen *et al.* (1996a) kehittämän mallin aineensiirtokerroinkorrelaatioita tai Alopauksen (2002) mallissa käytettyjä aineensiirtokertoimia. Koska saatavilla aineensiirtokertoimilla on eri yksiköt, on ohjelmassa myöhemmin huomioitava, missä yksiköissä aineensiirtokertoimet ovat.

Aineensiirtokerroinkorrelaatiot numeroitiin yksiköiden mukaan siten, että alle tuhataalkuisilla korrelaatioilla aineensiirtokertoimien yksikkö on m/s ja yli tuhataalkuisilla korrelaatioilla aineensiirtokertoimien yksikkö on 1/s.

Taulukko 6.1 Uuden mallin aineensiirtokerroinkorrelaatioiden numerointi

	Numerointi	Yksikkö
$k_L a$	101-199	m/s
$k_G a$	201-299	m/s
k	> 1000	1/s

7 Tulokset

7.1 Aineensiirtokertoimet

Tässä työssä on tutkittu eri aineensiirtokerroinkorrelaatioilla saatavia tuloksia bentseenin hydrauksessa. Lisäksi toluenin hydrauksessa on tutkittu, miten eri tekijät vaikuttavat korrelaatioilla 2 (ks. Taulukko 4.1) saatavien aineensiirtokertoimien k_{La} ja k_{Ga} suuruuteen. Sekä bentseenin hydraus että toluenin hydraus ovat aineensiirtorajoitteisia, jolloin aineensiirtokertoimet määrävää reaktion nopeuden.

7.1.1 Eri korrelaatioilla saadut aineensiirtokertoimet

Aineensiirtokertoimien arvot on laskettu bentseenin hydrauksessa aikaisemmin esitellyillä korrelaatioilla. Alla olevaan taulukkoon on koottu uudella Alopaeuksen (2002) malliin pohjautuvalla laskennalla saadut aineensiirtokertoimet reaktorin syötössä. Vaikka reaktorissa on 13 komponenttia, on aineensiirtokertoimet laskettu vain 12 komponentille, sillä 13 komponentille saadaan kirjoitettua vain 12 riippumatonta aineensiirtoyhtälöä.

Taulukko 7.1 Eri aineensiirtokorrelaatioilla lasketut arvot bentseenin hydraukselle Alopauksen (2002) mallin mukaan

Viite	$k_L a$ s^{-1}					$k_G a$ s^{-1}		
	<i>Turek & Lange, 1981</i>	<i>Goto & Schmidt, 1975</i>	<i>Reiss, 1967</i>	<i>Iliuta et al., 1999b</i>	<i>Iliuta & Thyron, 1997</i>	<i>Charpentier 1976</i>	<i>Yaici et al., 1988</i>	<i>Iliuta et al., 1999b</i>
	1	2	3	4	5	1	2	3
Korrelaatio								
vety	1.39E-03	2.21E-02	0.00	6.28E-03	ei sovellu	2.00	296.1359	1.56E-03
bentseeni	1.03E-03	1.63E-02	0.00	4.02E-03	ei sovellu	2.00	293.2133	1.79E-03
sykloheksaani	1.02E-03	1.62E-02	0.00	3.98E-03	ei sovellu	2.00	284.556	3.06E-03
isopentaani	9.86E-04	1.56E-02	0.00	3.82E-03	ei sovellu	2.00	282.8072	3.49E-03
n-pentaani	9.85E-04	1.56E-02	0.00	3.82E-03	ei sovellu	2.00	282.4342	3.60E-03
syklopentaani	1.03E-03	1.63E-02	0.00	4.03E-03	ei sovellu	2.00	289.9611	2.14E-03
metyylisyklopentaani	9.83E-04	1.56E-02	0.00	3.81E-03	ei sovellu	2.00	279.4542	4.60E-03
isoheksaani	9.47E-04	1.50E-02	0.00	3.66E-03	ei sovellu	2.00	273.3364	8.15E-03
n-heksaani	9.47E-04	1.50E-02	0.00	3.66E-03	ei sovellu	2.00	272.9549	8.47E-03
n-heptaani	9.16E-04	1.45E-02	0.00	3.54E-03	ei sovellu	2.00	265.4673	1.86E-02
etaani	1.18E-03	1.87E-02	0.00	4.84E-03	ei sovellu	2.00	332.0632	7.86E-04
propaani	1.09E-03	1.73E-02	0.00	4.35E-03	ei sovellu	2.00	310.1096	1.00E-03

Korrelaatiolla 3 nestepuolen aineensiirtokerroin suuruudeksi tulee aina 0 s^{-1} , sillä korrelaatio perustuu painehäviöön eikä tässä esimerkissä painehäviöitä ole otettu huomioon. Nestepuolen aineensiirtokerroin korrelaatio 5 ei puolestaan sovellu laskentaan, sillä esimerkkitalanteessa nestesisällön laskentatapa ei sovellu aineensiirtokerroin laskentaan.

Nestepuolen aineensiirtokerroin arvoihin syntyy jopa kertaluvun ero riippuen valitusta korrelaatiosta. Yleisesti ottaen kertoimet ovat melko pieniä ($0.001\text{--}0.01 \text{ s}^{-1}$).

Kaasupuolen aineensiirtokerroin korrelaatiosta 1 saadaan vakiotulokset joka komponentille, sillä vakiona pysyvän osan jälkeen loppuosa korrelaatiosta perustuu painehäviöön, joka tässä tilanteessa on 0 kPa (ks. Taulukko 4.1).

Korrelaatioilla saatavien aineensiirtokerroin suuruudet vaihtelevat suuresti ja riippuvat käytetystä korrelaatiosta. Aromaattien hydraukseen on aikaisemmin käytetty korrelaatioita 2 (Toppinen *et al.*, 1996a), jolloin nestepuolen

aineensiirtokerroin on huomattavasti pienempi kuin kaasupuolen. Tämä tarkoittaa sitä, että aineensiirtovastus tässä reaktiossa on nestepuolella.

7.1.2 Aineensiirtokertoimien suuruuteen vaikuttavat tekijät

Laskettavien aineensiirtokertoimien suuruuteen vaikuttavat käytetyt parametrien arvot. Tässä on tutkittu, miten parametrien arvon muutokset vaikuttavat laskettavan aineensiirtokertoimen suuruuteen. Esimerkkireaktiona on käytetty tolueenin hydrausta. Käytetyssä korrelaatiossa (korrelaatiot 2 kaasu- ja nestepuolen aineensiirtokertoimille) aineensiirtokertoimeen vaikuttavat mm. reaktorin lämpötila, paine, lähtöaineiden pitoisuudet, partikkelikoko, partikkelien muotokerroin sekä fluidin virtausnopeus. Alla olevassa taulukossa on nähtävissä simuloinneissa käytettyjen parametrien arvot, sekä miten näitä on muutettu tutkittaessa parametrien vaikutusta aineensiirtokertoimeen.

Muotokerroimen arvo 1,3 vastaa tilannetta, jolloin partikkelin halkaisija on 1 mm ja pituus 4 mm. Kun muotokerroimen arvoksi muutettiin 1,0 ollaan tilanteessa, jolloin partikkelin muoto ei vaikuta aineensiirtokerroinkorrelaatioon.

Taulukko 7.2 Lähtöarvoihin tehdyt muutokset

	Alkuarvot	Muutos	
		Δ	
Lämpötila	110°C	40°C	36 %
Paine	3100 kPa	1500 kPa	48 %
Pitoisuus	H ₂ 0.001 p-%	10 kertainen	
Partikkelikoko	1 mm	2 mm	200 %
Muotokerroin	1.3	0.3	23 %
Virtausnopeus	kaasu 1000 kg/h	500 kg/h	50 %
	neste 100000 kg/h	50000 kg/h	50 %

Komponenttiparien vety-tolueeni, vety-metyylisykloheksaani ja tolueeni-metyylisykloheksaani yksittäiset aineensiirtokertoimet reaktorin syötössä sekä ulostulossa löytyvät liitteestä 1. Taulukkoihin 7.3 ja 7.4 on laskettu näiden aineensiirtokertoimien perusteella laskettu keskimääräinen aineensiirtokerroin reaktorin syötössä. Taulukoissa näkyy miten paljon kunkin parametrin muutos on vaikuttanut aineensiirtokertoimeen. Muutoksen vertailussa yhtä parametrin arvoa on muutettu kerrallaan ja uutta laskettua arvoa on verrattu alkuperäiseen arvoon. Parametrien yhteisvaikutusta ei ole otettu huomioon.

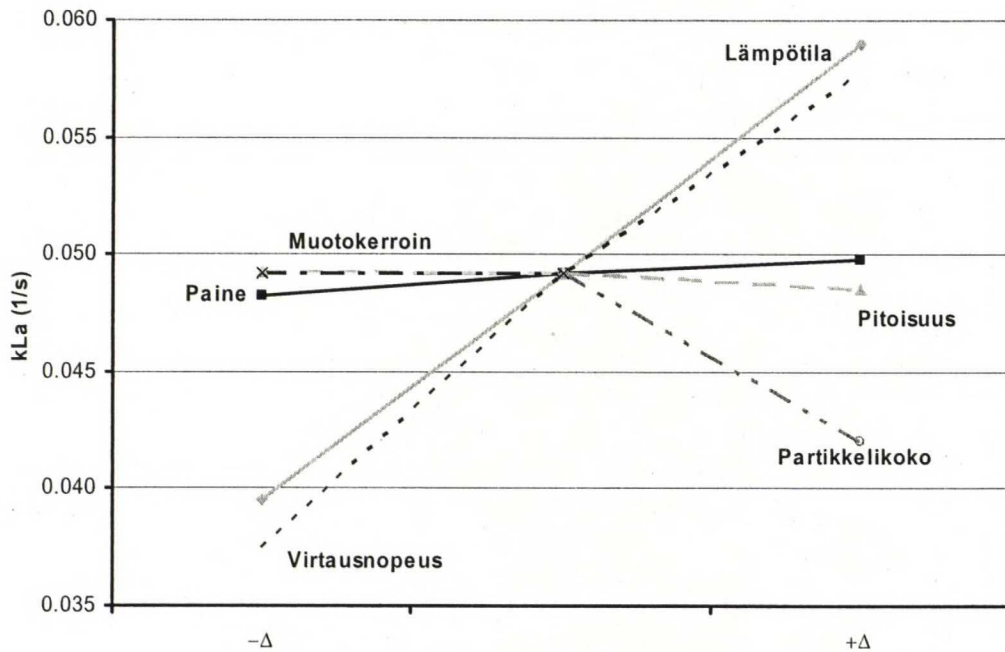
Taulukko 7.3 Parametrien vaikutus k_{La} :n suuruuteen reaktorin syötössä

	Lasketut aineensiirtokertoimet			Muutos aineensiirtokertoimissa		
	s^{-1}					
	$-\Delta$		$+\Delta$	$-\Delta$		$+\Delta$
Lämpötila	0.039	0.049	0.059	-19.7 %	0.0 %	19.8 %
Paine	0.048	0.049	0.050	-1.9 %	0.0 %	1.2 %
Pitoisuus	0.049	0.049	0.049	0.1 %	0.0 %	-1.3 %
Partikkelikoko		0.049	0.042		0.0 %	-14.5 %
Muotokerroin	0.049	0.049		0.0 %	0.0 %	
Virtausnopeus	0.037	0.049	0.058	-23.9 %	0.0 %	17.3 %

