



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

BENCHMARK-REAKTORIN SIMULOINTI

Milla Lievetmursu

PROSESSITEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2022

TIIVISTELMÄ

BENCHMARK-REAKTORIN SIMULOINTI

Milla Lievetmursu

Oulun yliopisto, Prosessiteknikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2022, 26 s. + 1 liite

Työn ohjaaja yliopistolla: Dos. Sorsa A.

Tämä työ käsittelee jatkuvatoimista Benchmark-sekoitusreaktoria, ja sen tavoitteena on rakentaa reaktorista simulaattori. Työn kirjallisessa osuudessa tutustutaan tasemallinnukseen ja reaktorityyppeihin. Työn kokeellisessa osuudessa rakennetaan tutkittavan prosessin dynaaminen simulaattori ja simuloidaan jatkuvatoimista Benchmark-sekoitusreaktoria. Simulaattori toteutettiin Simulink[®]-ympäristössä. Sen avulla voidaan simuloida ja tutkia reaktorin sekä reaktorissa tapahtuvan reaktion käyttäytymistä. Työssä simulaattorilla suoritettiin herkkyysanalyysi, jonka avulla saatiin selvitettyä vuorovaikutuksia yksittäisten tulo- ja lähtömuuttujien välille.

Yleisesti työn Simulink[®]-mallia voidaan hyödyntää Benchmark-reaktorin tutkimiseen ja herkkyysanalyysin tuloksia voidaan käyttää hyödyksi esimerkiksi saannon optimointia ajatellen. Prosessin sekä simulaattorin esittely toimivat esimerkkinä simulaattorin rakentamisesta kemialliseen prosessiin.

Asiasanat: Simulink, tasemallinnus, simulointi, CSTR

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 Johdanto.....	4
2 Reaktorin mallinnus.....	5
2.1 Taseyhtälöt.....	5
2.1.1 Kokonaismassatase.....	5
2.1.2 Komponenttitase.....	6
2.1.3 Energiatase.....	7
2.2 Mallin aikakäyttäytyminen.....	9
2.3 Mallin ratkaiseminen.....	9
2.4 Reaktorityypit.....	10
2.4.1 Panosreaktori.....	10
2.4.2 Jatkuvatoinen sekoitusreaktori.....	10
2.4.3 Tulppavirtausreaktori.....	10
2.4.4 Puolipanosreaktori.....	11
3 Prosessin ja mallin esittely.....	12
3.1 Benchmark-reaktori.....	12
3.2 Malliyhtälöt.....	13
3.3 Mallin parametrit.....	14
4 Materiaalit ja menetelmät.....	15
4.1 Simulaattorin esittely.....	15
4.2 Simulaattorin rakentaminen.....	16
5 Simulointituloksia.....	20
6 Herkkyysanalyysi ja tulosten arviointi.....	23
6.1 Herkkyysanalyysi.....	23
6.2 Tulosten arviointi.....	23
7 Johtopäätökset.....	25
8 Yhteenvedo.....	26
9 LÄHDELUETTELO.....	27

LIITE:

Liite 1. Kuva simulaattorista.

MERKINNÄT JA LYHENTEET

A_H	lämmönsiirtopinta-ala
A_R	jäähdytysvaipan pinta-ala
c_i	komponentin i konsentraatio
C_p	ominaislämpökapasiteetti
E_a	aktivoitumisenergia
f	tilavuusvirtaus
H	entalpia
h	korkeus
K_w	jäähdytysvaipan lämmönsiirtokerroin
k	reaktionopeusvakio
k_i^0	taajuustekijä
m	massa
Q	lämmönjohtumistermi
\dot{m}_{feed}	virtaustermi
R	yleinen kaasuvakio
T	lämpötila
t	aika
U	kokonaislämmönsiirtokerroin
V	tilavuus
λ	reaktiolämpö
ρ	tiheys