Taulukko 7.4 Parametrien vaikutus k_G :n suuruuteen reaktorin syötössä

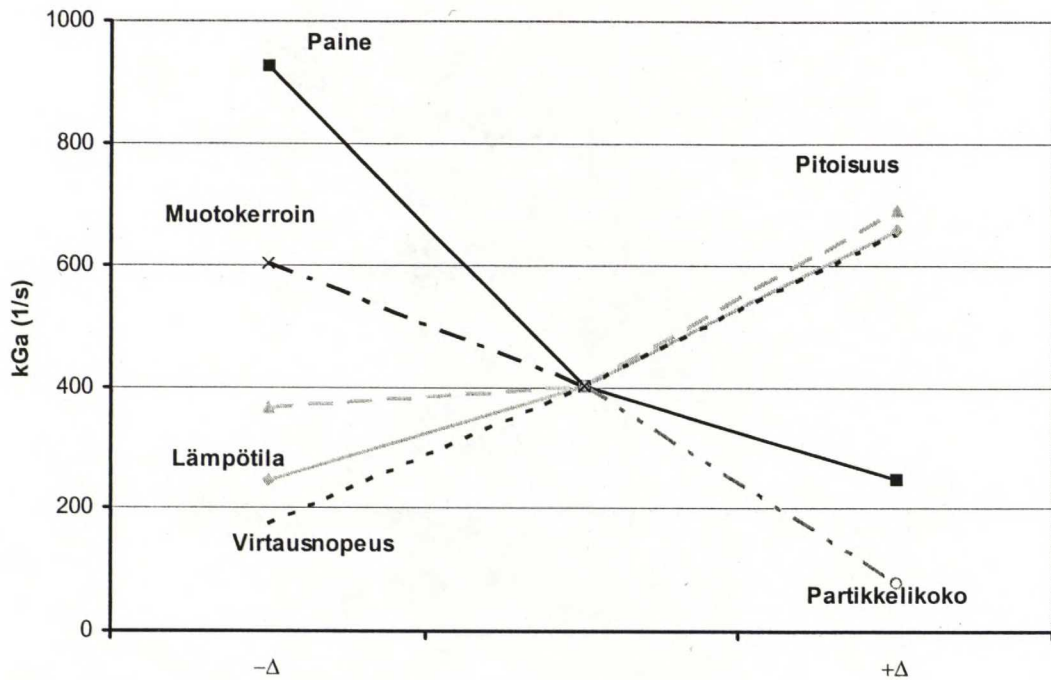
	Lasketut aineensiirtokertoimet			Muutos aineensiirtokertoimissa		
	s^{-1}					
	$-\Delta$		$+\Delta$	$-\Delta$		$+\Delta$
Lämpötila	245	401	658	-38.9 %	0.0 %	64.1 %
Paine	925	401	248	130.7 %	0.0 %	-38.2 %
Pitoisuus	366	401	693	-8.7 %	0.0 %	72.7 %
Partikkelikoko		401	80		0.0 %	-80.1 %
Muotokerroin	604	401		50.6 %	0.0 %	
Virtausnopeus	175	401	652	-56.5 %	0.0 %	62.7 %

Kuvissa 7.1 ja 7.2 on havainnollistettu kuinka paljon eri tekijät vaikuttavat aineensiirtokerroimen suuruuteen. Keskellä on alkuperäisillä arvoilla laskettu aineensiirtokerroin. Vasemmalla olevat pisteet kuvaavat aineensiirtokerroimen arvoja pienemmillä parametrien arvoilla ja oikealla olevat pisteet kuvaavat puolestaan suuremmilla parametrien arvoilla saatuja aineensiirtokerroimia.



Kuva 7.1 k_{La} herkkyysanalyysi

Nestepuolen aineensiirtokerroimeen vaikuttaa eniten reaktorin lämpötila sekä aineiden virtausnopeus.



Kuva 7.2 k_{Ga} herkkyysanalyysi

Kaasupuolen aineensiirtokertoimeen vaikuttaa suuresti reaktorin paine. Myös partikkelikoko, lämpötila, aineiden pitoisuudet ja virtausnopeudet vaikuttavat paljon aineensiirtokertoimen suuruuteen.

Tuloksista nähdään, että eri tekijät vaikuttavat eri voimakkuuksilla nestepuolen ja kaasupuolen aineensiirtokertoimiin.

7.1.3 Aineensiirtokertoimen suuruuteen vaikuttaminen

Bentseenin ja toluenin hydrauksessa reaktion nopeutta rajoittava tekijä on kaasuneste -aineensiiro. Aikaisemmassa kappaleessa (Aineensiirtokertoimien suuruuteen vaikuttavat tekijät) esiteltiin kaasu- ja nestepuolen aineensiirtokertoimiin vaikuttavia

tekijöitä. Jo olemassa olevien reaktoreiden aineensiirtokertoimiin vaikuttaminen ei ole yksinkertaista, sillä muutettavia parametreja ei ole niin montaa. Jo olemassa olevan reaktorin aineensiirtokertoimien suuruuteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi muuttamalla partikkelien pakkaustapaa tai virtauksia.

Vaikka kaasu -neste -aineensiirtorajoitteisten reaktioiden nopeuteen partikkelien sisäinen diffuusio ei vaikuta, voi partikkelin halkaisijalla olla silti merkitystä reaktionopeuden kannalta. Käytettäessä pienempiä partikkeleja nesteen virtauskanavat kapenevat sillä kaasu-neste -aineensiirtopinta-ala kasvaa. Mitä pienempiä partikkelikokoja käytetään, sitä voimakkaammin vaikuttaa myös kapillaari-ilmiö partikkelien välissä.

7.1.4 Vertailu Toppinen *et al.* (1996a) artikkeliin

Taulukkoon 7.5 on koottu uuden aineensiirtomallin laskemat aineensiirtokertoimet. Toppinen *et al.* (1996a) artikkelin mukaiset aineensiirtokertoimet tolueenin hydraukselle on kerätty Taulukkoon 7.6.

Taulukko 7.5 Aineensiirtokertoimet tolueenin hydrausreaktorin syötössä ja ulostulossa (uusi malli)

Komponentti	Aineensiirtokertoimet			
	k_{La} s^{-1}		k_{Ga} s^{-1}	
	Vety	Tolueeni	Vety	Tolueeni
<i>Syöttö</i>				
Tolueeni	0.049		408	
Metyylisykloheksaani (MCHa)	0.060	0.038	408	388
<i>Ulostulo</i>				
Tolueeni	0.072		483	
Metyylisykloheksaani (MCHa)	0.075	0.047	514	435

Taulukko 7.6 Aineensiirtokertoimet tolueenin hydrausreaktorin syötössä ja ulostulossa (Toppinen *et al.*, 1996a)

Komponentti	Aineensiirtokertoimet			
	$k_L a$		$k_G a$	
	s^{-1}		s^{-1}	
	Vety	Tolueeni	Vety	Tolueeni
<i>Syöttö</i>				
Tolueeni	0.062		180	
Metyylisykloheksaani (MCHa)	0.061	0.047	175	172
<i>Ulostulo</i>				
Tolueeni	0.079		114	
Metyylisykloheksaani (MCHa)	0.079	0.061	113	90

Uuden mallin laskemat arvot poikkeavat jonkin verran Toppinen *et al.* (1996a) artikkelissa julkaistuista aineensiirtokertoimista. Erot johtunevat simuloinnissa käytettyjen lähtötiedostojen eroista. Monet tekijät vaikuttavat voimakkaasti aineensiirtokertoimen suuruuteen eikä tähän simulointiin saatu kaikkia parametrien arvoja tarkalleen samoiksi Toppinen *et al.* (1996a) käyttämien parametrien arvojen kanssa.

7.2 Bentseenin hydraus

Uutta mallia kokeiltaessa käytettiin bentseenin hydrausta esimerkireaktionä. Reaktorissa ei huomioitu painehäviöitä. Taulukkoon 7.7 on koottu reaktorin tiedot. Tarkemmat simuloinnissa käytetyt arvot selviävät lähtötiedostosta, joka löytyy liitteestä 2.

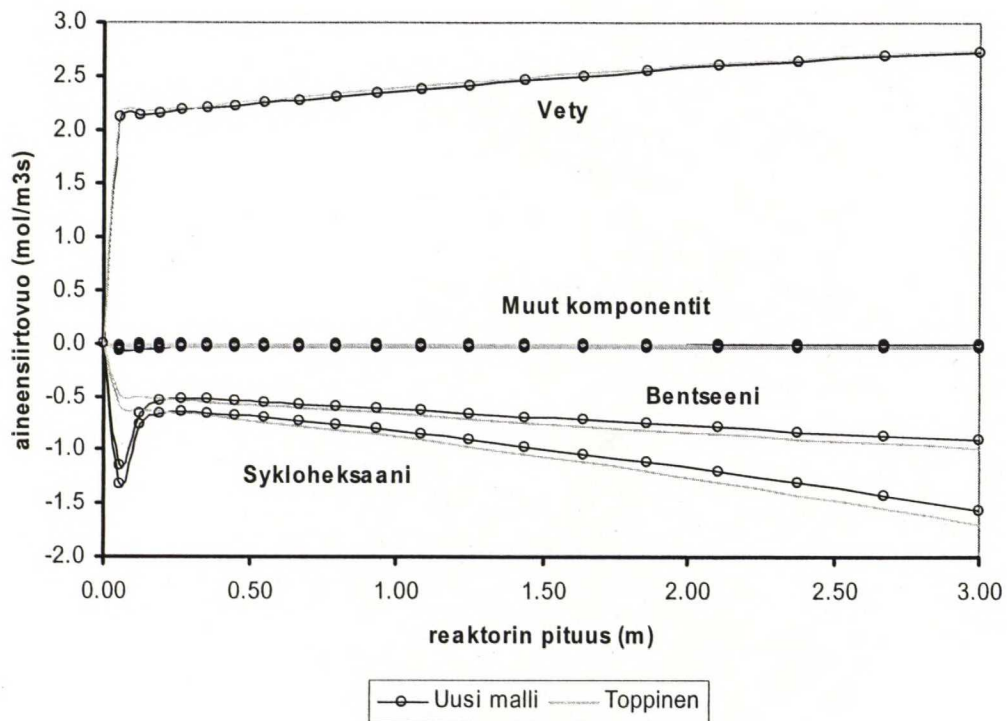
Taulukko 7.7 Bentseenin hydrausreaktorin tiedot

	Yksikkö	
Paine	1.629	MPa
Lämpötila	341.3	K
Reaktorin halkaisija	2.0	m
Reaktorin pituus	3.0	m
Kaasusyöttö	1156	kg/h
vety	89.1	p-%
isopentaani	10.9	p-%
Nestesyöttö	41000	kg/h
bentseeni	42.2	p-%
sykloheksaani	50.3	p-%
n-pentaani	0.8	p-%
syklopentani	0.8	p-%
metyylisyklopentaani	0.8	p-%
isoheksaani	0.8	p-%
n-heksaani	0.8	p-%
n-heptaani	0.8	p-%
etaani	0.8	p-%
propaani	0.8	p-%
n-butaani	0.8	p-%

Koeajojen jälkeen uudella mallilla saatuja tuloksia verrattiin Toppinen *et al.* (1996a) mallilla saatuihin tuloksiin.

7.2.1 Aineensiirtovuot

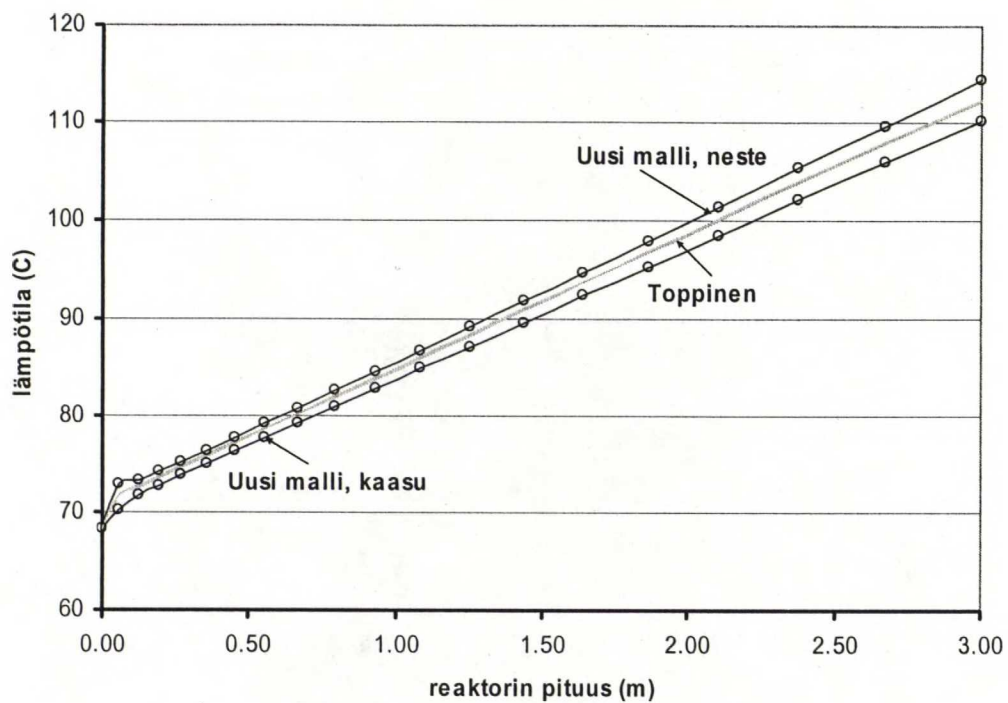
Uusi malli ennusti kaasu-neste -aineensiirtovuot hyvällä tarkkuudella verrattuna Toppinen *et al.* (1996a) malliin (Kuva 7.3). Ainoastaan reaktorin alussa uusi malli ja Toppinen *et al.* (1996a) malli eroavat merkittävästi toisistaan. Kuvaan ei ole merkitty kaikkia ohjelman laskemia pisteitä, vaan mallin laskemat arvot on kerätty aina samoista kohdista läpi koko reaktorin. Tämä koskee myös kaikkia muita myöhempiä kuvia.