1 JOHDANTO

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan Benchmark-reaktorin mallinnusta ja simulointia Simulink[®]-ohjelmistoa käyttäen. Benchmark-reaktorin mallina on jatkuvatoiminen sekoitusreaktori, jossa tapahtuu kaksi kemiallista reaktiota nestefaasissa. Tämän tyyppisiä reaktioita tavataan useissa kemiallisissa prosesseissa, kuten syklopentenolin valmistuksessa (Diehl, 2001), metanolin valmistuksessa nestefaasissa (Nieminen et al., 2019) ja rypsiöljyn transesteröinnissä biodieselin valmistusta varten (Chong et al., 2013).

Prosessimallinnus ja simulointi ovat kustannustehokkaita välineitä erilaisten prosessien tutkimiseen, säätöön ja optimointiin. Työn tavoitteena on simuloida Benchmark-reaktoria valmiiksi tunnettujen parametrien pohjalta. Työn kirjallisuusosuudessa esitellään mallinnuksen teoriaa, yleisimmät reaktorityypit sekä esitellään prosessimalli syklopentenolin valmistukselle. Työn kokeellisessa osuudessa rakennetaan simulaattori Simulink[®]-ohjelmalla ja tutkitaan simuloitun prosessin stabiilisuutta herkkyysanalyysillä.

2 REAKTORIN MALLINNUS

Tässä kappaleessa keskitytään mallinnuksen teoriaan, tasemallinnukseen ja yleisimpiin reaktorityyppeihin. Työssä keskitytään ilmiöpohjaisiin malleihin, joten datapohjainen mallinnus jätetään tarkastelun ulkopuolelle.

2.1 Taseyhtälöt

Tasemallinnuksessa huomioidaan useampia jatkuvuusyhtälöitä, joiden täytyy olla voimassa. Jatkuvuusyhtälöt ovat aikariippuvaisia. Mallinnuksessa kirjoitettavat taseyhtälöt on kuvattu tarkemmin seuraavissa alakappaleissa. (Luyben 1990)

2.1.1 Kokonaismassatase

Kokonaismassataseen periaatteen mukaisesti systeemissä massan tulee säilyä. Massan muutosnopeus dynaamisessa tilassa tulee olla yhtä suuri, kuin systeemiin sisään tulevan ja systeemistä ulos lähtevän massavirran erotus. Yhdelle systeemille kirjoitetaan yksi kokonaismassatase. Massan muutosnopeus esitetään massavirtauksen derivaattana ajan suhteen tai osittaisderivaattana ajan ja paikan suhteen. Kokonaismassataseen termien yksikkö on kg/s. Massatase yleisessä muodossa on: (Luyben 1990, s. 17–19)

$$[\text{Massavirta sisään systeemiin}] - [\text{Massavirta ulos systeemistä}] = [\text{Massan muutos systeemissä}]. \quad (1)$$

Kuvassa 1 on esitetty ideaalisekoitin, jonka tulevan virtauksen tilavuusvirtaus on f_0 ja tiheys ρ_0 . Vastaavasti lähtövirtauksen tilavuusvirtaus ja tiheys ovat f ja ρ . Massa voidaan ilmaista tiheyden ja tilavuuden avulla ja massavirtaus tiheyden ja tilavuusvirtauksen avulla. Kuvan 1 systeemille kokonaismassatase kirjoitetaan näin:

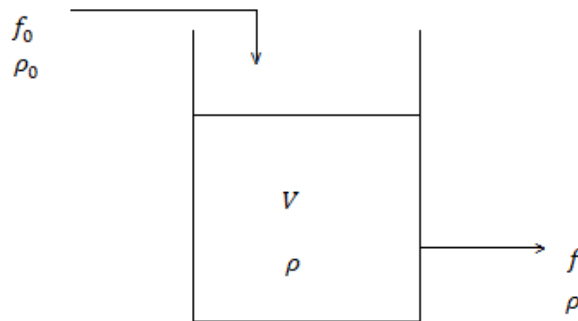
$$\frac{d\rho V}{dt} = f_0 \rho_0 - f \rho, \quad (2)$$

missä ρ on tiheys, f tilavuusvirtaus, V reaktorin tilavuus ja t aika.

Jos tiheys voidaan olettaa vakioksi koko systeemissä, massatase voidaan kirjoittaa muodossa (Bequette 2003, s. 18–19):

$$\frac{dV}{dt} = f_0 - f \quad (3)$$

Usein myös reaktorin pohjan pinta-ala on vakio, jolloin tilavuus V voidaan esittää pohjan pinta-alan ja pinnankorkeuden avulla.



Kuva 1. Ideaalisekoitin.

2.1.2 Komponenttitase

Yksittäisille komponenteille muodostetaan systeemissä omat taseet, nk. komponenttitaseet. Komponenttitaseen yksikkö on mol/s, ja yleisessä muodossa se kirjoitetaan: (Luyben 1990, s. 19–23)

$$[\text{Komponentin ainemäärä sisään}] - [\text{Komponentin ainemäärä ulos}] + [\text{Reaktioissa syntyvä komponentti}] = [\text{Komponentin ainemäärän muutos}]. \quad (4)$$

Systeemissä komponentin moolimäärä muuttuu sen mukaan, onko kyseessä tuote vai lähtöaine. Tämän takia yhtälön (4) komponenttitaseissa taseen vasemmalla puolella on reaktiossa syntyvä tai kuluva komponentin ainemäärä. Taseen vasemmalle puolelle tulee myös tulovirran ainemäärän ja lähtövirran ainemäärän erotus. Taseen oikealla puolella oleva komponentin ainemäärän muutos esitetään aikaderivaattana.

Kuvassa 2 on esitetty jatkuvatoiminen sekoitusreaktori, jossa oletetaan tapahtuvan ideaalisekoitus ja komponentin A reaktio komponentiksi B. Tällöin ei esiinny

konsentraatio- tai lämpötilagradientteja, joten pitoisuudet ja lämpötila ovat yhtä suuret reaktiotilavuudessa. Komponenttiasete komponentille A on:

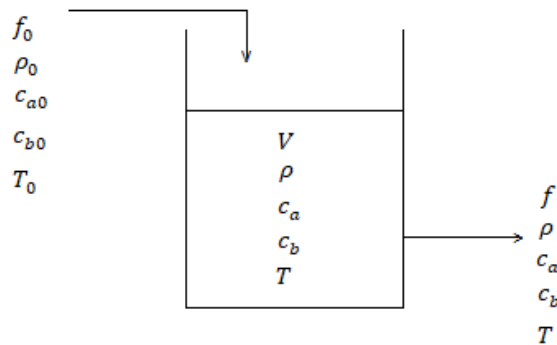
$$\frac{dVc_A}{dt} = f_0c_{A0} - fc_A - Vkc_A, \quad (5)$$

missä c_A on komponentin A konsentraatio ja k reaktionopeusvakio.

Reaktiotermi Vkc_A on siis negatiivinen, jos ainetta A kuluu reaktiossa ja positiivinen jos ainetta A syntyy reaktiossa (Luyben 1990, s. 19–23). Reaktionopeusvakio k on lämpötilariippuvainen, ja tavallisesti sen oletetaan seuraavan Arrheniuksen yhtälöä: (Luyben 1990, s. 36)

$$k = k^0 \exp\left(\frac{E_a}{T + 273.15}\right), \quad (6)$$

missä k_i^0 on taajuustekijä, E_a aktivoitumisenergia, R yleinen kaasuvakio ja T lämpötila.



Kuva 2. Jatkuvatoiminen sekoitusreaktori.