Kuva 7.3 Kaasu-neste -aineensiirtovuot bentseenin hydrauksessa käytettäessä korrelaatioita 2

7.2.2 Lämpötilaprofiili

Uusi aineensiirtomalli ennusti reaktorin lämpötilaprofiilin samanlaiseksi kuin Toppinen *et al.* (1996a) mallikin (Kuva 7.4). Toppinen *et al.* (1996a) mallissa nesteen ja kaasun lämpötilat ovat yhtä suuret, kun taas uudessa mallissa nesteen lämpötila on hieman korkeampi ja kaasun hieman alhaisempi. Lämpötilaerot mallien välillä johtuvat erilaisista lämmönsiirron laskentatavoista. Alopaeuksen (2002) mallissa lämmönsiirtokalvon paksuus oletetaan samaksi kuin aineensiirron kalvon paksuus, kun taas Toppinen *et al.* (1996a) kehittämässä mallissa lämmönsiirron laskenta perustuu toisiin kaavoihin.

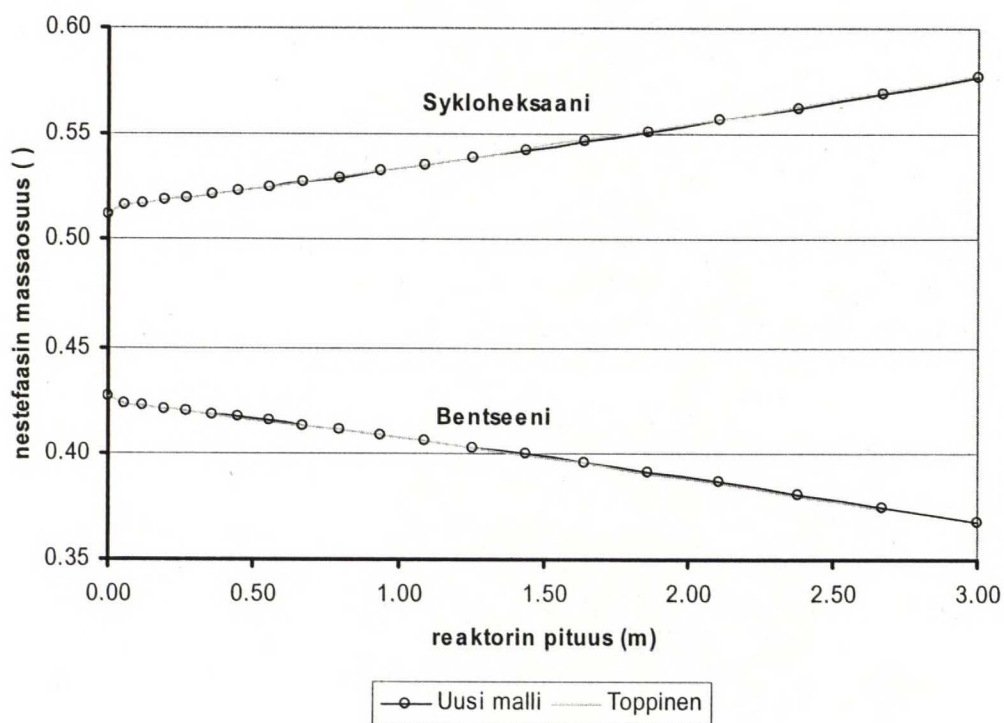


Kuva 7.4 Lämpötilaprofiili bentseenin hydrauksessa käytettäessä korrelaatioita 2

7.2.3 Kaasu- ja nestefaasin pitoisuudet

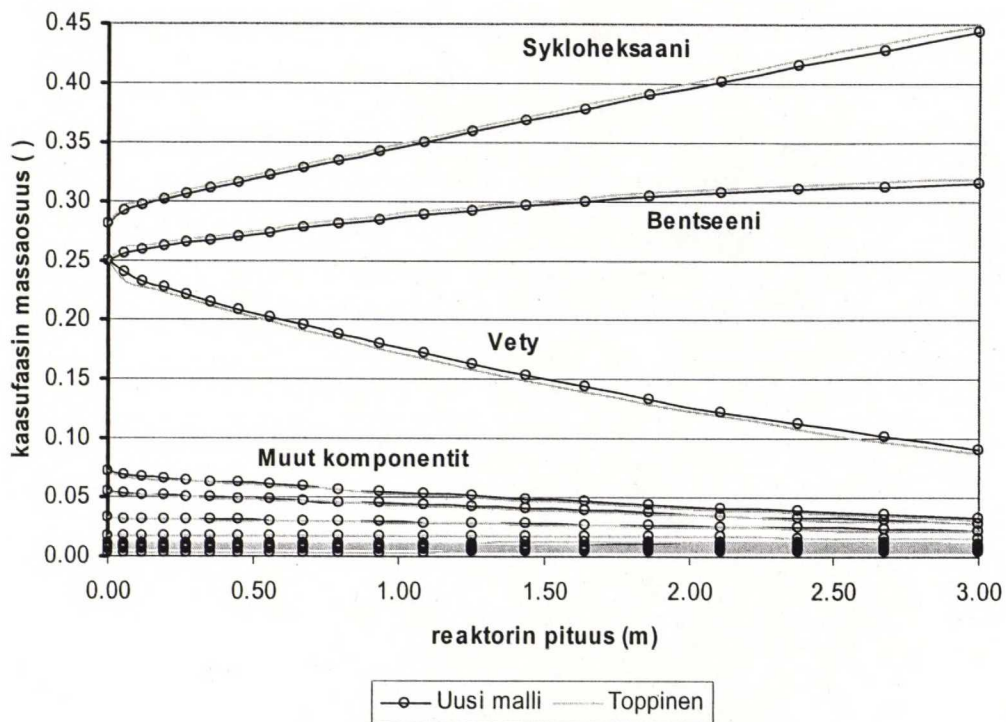
Uusi malli kuvasi kaasu- ja nestefaasien pitoisuusprofiilit samanlaisiksi kuin Toppinen *et al.* (1996a) malli (Kuva 7.5).

Nestefaasi koostuu pääasiassa sykloheksaanista ja bentseenistä. Muiden komponenttien pitoisuudet ovat lähellä nollaa, joten niitä ei ole merkitty kuvaajaan.



Kuva 7.5 Nestefaasin massaosuudet bentseenin hydrauksessa käytettäessä korrelaatioita 2

Kaasufaasin pääkomponentit ovat sykloheksaani, bentseeni ja vety, kuten kuvasta 7.6 voidaan nähdä. Muiden komponenttien pitoisuudet ovat pieniä.



Kuva 7.6 Kaasufaasin massaosuudet bentseenin hydrauksessa käytettäessä korrelaatioita 2

7.2.4 Laskenta-aika

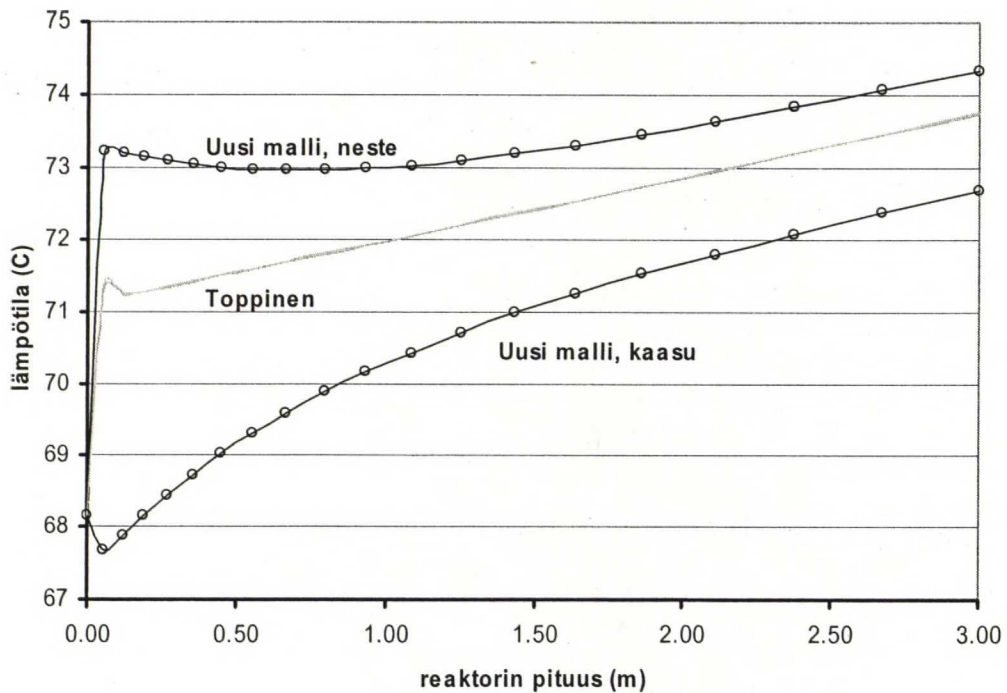
Uusi malli ei aina ole nopeampi, kuten taulukosta 7.8 voidaan nähdä. Toppinen *et al.* (1996a) suosittelivat käytettäväksi aineensiirtokerroinkorrelaatioita 2 aromaattien hydrausreaktioille. Tällöin uusi malli on kuitenkin hitaampi kuin Toppinen *et al.* (1996a) kehittämä malli.

Uuden mallin hitaus voi johtua siitä, että Toppinen *et al.*, (1996a) mallin mukaisesti kehitetty ohjelma tekee turhaa työtä aineominaisuuksien laskennassa. Integrointi voi myös edetä paljon lyhemmin integrointiaskelin, jolloin integrointiin kuluu enemmän aikaa.