2.1.3 Energiatase

Energiatase perustuu termodynamiikan ensimmäiseen lakiin, jonka mukaisesti energian täytyy säilyä systeemissä. Energiatase yleisessä muodossa on: (Luyben 1990, s. 23–27)

$$[\text{Energia sisään}] - [\text{energia ulos}] + [\text{systemiin lisätty energia}] - [\text{systemin tekemä työ}] = [\text{energian muutos}]. \quad (7)$$

Yhtälön vasemmalle puolelle tulee tulo- ja lähtövirtauksen mukana kulkevan energian erotus sekä systemiin tuodun tai lisätyn energian ja systemin tekemän työn erotus. Oikealla puolella on systemin kokonaisenergian aikaderivaatta. Energiataseen termien yksikkö on J/s . Kaavassa 7 energia sisään ja ulos tarkoittavat sisäisen, kineettisen ja potentiaalienergian virtausta systemiin tulovirtauksen mukana ja systemistä ulos lähtövirtauksen mukana. Systemiin lisätty energia tarkoittaa johtumalla, säteilyllä tai reaktioilla lisättyä lämpöä. Systemin tekemä työ tarkoittaa mekaanista työtä sekä tilavuuden muutoksesta johtuvaa työtä. Energian muutos tarkoittaa systemin sisäisen, kinemaattisen sekä potentiaalienergian muutosta ajan suhteen.

Usein systemin tekemää työtä ei ole ja kineettinen sekä potentiaalienergia voidaan olettaa pieniksi ja merkityksettömiksi. Nesteille paineen ja ominaispainon termi pV voidaan olettaa merkityksettömäksi, jolloin sisäinen energia voidaan kuvata entalpien muutoksella. Tällöin energiataase sievenee muotoon:

$$\frac{d\rho VH}{dt} = \rho_0 f_0 H_0 - \rho f H + Q - \lambda V k c_a, \quad (8)$$

missä H on entalpia ja Q lämmönjohtumistermi (Luyben 1990, s. 23–27). Lämmönjohtumistermi kuvastaa systemiin tuotua tai siitä poistuvaa energiaa:

$$Q = UA_H \Delta T, \quad (9)$$

missä U on kokonaislämmönsiirtokerroin, A_H lämmönsiirtopinta-ala ja ΔT lämpötilaero. (Luyben 1990, s. 47)

Usein entalpia oletetaan vain lämpötilariippuvaiseksi, jolloin se voidaan kirjoittaa ominaislämpökapasiteetin ja lämpötilan avulla:

$$H = C_p T, \quad (10)$$

missä C_p on ominaislämpökapasiteetti.

Todellisuudessa entalpia vaihtelee kuitenkin myös paineen funktiona. Tiheydet voidaan olettaa vakioksi kaikissa virroissa, jolloin energiatase sievenee lisää:

$$\rho C_p \frac{dVT}{dt} = \rho C_p (f_o T_o - fT) + Q - \lambda V k c_a, \quad (11)$$

missä $\lambda V k c_a$ on reaktiotermi, joka kuvaa syntyvän lämpömäärän komponentin A kuluessa reaktiossa. Reaktiolämpö λ on negatiivinen eksotermisille eli lämpöä vapauttaville reaktioille ja positiivinen endotermisille eli lämpöä sitoville reaktioille. (Luyben 1990, s. 23–27)

2.2 Mallin aikakäyttäytyminen

Staattinen malli kuvaa systeemin tasapainotilan käyttäytymistä. Tasapainotilassa derivaatta ajan suhteen on nolla, joten mikään ei muutu ajan kuluessa. Kokonaismassataseen perusteella staattisen mallin tulo- ja lähtövirtaus ovat siis samoja: (Bequette 2003, s. 36)

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}. \quad (12)$$

Tällöin myös nesteen pinnankorkeus systeemissä on vakio. Staattinen malli kertoo systeemin alku- ja lopputilan, mutta se ei kerro mitä näiden välillä tapahtuu. (Luyben 1990, s. 2–3).