Taulukko 7.8 Bentseenin hydrauksen simulointiin kulunut laskenta-aika eri aineensiirtokorrelaatioilla

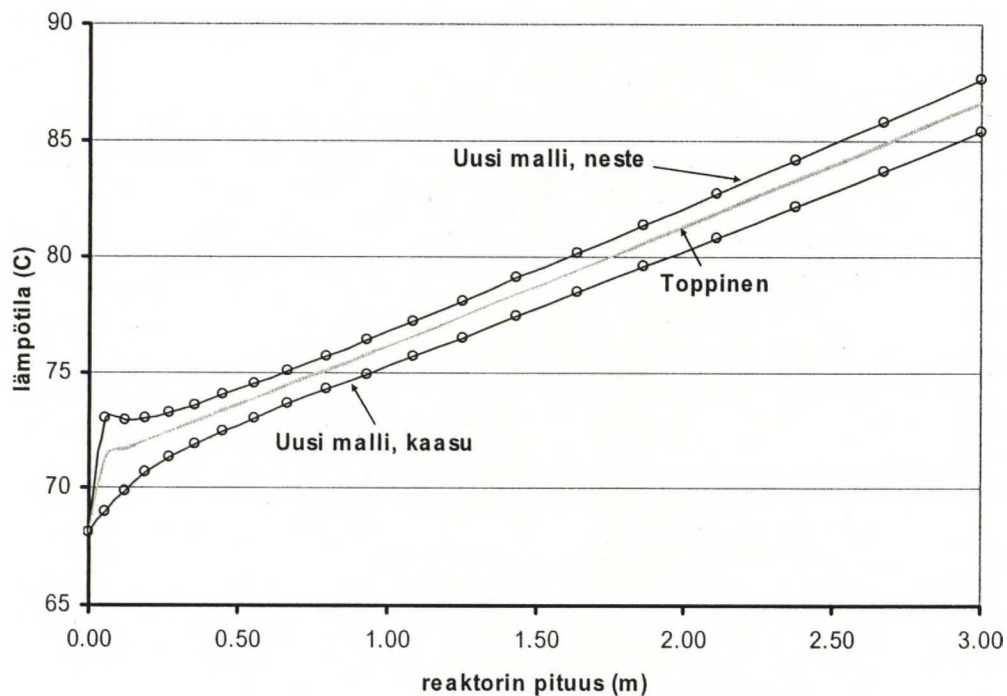
Korrelaatio		Laskenta-aika <i>cpu s</i>	
k_{La}	k_{Ga}	Uusi malli	Toppinen
1	1	300.1	464.6
2	2	528.6	418.7
4	2	189.0	744.8

Kuvista 7.7 - 7.10 voidaan nähdä, että toisilla aineensiirtokerroinkorrelaatioilla lasketut uuden mallin ennustamat lämpötilaprofiilit ja aineensiirtovuot ovat lähellä Toppinen *et al.* (1996a) mallin ennustamia tuloksia, vaikka uusi malli käyttää paljon vähemmän laskenta-aikaa mallin ratkaisemiseen näillä korrelaatiovalinnoilla.



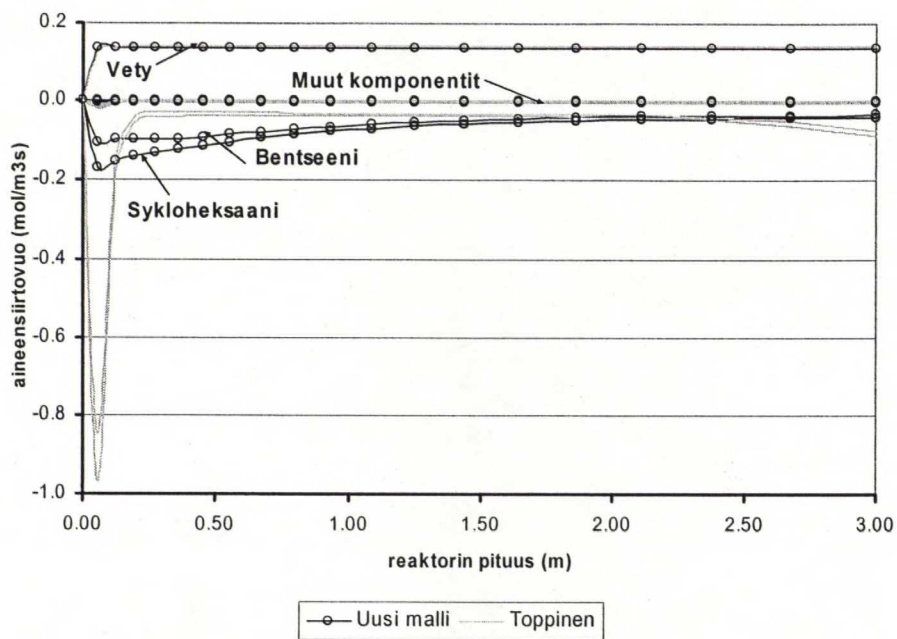
Kuva 7.7 Lämpötilaprofiili bentseenin hydrauksessa käytettäessä aineensiirtokorrelaatioita 1

Erot uuden mallin ja Toppinen *et al.* (1996a) mallin ennustamien lämpötilaprofiilien välillä johtuvat suurelta osin siitä, että malleissa lämmönsiirto lasketaan eri tavoin. Uudessa mallissa lämmönsiirtokalvon paksuus korreloidaan aineensiirtokalvon paksuuteen, joka taas lasketaan suoraan aineensiirtokertoimista (ks. yhtälö (74)).

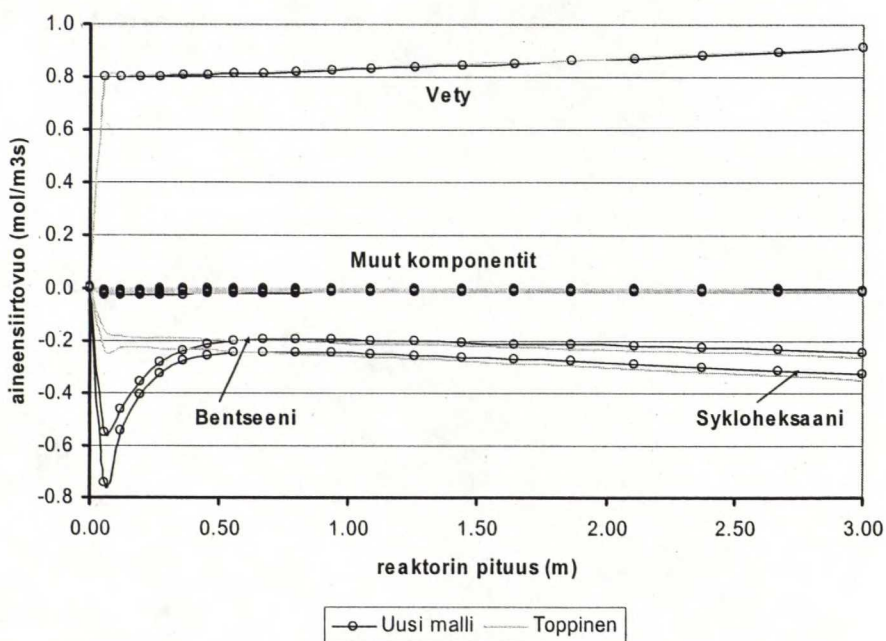


Kuva 7.8 Lämpötilaprofiili bentseenin hydrauluksessa käytettäessä aineensiirtokorrelaatioita 4

Ennustetut aineensiirtovuot on nähtävissä kuvissa 7.9 ja 7.10. Reaktorin alkupäässä molemmat mallit ennustavat piikit sykloheksaanin ja bentseenin aineensiirtovoissa. Mielenkiintoista on se, että korrelaatioyhdistelmällä k_{La} 1, k_{Ga} 1 Toppinen *et al.* (1996a) malli ennustaa suuremman piikin kuin uusi malli kun taas käytettäessä korrelaatioyhdistelmää k_{La} 4, k_{Ga} 2 tilanne on päinvastainen.



Kuva 7.9 Kaasu-neste -aineensiirtovuot bentseenin hydrauluksessa käytettäessä aineensiirtokorrelaatiota 1



Kuva 7.10 Kaasu-neste -aineensiirtovuot bentseenin hydrauluksessa käytettäessä aineensiirtokorrelaatiota 4

7.3 Tolueenin hydraus

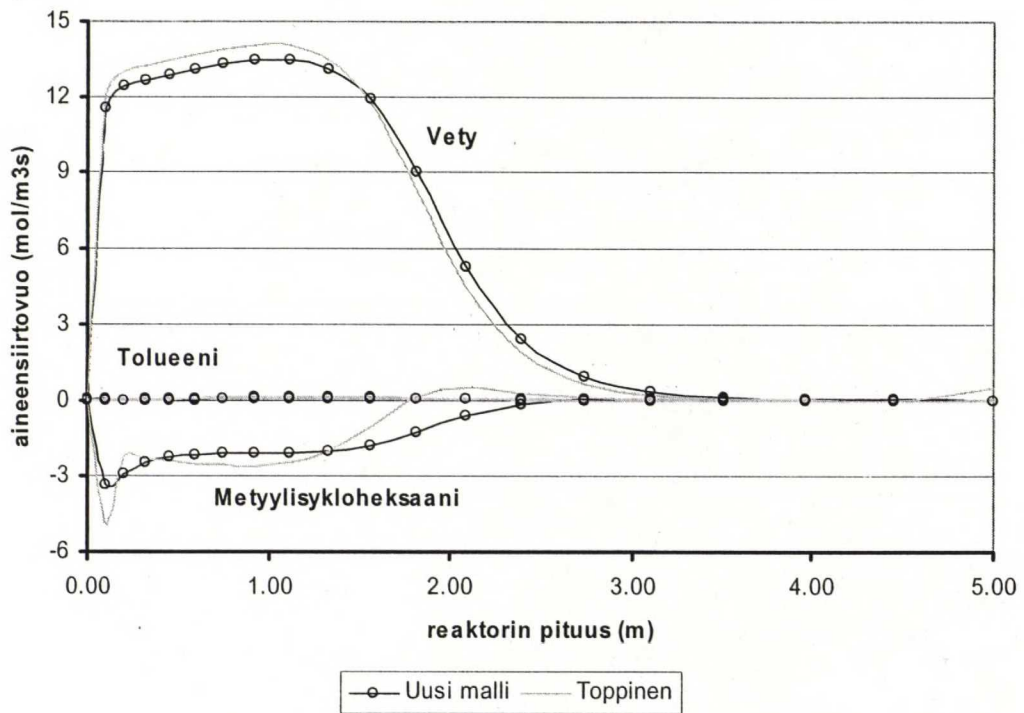
Tolueenin hydrauksen lähtötiedoston arvot poimittiin Toppinen *et al.* (1996a) artikkelista. Reaktorin tiedot on koottu taulukkoon 7.9. Reaktorissa ei huomioitu painehäviöitä. Aineensiirto laskettiin korrelaatioilla 2 (ks. Taulukko 4.1). Tarkemmat simuloinnissa käytetyt arvot selviävät lähtötiedostosta, joka löytyy liitteestä 3.

Taulukko 7.9 Tolueenin hydrausreaktorin tiedot

		Yksikkö
Paine	3.1	MPa
Lämpötila	383.15	K
Reaktorin halkaisija	1.5	m
Reaktorin pituus	5.0	m
Kaasusyöttö	1000	kg/h
vety	95.0	p-%
metaani	5.0	p-%
Nestesyöttö	100000	kg/h
vety	0.1	p-%
tolueeni	5.0	p-%
metyylisykloheksaani	94.9	p-%

7.3.1 Aineensiirtovuot

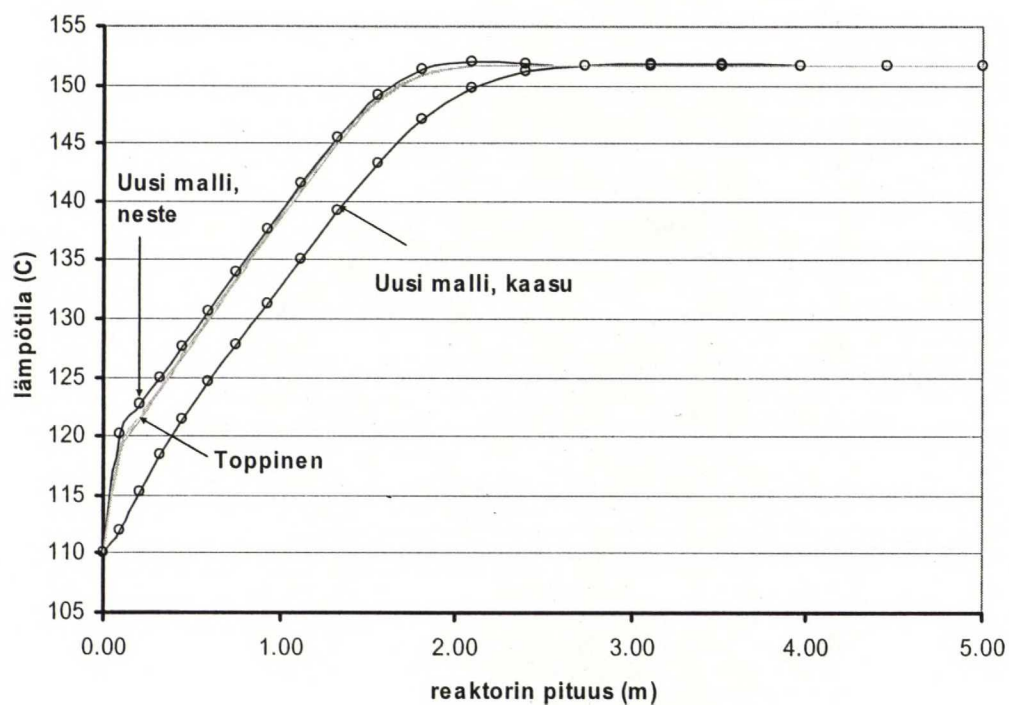
Uusi malli kuvasi kaasu-neste -aineensiirtovuot samalla tavalla kuin Toppinen *et al.* (1996a) kehittämä malli (Kuva 7.11). Reaktorin alkupäässä kuten myös metyyliisykloheksaanin aineensiirtovoiden ennustamisessa on jonkin verran eroa mallien välillä.



Kuva 7.11 Kaasu-neste -aineensiirtovuot toluenin hydrauksessa käytettäessä aineensiirtokorrelaatiota 2

7.3.2 Lämpötilaprofiili

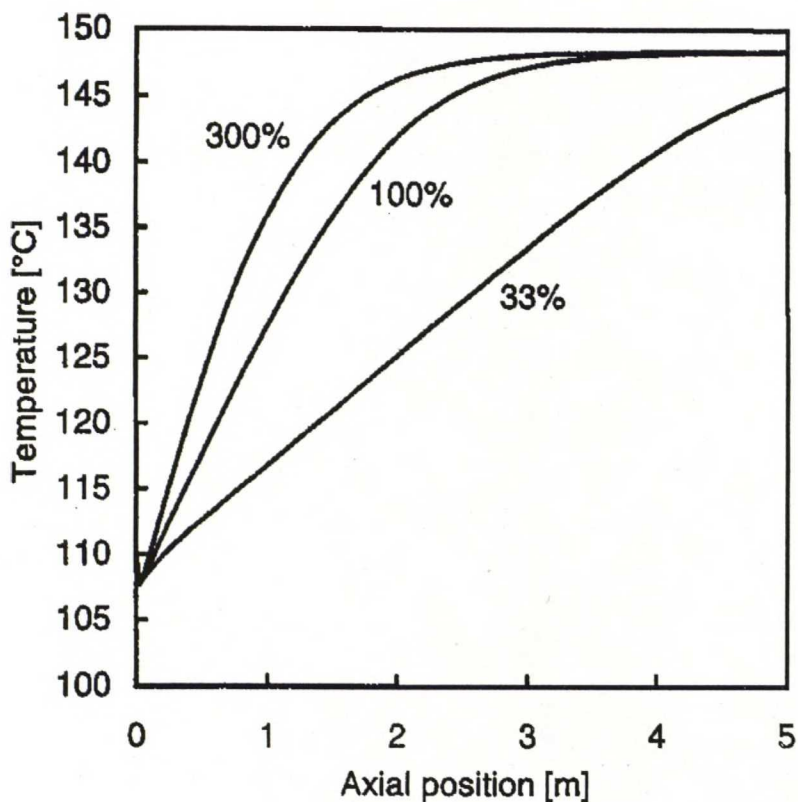
Tolueenin hydrauksen lämpötilaprofiilit ovat samanlaiset molemmilla malleilla laskettuina (Kuva 7.12). Erot kaas- ja nestefaasien lämpötiloissa johtuvat erilaisista lämmönsiirron laskentatavoista.



Kuva 7.12 Lämpötilaprofiili tolueenin hydrauksessa käytettäessä aineensiirtokorrelaatiota 2

7.3.2.1 Vertailu Toppinen *et al.* (1996a) tuloksiin

Kun uudella mallilla laskettua lämpötilaprofiilia (Kuva 7.12) verrataan Toppinen *et al.* (1996a) mallin tuottamaan lämpötilaprofiiliin (Kuva 7.13), voidaan nähdä, että uudessa mallissa lämpötila nousee hieman korkeammalle.



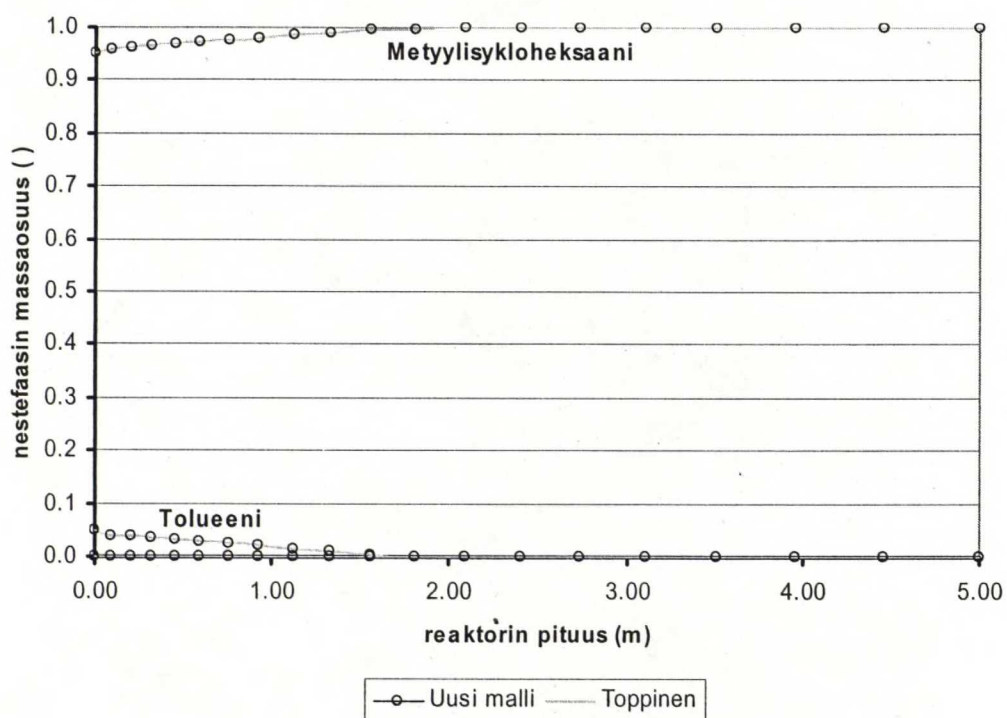
Kuva 7.13 Tolueenin hydrauksen lämpötilaprofiili (Toppinen *et al.*, 1996a)

Kuvassa 7.13 näkyvät kolme käyrää kuvaavat tolueenin hydrauksen lämpötilaprofiilia sellaisissa tilanteissa, joissa aineensiirtokertoimet on skaalattu 33, 100 ja 300 % normaaleista aineensiirtokertoimista. Tolueenin hydrauksessa reaktionopeus riippuu aineensiirtokertoimista, sillä kaasu-neste -aineensiiro rajoittaa reaktiota voimakkaasti. Suuremmilla aineensiirtokertoimen arvoilla reaktio etenee nopeammin, jolloin reaktorin lämpötila nousee jyrkemmin, mikä on havaittavissa myös uuden mallin ennustamassa lämpötilaprofiilissa, sillä uuden mallin laskemat aineensiirtokertoimet ovat suuremmat kuin Toppinen *et al.* (1996a) artikkelissa raportoidut aineensiirtokertoimet.

7.3.3 Kaasu- ja nestefaasin pitoisuudet

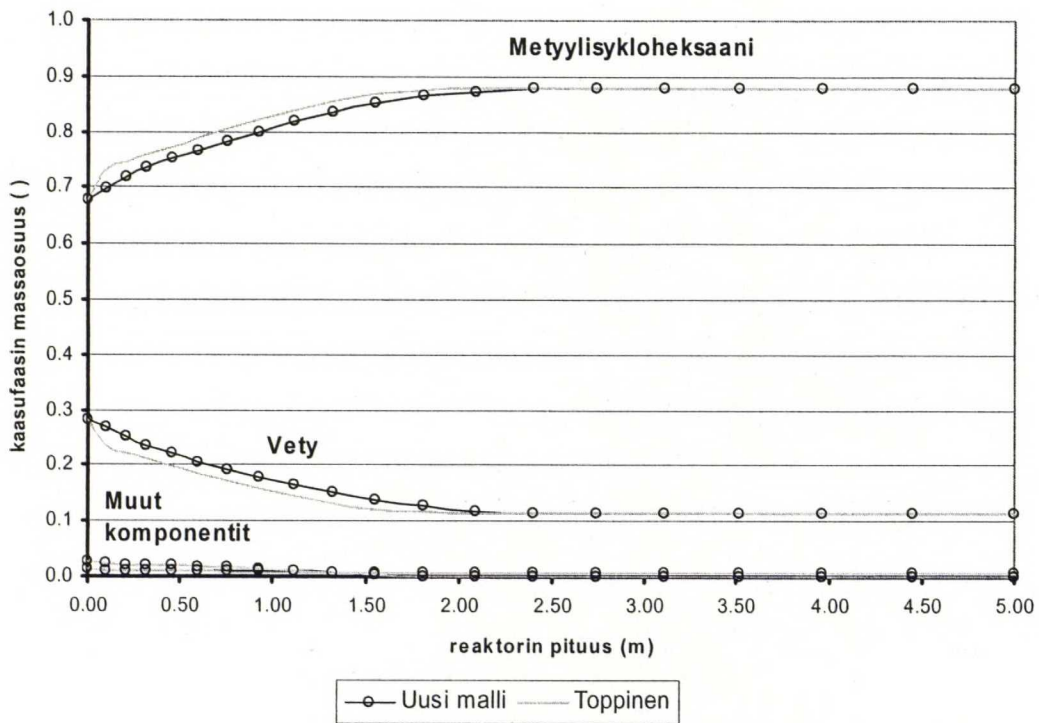
Uusi malli ennustaa toluenin hydrauksen pitoisuusprofiilit samanlaisiksi kuin Toppinen *et al.* (1996a) malli.

Nestefaasi koostuu lähes kokonaan metyyli sykloheksaanista. Lisäksi nestefaasissa on pieni määrä toluenia.



Kuva 7.14 Nestefaasin massaosuudet toluenin hydrauksessa käytettäessä aineensiirtokorrelaatiota 2

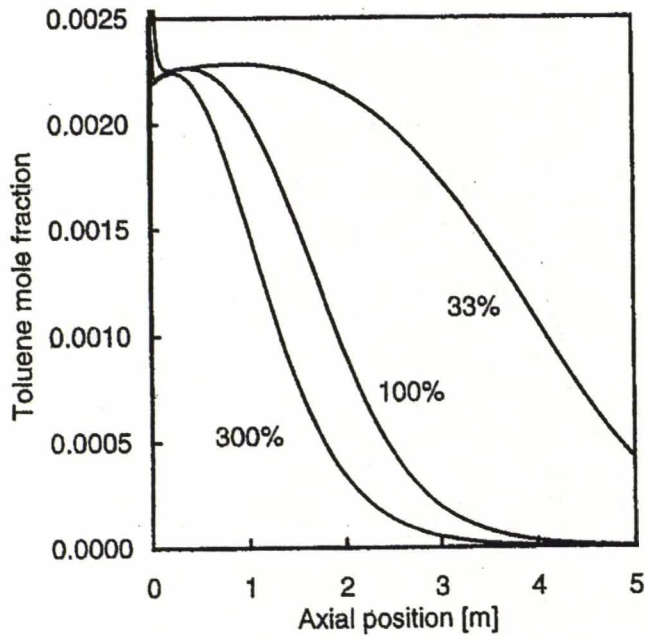
Kuvassa 7.15 on esitetty toluenin hydrauksen kaasufaasin massaosuudet. Kaasufaasin pääkomponentti on metyyli sykloheksaani, sillä reaktorin syöttö on valtaosin metyyli sykloheksaania (94 p-%). Toinen kaasufaasin pääkomponentti on vety. Toluene puolestaan pysyy nestefaasissa.



Kuva 7.15 Kaasufaasin massaosuudet toluenin hydrauluksessa käytettäessä aineensiirtokorrelaatiota 2

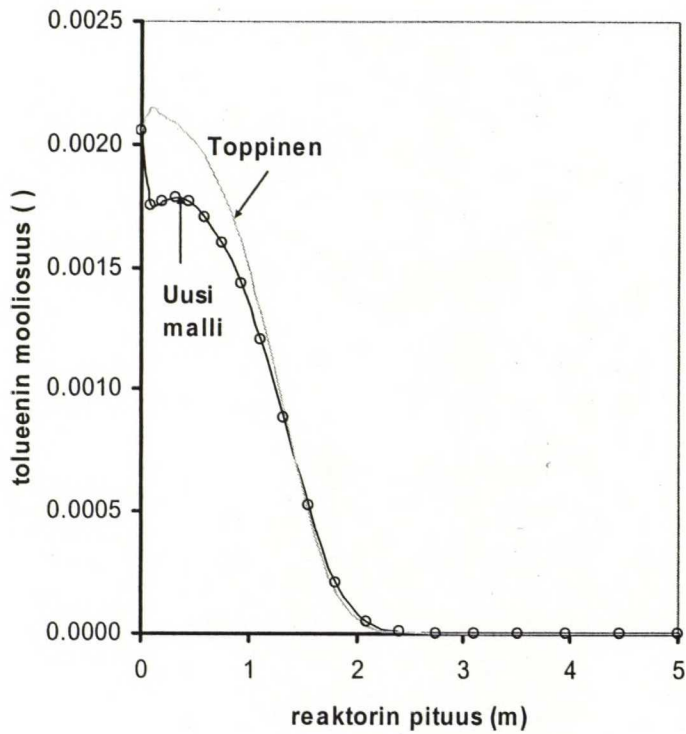
7.3.3.1 Vertailu Toppinen *et al.* (1996a) tuloksiin

Kuvassa 7.16 on Toppinen *et al.* (1996a) ennustamat toluenin mooliosuudet hydraulreaktorissa. Kuvassa olevat käyrät esittävät tilanteita, joissa aineensiirtokertoimet ovat skaalattu 33, 100 tai 300 % alkuperäisestä arvosta. Kuten Toppinenkin mainitsi, toluenin hydraul on kaasu-neste -aineensiirotarajoitteinen, jolloin reaktorin toiminta riippuu vain aineensiirtokertoimista. Tämä on havaittavissa myös kuvaajassa, sillä suurilla aineensiirtokertoimien arvoilla, reaktio tapahtuu paljon nopeammin ja samaan reaktioon riittäisi lyhyempikin reaktori.



Kuva 7.16 Toluenin mooliosuus kaasufaasissa (Toppinen *et al.*, 1996a)

Kun uudella mallilla saatua pitoisuusprofiliä (Kuva 7.17) verrataan Toppinen *et al.* (1996a) mallin laskemaan pitoisuusprofiliin (Kuva 7.16) niin huomataan, että Alopaeuksen (2002) approksimatiiviseen aineensiirtoon perustuvalla mallilla reaktorin alkuosassa toluenin pitoisuus laskee paljon jyrkemmin. Uudella mallilla laskettaessa lähes kaikki tolueni on ehtinyt jo reagoida metyyli sykloheksaaniksi reaktorin puolivälissä, kun taas Toppinen *et al.* (1996a) mallissa toluenin pitoisuus laskee hitaammin. Ero mallien välillä johtuu siitä, että uudessa mallissa kaasupuolen aineensiirtokertoimet k_{Ga} ovat paljon suuremmat verrattuna Toppinen *et al.* (1996a) raportoimiin aineensiirtokertoimiin.



Kuva 7.17 Tolueenin mooliosuus kaasufaasissa

7.3.4 Laskenta-aika

Uusi malli ja Toppinen *et al.* (1996a) malli käyttivät simulointiin yhtä paljon aikaa (Taulukko 7.10). Toppinen *et al.* (1996a) malli on keskimäärin joitain sadasosia nopeampi.

Taulukko 7.10 Tolueenin hydrauksen simulointiin kulunut laskenta-aika eri aineensiirtokorrelaatioilla

Korrelaatio		Laskenta-aika <i>cpu s</i>	
k_{La}	k_{Ga}	Uusi malli	Toppinen
2	2	7.8	7.8

8 Yhteenveto

Monifaasireaktoreille kehitettiin uusi malli, joka pohjautuu suurelta osin Toppinen *et al.* (1996a) kehittämään triklekerrosreaktorimalliin. Uudessa mallissa käytetään Alopaeuksen (2002) kehittämää approksimatiivista aineensiirron laskentaa.

Uuteen malliin liitettiin Toppinen *et al.* (1996a) mallissa käytetyt aineensiirtokerroinkorrelaatiot. Aineensiirtokerroinkorrelaatioita, joita suositellaan käytettävän aromaattien hydrausreaktioissa, tutkittiin ja niille tehtiin herkkyysanalyysi, jossa selvitettiin aineensiirtokertoimien suuruuteen vaikuttavia tekijöitä. Neste- ja kaasupuolen aineensiirtokertoimiin vaikuttavat osin eri tekijät ja eri voimakkuuksilla. Sen takia verrattaessa laskettuja aineensiirtokertoimia aikaisemmin samoilla korrelaatioilla laskettuihin arvoihin voi kertoimiin syntyvät erot johtua pienistä eroista käytettyjen parametrien arvoissa.

Uudella mallilla simuloitiin sekä bentseenin hydrausta että tolueenin hydrausta. Uusi malli antoi luotettavia tuloksia ja niitä verrattiin Toppinen *et al.* (1996a) mallin tuloksiin. Uuden mallin ja Toppinen *et al.* (1996a) mallin ennustamien reaktoriprofiilien välillä ei ollut suuria eroja. Suurimmat erot tulivat lämpötilaprofiilin laskennassa ja reaktorin alkupään ilmiöiden mallituksessa. Erot lämpötilaprofiilissa johtuvat mallien erilaisista lämmönsiirron laskentatavoista.

Tolueenin hydrauksen tuloksia verrattiin Toppinen *et al.* (1996a) julkaisemiin tuloksiin. Tällöin havaittiin sama ilmiö, kuin mitä Toppinen *et al.* (1996a) olivat havainneet: tolueenin hydraus on vahvasti kaasu-neste -aineensiirtorajoitteinen, jolloin reaktion nopeus riippuu aineensiirtokertoimien suuruudesta. Helposti hydrautuvilla komponenteilla kaasu-neste -aineensiiro määrää reaktion nopeuden.

Tällöin aineensiirron mallitus on ensiarvoisen tärkeää, sillä reaktorin toiminta riippuu erityisesti aineensiirrosta.

Uuden mallin laskenta-aika on vielä samaa luokkaa Toppinen *et al.* (1996a) mallin laskenta-ajan kanssa, vaikka approksimatiivisen aineensiirron laskennan pitäisi kuluttaa vähemmän laskenta-aikaa kuin tarkkojen Maxwell-Stefanin aineensiirtoyhtälöiden ratkaiseminen. Uuden mallin laskenta-aikaan vaikuttavia tekijöitä ei tässä työssä kuitenkaan tutkittu.

9 Jatkotutkimusehdotukset

9.1 Uuden mallin laskenta-ajan lyhentäminen

Uuden mallin laskenta-aika on vielä samaa luokkaa Toppinen *et al.* (1996a) kehittämän mallin kanssa, vaikka approksimatiivisen aineensiirron laskennan pitäisi säästää laskenta-aikaa.

Tämän takia uuden mallin ajankäyttöä kannattaa tutkia, sillä todennäköisesti malliin on vielä jäänyt turhia ohjelmakutsuja, joihin simulointiohjelmalta kuluu ylimääräistä aikaa. Lisäksi on syytä selvittää, minkälaisien tilanteiden ratkaisemiseen uudelta mallilta kuluu enemmän aikaa kuin Toppinen *et al.* (1996a) kehittämältä mallilta.

Käytettäessä bentseenin hydrausreaktion laskennassa eri aineensiirtokorrelaatioita, oli uusi malli joskus huomattavasti nopeampi. Syytä, miksi näin tapahtuu, on hyvä tutkia. Ohjelma saattaa kuluttaa tietyissä tilanteissa esimerkiksi aineominaisuuksien laskemiseen enemmän aikaa kuin olisi tarpeellista.

9.2 Haastavan monikomponenttiaineensiirron simuloiminen

Uuden mallin approksimatiivisen aineensiirron tehokkuutta tulisi tutkia tarkemmin. Ennen kuin haastavampaa reaktiota kannattaa lähteä simuloimaan, on syytä olla selvitettyinä mallin laskenta-aikaan vaikuttavat tekijät.

Monikomponenttiaineensiirron merkitys korostuu, kun reaktiossa on läsnä erilaisia ja erikokoisia molekyyliä. Suurien molekyylien diffundoituminen on paljon hitaampaa

kuin pienimolekyylisten yhdisteiden. Ajankohtainen esimerkki prosessista, jossa on läsnä erilaisia ja erikokoisia molekyylejä on biodieselin valmistus.

Tällöin voitaisiin verrata approksimatiivisen aineensiirron ratkaisun ja Maxwell-Stefanin tarkkojen yhtälöiden ratkaisun eroja tarkkuudessa ja laskenta-ajassa.

9.3 Nopeuden määräävän vaiheen määrittäminen

Reaktorimalleihin voidaan saada lisää nopeutta tutkimalla reaktioiden nopeuden määräävää vaihetta. Helposti hydrautuvilla komponenteilla reaktionopeuden määräävä vaihe on usein kaasu-neste –aineensiirto, mutta muita mahdollisuuksia ovat neste-katalyytti –aineensiirto, katalyytin sisäinen aineensiirto tai reaktiokinetiikka. Kun reaktionopeuden määräävä vaihe tiedetään, muut reaktion nopeammat vaiheet voidaan mallittaa helpommin ja yksinkertaistuksin ilman, että mallin tarkkuus kärsii. Malliin saadaan tällöin lisää nopeutta, kun reaktionopeuden määräytymisen kannalta vähempiarvoiset vaiheet voidaan mallittaa yksinkertaisemmin.

10 Kirjallisuusluettelo

Al-Dahhan, M.H., Larachi, F., Dudukoviz, M.P. ja Laurent, A., High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 3292-3314.

Alopaeus, V., Aittamaa, J. ja Nordén, H.V., Approximate high flux corrections for multicomponent mass transfer models and some explicit methods, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 4267-4271

Alopaeus, V. ja Nordén, H.V., A calculation method for multicomponent mass transfer coefficient correlations, *Computers and Chemical Engineering* **23** (1999) 1177-1182

Alopaeus, V. ja Aittamaa, J., Appropriate Simplifications in Calculation of Mass Transfer in a Multicomponent Rate-Based Distillation Tray Model, *Ind. Eng. Chem. Res* **39** (2000) 4336-4345

Alopaeus, V., On approximate calculation of multicomponent mass transfer fluxes, *Computers and Chemical Engineerins* **26** (2002) 461-466

Alopaeus, V., Monikomponenttiseosten aineensirrosta, Kemiaan laitetekniikka III luentomoniste, 2004

Aris, R., On shape factors of irregular particles – I, *Chem. Eng. Sci.* **6** (1957) 262-268

Avraam, D. ja Vasalos, I., HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks, *Catalysis Today* **79-80** (2003) 275-283.

Bhaskar, M., Valavarasu, G., Meenakshisundaram, A. ja Balaraman, K.S., Application of a three phase heterogeneous model to analyse the performance of a pilot plant trickle bed reactor, *Petroleum Science and Technology* **20(3&4)** (2002) 251-268.

Burghardt, A., Bartelmus, G., Jaroszynski, M. ja Kolodziej, A., Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow, *Chem. Eng. J.* **58** (1995) 83-99.

Cassanello, M.C., Cukierman, A.L. ja Martinez, O.M., General criteria to Analyze the role of Mass Transfer and Hydrodynamics in Trickle-Bed Reactors, *Chem. Eng. Technol.* **19** (1996) 410-419

Charpentier, J. C., Recent progress in two phase gas-liquid mass transfer in packed beds, *Chem. Eng. J.* **11** (1976) 161-181.

Devetta, L., Canu, P., Bertucco, A. ja Steiner, K., Modelling of a trickle-bed reactor for a catalytic hydrogenation in supercritical CO₂, *Chem. Eng. Sci.* **52** (1997) 4163-4169.

Dietz, A., Julcour, C., Wilhelm, A.M. ja Delmas, H., Selective hydrogenation in trickle-bed reactor: experimental and modeling including partial wetting, *Catalysis Today* **79-80** (2003) 293-305.

Geankoplis, C.J., *Transport Processes and Unit Operations*, 4. painos, Prentice-Hall, 2003 515-516.

Goto, S. ja Smith, J. M., Trickle-bed reactor performance, *AIChE J.* **21** (1975) 706-713.

Hanika J. ja Ruzicka, J., Modelling of a trickle bed reactor with strong exothermal reaction, *Catalysis Today* **24** (1995) 87-93.

Hasanen, A., *Hydrausprosessin laskenta*, Diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto, Espoo 2002, 86s.

Hsiung, T. J. ja Thodos, G., Mass-transfer factors from actual driving forces for the flow of gases through packed beds ($0.1 < Re < 100$), *Int. J. Heat Mass Transfer* (1977) **20** 331-340.

Huang, X., Wilhite, B., McGready, M.C. ja Varma, A., Phenylacetylene hydrogenation in a three-phase catalytic packed-bed reactor: experiments and model, *Chem. Eng. Sci.* **58** (2003) 3465-3471.

Iliuta, I. ja Thyron, F. C., Gas-liquid mass transfer in fixed beds with two-phase cocurrent downflow: gas/newtonian and non-newtonian liquid systems, *Chem. Eng. Tech.* **20** (1997) 538-549.

Iliuta, I., Larachi, F. ja Grandjean, B.P.A., Residence time, mass transfer and back-mixing of the liquid in trickle flow reactors containing porous particles, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999a) 4099-4109.

Iliuta, I., Larachi, F., Grandjean, B. P. A., ja Wild, G., Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors: state-of-the-art correlations, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999b) 5633-5645.

Julcour, C., Jaganathan, R., Chaudhari, R.V., Wilhelm, A.M. ja Delmas, H., Selective hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene in up- and down-flow fixed-bed reactors: experimental observations and modeling, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 557-564.

Keskinen, K.I. ja Aittamaa, J., *FLOWBAT – User's Instruction manual*, Fortum – Neste Engineering Oy, 2001.

Khadilkar, M.R., Mills, P.L. ja Dudukovic, M.P., Trickle-bed reactor models for systems with a volatile liquid phase, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 2421-2431.

Krishnamurthy, R. ja Taylor, R., Simulation of Packed Distillation and Absorption Columns, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **24** (1985) 513-524

Lakota, A. ja Levec, J., Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent downward two-phase flow, *AIChE J.* **36** (1990) 1444-1448.

Latifi, M. A., Laurent, A. ja Storck, A., Liquid-solid mass transfer in a packed bed with downward cocurrent gas-liquid flow: an organic liquid phase with high Schmidt number, *Chem. Eng. J.* **38** (1988) 47-56.

Larachi, F., Cassanello, M. ja Laurent, A., Gas-Liquid Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors at Elevated Pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 718-733.

Lonka, S., Toppinen, S., Markkanen, V. ja Aittamaa, J., New approach to reduce aromatics in refinery products, *The International Journal of Hydrocarbon Engineering* **2** (1997) 83-86.

Maugans, C.B ja Akgerman, A., Catalytic wet oxidation of phenol in a trickle bed reactor over a Pt/TiO₂ catalyst, *Water Research* **37** (2003) 319-328.

Mostoufi, N., Sotudeh-Gharebagh, R., Ahmadpour, M. ja Eyvani, J., Simulation of an Industrial Pyrolysis gasoline Hydrogenation Unit, *Chem. Eng. Technol.* **28(2)** (2005) 174-181.

Ng, K.M. ja Chu, C.F., Trickle-Bed Reactors, *Chemical Engineering Progress* **83(3)** (1987) 55-63.

Nijhuis, T.A., Dautzenberg, F.M. ja Moulijn, J.A., Modeling of monolith and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene, *Chem. Eng. Sci.* **58** (2003) 1113-1124.

Rajashekharam, M.V., Jaganathan, R. ja Chaudhari, R.V., A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2,4 dinitrotoluene: experimental verification, *Chem. Eng. Sci.* **53** (1997) 787-805.

Rantakylä, T.-K., Toppinen, S., Salmi, T. ja Aittamaa, J., Investigation the Hydrogenation of Some Substituted Alkylbenzenes in a Laboratory Scale Trickle-Bed Reactor, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **67** (1996) 265-275.

Reiss, L., P., Cocurrent gas-liquid contacting in packed columns, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **6** (1967) 486-498.

Ruether, J. A., Yang, C. S. ja Hayduk, W., Particle mass transfer during cocurrent downward gas-liquid flow in packed beds, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **19** (1980) 103-107.

Satterfield, C. N., Trickle-bed reactors, *AIChE J.* **21** (1975) 209-228.

Szukiewicz, M, Kaczmarek, K. ja Petrus, R., Modelling of fixed-bed reactor: two models of industrial reactor for selective hydrogenation of acetylene, *Chem. Eng. Sci.* **53** (1997-8?) 149-155.

Taylor, R. ja Krishna, R., *Multicomponent mass transfer*, John Wiley & Sons, New York, USA 1993.

Toppinen, S., Aittamaa, J. ja Salmi, T., Interfacial mass transfer in trickle-bed reactor modeling, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996a) 4335-4345.

Toppinen, S., Rantakylä, T.-K., Salmi, T. ja Aittamaa, J., Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and Some Monosubstituted Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996b) 1824-1833.

Toppinen, S., Rantakylä, T.-K., Salmi, T. ja Aittamaa, J., Kinetics of the Liquid Phase Hydrogenation of Di- and Trisubstituted Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996c) 4424-4433.

Toppinen, S., Rantakylä, T.-K., Salmi, T. ja Aittamaa, J., The liquid phase hydrogenation of benzene and substituted alkylbenzenes over a nickel catalyst in a semi-batch reactor, *Catalysis Today* **38** (1997a) 23-30.

Toppinen, S., Salmi, T., Rantakylä, T.-K. ja Aittamaa, J., Liquid-Phase Hydrogenation Kinetics of Aromatic Hydrocarbon Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997b) 2101-2109.

Tsamatsoulis, D. ja Papayannakos, N., Simulation of non-ideal flow in a trickle bed hydrotreater by the cross-flow model, *Chem. Eng. Sci.* **50(23)** (1995) 3685-3691

Turco, F., Hudgins, R.R., Silveston, P.L., Sicardi, S., Manna, M. ja Banchemo, M., Modelling of Trickle-Bed Reactors in foaming Regime, *Can. J. Chem. Eng.* **79** (2001) 438-443

Turek, F. ja Lange, R., Mass transfer in trickle-bed reactors at low Reynolds number, *Chem. Eng. Sci.* **36** (1981) 569-579.

Valerius, G., Zhu, X. ja Hofmann, H., Modelling of a trickle-bed reactor I. Extended definitions and new approximations, *Chemical Engineering and Processing* **35** (1996) 1-9

Yaici, W., Laurent, A., Midoux, N. ja Charpentier, J. C., Determination of gas-side mass transfer coefficients in trickle-bed reactors in the presence of an aqueous or an organic liquid phase, *Int. Chem. Eng.* **28** (1988) 299-305.

Läpikäyty materiaali:

SciFinder Scholar, ScienceDirect (www.sciencedirect.com)

Hakusanat trickle-bed mass transfer model

Herkkyysanalyysin aineensiirtokertoimet

Lämpötila

SYÖTTÖ	k_{La} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	0.039389	0.049088	0.058813
vety - metyyliisokloheksaani	0.048558	0.060433	0.072309
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.03054	0.038098	0.045686
keskiarvo	0.039496	0.049206	0.058936

ULOSTULO	k_{La} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	0.050442	0.059348	0.0736
vety - metyyliisokloheksaani	0.063758	0.074933	0.092863
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.039785	0.046847	0.058125
keskiarvo	0.051328	0.060376	0.074863

Paine

SYÖTTÖ	k_{La} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	0.048123	0.049088	0.049734
vety - metyyliisokloheksaani	0.059482	0.060433	0.060987
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.037221	0.038098	0.038726
keskiarvo	0.048276	0.049206	0.049816

ULOSTULO	k_{La} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	0.056739	0.059348	0.060721
vety - metyyliisokloheksaani	0.072067	0.074933	0.076235
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.044604	0.046847	0.048117
keskiarvo	0.057804	0.060376	0.061691

Pitoisuus

SYÖTTÖ	k_{La} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	0.049159	0.049088	0.048458
vety - metyyliisokloheksaani	0.06052	0.060433	0.05965
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.038153	0.038098	0.037606
keskiarvo	0.049277	0.049206	0.048571

ULOSTULO	k_{La} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	0.059742	0.059348	0.05637
vety - metyyliisokloheksaani	0.075428	0.074933	0.071186
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.047158	0.046847	0.044493
keskiarvo	0.060776	0.060376	0.05735

Lämpötila

SYÖTTÖ	k_{Ga} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	248.6865	407.4736	668.5475
vety - metyyliisokloheksaani	243.8073	408.1172	703.5045
tolueeni - metyyliisokloheksaani	242.0516	387.5937	602.8844
keskiarvo	244.8485	401.0615	658.3121

ULOSTULO	k_{Ga} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	312.9505	482.9937	779.862
vety - metyyliisokloheksaani	316.4288	514.4385	910.3309
tolueeni - metyyliisokloheksaani	295.9652	435.1572	645.2443
keskiarvo	308.4481	477.5298	778.4791

Paine

SYÖTTÖ	k_{Ga} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	940.0624	407.4736	251.7001
vety - metyyliisokloheksaani	965.4754	408.1172	249.9133
tolueeni - metyyliisokloheksaani	870.4572	387.5937	241.6815
keskiarvo	925.3316	401.0615	247.7649

ULOSTULO	k_{Ga} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	1137.422	482.9937	286.177
vety - metyyliisokloheksaani	1289.514	514.4385	297.2075
tolueeni - metyyliisokloheksaani	966.8037	435.1572	264.0073
keskiarvo	1131.247	477.5298	282.464

Pitoisuus

SYÖTTÖ	k_{Ga} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	371.9665	407.4736	703.6662
vety - metyyliisokloheksaani	372.5584	408.1172	704.7363
tolueeni - metyyliisokloheksaani	353.7394	387.5937	670.0326
keskiarvo	366.0881	401.0615	692.8117

ULOSTULO	k_{Ga} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	422.337	482.9937	936.5205
vety - metyyliisokloheksaani	450.4646	514.4385	0.049734
tolueeni - metyyliisokloheksaani	379.8539	435.1572	0.060987
keskiarvo	417.5518	477.5298	0.038726

Partikkelikoko

SYÖTTÖ	k_{La} s^{-1}	
	-Δ	+Δ
vety - tolueeni	0.049088	0.041949
vety - metyyliisokloheksaani	0.060433	0.051644
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.038098	0.032557
keskiarvo	0.049206	0.04205

ULOSTULO	k_{La} s^{-1}	
	-Δ	+Δ
vety - tolueeni	0.059348	0.050949
vety - metyyliisokloheksaani	0.074933	0.064328
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.046847	0.040217
keskiarvo	0.060376	0.051832

Muotokerroin

SYÖTTÖ	k_{La} s^{-1}	
	-Δ	+Δ
vety - tolueeni	0.049088	0.049088
vety - metyyliisokloheksaani	0.060433	0.060433
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.038098	0.038098
keskiarvo	0.049206	0.049206

ULOSTULO	k_{La} s^{-1}	
	-Δ	+Δ
vety - tolueeni	0.059349	0.059348
vety - metyyliisokloheksaani	0.074934	0.074933
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.046848	0.046847
keskiarvo	0.060377	0.060376

Virtausnopeus

SYÖTTÖ	k_{La} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	0.037361	0.049088	0.057588
vety - metyyliisokloheksaani	0.045995	0.060433	0.070897
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.028996	0.038098	0.044695
keskiarvo	0.037451	0.049206	0.057726

ULOSTULO	k_{La} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	0.04517	0.059348	0.069618
vety - metyyliisokloheksaani	0.057032	0.074933	0.0879
tolueeni - metyyliisokloheksaani	0.035656	0.046847	0.054952
keskiarvo	0.045953	0.060376	0.070823

Partikkelikoko

SYÖTTÖ	k_{Ga} s^{-1}	
	-Δ	+Δ
vety - tolueeni	407.4736	81.04593
vety - metyyliisokloheksaani	408.1172	81.17394
tolueeni - metyyliisokloheksaani	387.5937	77.09185
keskiarvo	401.0615	79.77057

ULOSTULO	k_{Ga} s^{-1}	
	-Δ	+Δ
vety - tolueeni	482.9937	96.06678
vety - metyyliisokloheksaani	514.4385	102.3211
tolueeni - metyyliisokloheksaani	435.1572	86.55216
keskiarvo	477.5298	94.98002

Muotokerroin

SYÖTTÖ	k_{Ga} s^{-1}	
	-Δ	+Δ
vety - tolueeni	613.5516	407.4736
vety - metyyliisokloheksaani	614.5207	408.1172
tolueeni - metyyliisokloheksaani	583.6176	387.5937
keskiarvo	603.8966	401.0615

ULOSTULO	k_{Ga} s^{-1}	
	-Δ	+Δ
vety - tolueeni	727.2121	482.9937
vety - metyyliisokloheksaani	774.5444	514.4385
tolueeni - metyyliisokloheksaani	655.1973	435.1572
keskiarvo	718.9846	477.5298

Virtausnopeus

SYÖTTÖ	k_{Ga} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	177.3632	407.4736	662.8404
vety - metyyliisokloheksaani	177.6433	408.1172	663.8873
tolueeni - metyyliisokloheksaani	168.71	387.5937	630.5016
keskiarvo	174.5722	401.0615	652.4098

ULOSTULO	k_{Ga} s^{-1}		
	-Δ		+Δ
vety - tolueeni	210.2238	482.9937	786.032
vety - metyyliisokloheksaani	223.9077	514.4385	837.2666
tolueeni - metyyliisokloheksaani	189.4048	435.1572	708.1341
keskiarvo	207.8454	477.5298	777.1442

Bentseenin hydrauksen lähtötiedosto

&TITLE

USER='SXL', PROJEC='GBC54', PROBLE='BENTSEENIN HYDRAUS '
&END

C 4.3.98 SXL

C kevytbensiinin hydrausyksikon simulointi
C user = käyttaja
C projec = projektin tunnus
C proble = ongelma

&UNITS

MODELS='IFLASH', 'TRICKL',
MAXITE = 1
CPUMAX=10000
&END

&THERMO

NCOMP=20, 254, 265, 233, 232, 214, 266, 292, 291, 343, 105, 138, 188
KTYPE='SRK'
MLVISC=1
MTHENT=1
DFILE='NOT AVAILABLE'
IPR=0
&END

C ncomp = komponentit:

C 20 = vety, 254 = bentseeni, 265 = sykloheksaani
C 233 = isopentaani, 232 = n-pentaani, 214 = syklopentaani
C 266 = metyylisyklopentaani, 292 = isoheksaani
C 291 = n-heksaani, 343 = n-heptaani
C 105 = etaani, 138 = propaani, 188 = n-butaani
C ktype maaraa menetelman (srk), jolla prosessin aktiivisuuskertoimet
C ja fugasiteettitekijät lasketaan
C mlvisc maaraa menetelman, jolla viskositeetit lasketaan
C mthent maaraa menetelman, jolla entalpiat lasketaan
C ipr = 0 <=> tulostiedostoon tulee mahd. vahan termodynaamisia arvoja

&CRDATA

DMOM(8) = 0.0
&END

&FLOWS

FNAMES='VETY1', 'S1',

```
FLOW1=0.280, 0, 0, 0.0343,  
FLOW2=0, 0.0503, 0.06, 0, 1.D-3, 1.D-3, 1.D-3, 1.D-3, 1.D-3, 1.D-3, 1.D-3, 1.D-3, 1.D-3  
FLOWTO(1)=1156  
FLOWTO(2)=41000  
FLOWDI=2*'kg/h'  
TEMP=311, 341.3,  
PRES=1.629, 0.2,  
IPR=0  
&END
```

```
C syottovirrat:  
C vety1 = flow1, s1 = flow2 ja vesi1 = flow3  
C flow1, flow2 = virtojen koostumukset (massaos.)  
C flowto = virtausmaarat (huom yksikko! kg/s)  
C flowDi = syottovirrat ilmoitettu massavirtoina (ei mooli- tms.)  
C temp = virtojen lampotilat (K)  
C pres = virtojen paineet (MPa)
```

```
&IFLASH  
UNNAME='YHD'  
FEEDS='VETY1', 'S1',  
PRODUC='KAASU', 'LIUOS'  
PRES=1.629  
TEMP=341.3  
XINIT=0.03 12*0.1  
YINIT=0.8 12*0.05  
IPR=0  
&END
```

```
C syotto- ja kiertovirtojen yhdistaminen  
C pres = paine (MPa) (=reaktorin ylaosan paine)  
C temp = lampotila (K) (=reaktorin ylaosan lampotila)  
TUNITS=3600
```

```
&TRICKL  
UNNAME='REAKTORI'  
REATYP=503  
FEEDS='LIUOS', 'KAASU'  
PRODUC='TUOTE A', 'TUOTE B'  
LR= 3.0  
DR=2  
RHOB=830  
CATDIA=0.001  
SHAPE=1.3  
MTHKLA=2  
MTHKGA=2  
KGA=14*1.D5  
ALFAL=1.0D3  
ALFAG=1.0D3
```

ALFAS=0.5D2
ALFAW=0
POINTS=20
MTHPRO=1
PROFAC=1.1
IPR=0
MTHMTR = 2 ! 0 alkuperäinen, 1 yksinkertaistettu, 2 uusi malli
MTHAKV = 202 ! Kaasun ja nesteen aineensiirtokerroinkorrelaationumerot
MTHAKL = 102 ! uudelle mallille
&END

C reaktorin tiedot
C lr = reaktorin pituus (m)
C dr = reaktorin halkaisija (m)
C rhob = katalyytin tiheys (kg/m³)
C catdia = katalyyttipartikkelin halkaisija (m)
C shape = katalyyttipartikkelin muotokerroin
C (halk 1mm, pit 4mm)
C mthkla = nestefilmin aineensiirtokerrointen laskentamenetelmä
C kga = kaasufilmin aineensiirtokerroimet
C alfal = nestefilmin lammonsiirtokerroin (kW/m³s)
C alfas = nestefilmin lammonsiirtokerroin katalyytin pinnalla (kW/m³s)
C alfag = kaasufilmin lammonsiirtokerroin (kW/m³s)
C alfaw = reaktorin seinämän lammonsiirtokerroin (kW/m³s)
C points = laskentapisteiden lukumaara reaktoriprofilissa
C mthpro =1 <=> laskenta logaritmisin vaein (painottuu
C reaktorin ylaosaan)

Tolueenin hydrauksen lähtötiedosto

&TITLE

USER='SXL', PROJEC='GBC54', PROBLE='TOLUEENIN HYDRAUS '
&END

C 4.3.98 SXL

C kevytbensiinin hydrausyksikon simulointi
C user = käyttaja
C projec = projektin tunnus
C proble = ongelma

&UNITS

MODELS= 'IFLASH', 'TRICKL', !
MAXITE = 1
CPUMAX=10000
&END

C models = prosessin yksikkooperaatiot (ks. lohkoakaavio)
C maxite = iterointikierrosten maksimimaara
C cpumax = laskentaan käytettävän koneajan maksimi

&THERMO

NCOMP=20, 66, 311, 340
KTYPE='SRK'
MLVISC=1
MTHENT=1
DFILE='NOT AVAILABLE'
IPR=0
&END

C ncomp = komponentit:
C 20 = vety, 66 = metaani, 311 = tolueeni, 340 = metyyli sykloheksaani
C ktype maaraa menetelman (srk), jolla prosessin aktiivisuuskertoimet
C ja fugasiteettitekijat lasketaan
C mlvisc maaraa menetelman, jolla viskositeetit lasketaan
C mthent maaraa menetelman, jolla entalpiat lasketaan
C ipr = 0 <=> tulostiedostoon tulee mahd. vahan termodynaamisia arvoja

&FLOWS

FNAMES='VETY1', 'S1',
FLOW1=0.95, 0.05, 0, 0,
FLOW2=0.001, 0, 0.05, 0.949,
FLOWTO(1)=1000

FLOWTO(2)=100000
FLOWDI=2*kg/h'
TEMP=383.15, 383.15,
PRES=3.0, 3.0,
IPR=0
&END

C syottovirrat:

C vety1 = flow1, s1 = flow2 ja vesil = flow3

C flow1, flow2 = virtojen koostumukset (massaos.)

C flowto = virtausmaarat (huom yksikko! kg/s)

C flowdi = syottovirrat ilmoitettu massavirtoina (ei mooli- tms.)

C temp = virtojen lampotilat (K)

C pres = virtojen paineet (MPa)

&IFLASH

UNNAME='YHD'

FEEDS='VETY1', 'S1',

PRODUC='KAASU', 'LIUOS'

PRES=3.1

TEMP=383.15,

XINIT=0.03 12*0.1

YINIT=0.8 12*0.05

IPR=0

&END

C syotto- ja kiertovirtojen yhdistaminen

C pres = paine (MPa) (=reaktorin ylaosan paine)

C temp = lampotila (K) (=reaktorin ylaosan lampotila)

TUNITS=3600

&TRICKL

UNNAME='REAKTORI'

REATYP=503,

FEEDS= 'LIUOS', 'KAASU'

PRODUC='TUOTEA', 'TUOTEB'

LR= 5.0

DR=1.5

RHOB=830

CATDIA=0.001

SHAPE=1.3

MTHKLA=2

MTHKGA=2

KGA=14*1.D5

ALFAL=1.0D3

ALFAG=1.0D3

ALFAS=0.5D2

ALFAW=0

POINTS=20

MTHPRO=1
PROFAC=1.1
IPR=0
MTHMTR = 2 ! 0 alkuperäinen, 1 yksinkertaistettu, 2 uusi malli
MTHAKV = 202 ! Kaasun ja nesteen aineensiirtokerroinkorrelaationumerot
MTHAKL = 102 ! uudelle mallille
REGIME = 1 ! High interaction regime
&END

C reaktorin tiedot

C lr = reaktorin pituus (m)

C dr = reaktorin halkaisija (m)

C rhob = katalyytin tiheys (kg/m³)

C catdia = katalyyttipartikkelin halkaisija (m)

C shape = katalyyttipartikkelin muotokerroin

C (halk 1mm, pit 4mm)

C mthkla = nestefilmin aineensiirtokerrointen laskentamenetelmä

C kga = kaasufilmin aineensiirtokerroimet

C alfal = nestefilmin lammonsiirtokerroin (kW/m³s)

C alfag = kaasufilmin lammonsiirtokerroin katalyytin pinnalla (kW/m³s)

C alfaw = kaasufilmin lammonsiirtokerroin (kW/m³s)

C alfaw = reaktorin seinämän lammonsiirtokerroin (kW/m³s)

C points = laskentapisteen lukumaara reaktoriprofilissa

C mthpro =1 <=> laskenta logaritmisin vlein (painottuu

C reaktorin ylaasaan)

TKK Kem. kirjasto
Kamistatie 1, 02150 ESPOO
p. 434 2515