Dynaamiset mallit kuvaavat systeemin käyttäytymistä ajan funktiona. Niissä on siis mukana aikaderivaatat. Dynaamisia malleja muodostettaessa systeemin muuttujat ja parametrit sekä tulo- ja lähtövirran muuttujat listataan ylös ja usein tehdään yksinkertaisia oletuksia, jotta taseyhtälöt saadaan muodostettua. (Bequette 2003, s. 18–20)

2.3 Mallin ratkaiseminen

Muodostetut taseyhtälöt ratkaistaan joko numeerisesti tai analyyttisesti. Analyyttisessä ratkaisussa taseet joko integroidaan tai niistä muodostetaan nk. siirtofunktio. Siirtofunktio muodostetaan linearisoimalla taseyhtälö Taylorin sarjakehitelmän ja tasapainotilan ratkaisun avulla (Bequette 2003, s. 56–64). Linearisoitu taseyhtälö muunnetaan Laplace-

tasoon. Laplace-tason yhtälöstä johdetaan siirtofunktio, joka kuvaa kahden muuttujan välistä vuorovaikutusta. Usein numeerinen ratkaiseminen on kuitenkin mielekkäämpää. Tällöin voidaan hyödyntää ohjelmistoja kuten Matlab® tai rakentaa systeemistä simulaattori esim. Simulink®:n avulla. (Bequette 2003, s. 93–95)

2.4 Reaktorityypit

On olemassa kolme pääasiallisesti eri tavoin käyttäytyvää ja mallinnettavaa reaktorityyppiä: panosreaktori, jatkuvatoiminen sekoitusreaktori sekä tulppavirtausreaktori. Näiden lisäksi on olemassa puolipanosreaktori, joka on toiminnaltaan osittain samanlainen panosreaktorin kanssa.

2.4.1 Panosreaktori

Panosreaktorissa ei ole tulo- eikä lähtövirtausta. Massa ei siten muutu systeemissä, mutta ainemäärät voivat muuttua reaktorissa tapahtuvien reaktioiden edetessä. Ideaalisessa tapauksessa tietyllä ajanhetkellä reaktoritilavuudessa ei ole lämpötila- tai konsentraatiogradientteja, vaan ne ovat systeemissä vakioita. Myös paine ja reaktionopeus oletetaan yhtenäiseksi koko reaktorissa. Taseyhtälöistä tarvitaan komponenttitaseet sekä energiatase. (Nauman 1987, s. 8–9)

2.4.2 Jatkuvatoiminen sekoitusreaktori

Sekoitusreaktoria sekoitetaan mekaanisesti ja jatkuvatoimisessa reaktorissa on tulo- ja lähtövirtaus. Jos sekoitus on nopeaa, voidaan olettaa, että tapahtuu täydellinen sekoittuminen. Tällöin puhutaan jatkuvatoimisesta, täydellisesti sekoitetusta sekoitusreaktorista, josta yleisesti käytetään lyhennettä CSTR. Tulovirtaus sekoittuu säiliössä nopeasti, jolloin koostumus missä tahansa pisteessä on lähellä koostumuksen keskiarvoa. Lämpötila- tai konsentraatiogradientteja ei ole ja tiheys oletetaan vakioksi. Reaktionopeudet ovat likimäärin samoja. Lisäksi lähtövirtauksen konsentraatio on sama kuin reaktorissa. (Nauman 1987, s.16–17)

2.4.3 Tulppavirtausreaktori

Tulppavirtausreaktori on pidemmän mallinen, jatkuvatoiminen reaktori, jossa virtaus etenee tulppamaisesti. Virtausnopeus reaktorissa oletetaan vakioksi, jolloin muutokset

säteen suunnassa voidaan olettaa nolliksi. Tällöin koostumuksen voidaan olettaa muuttuvan paikan ja ajan suhteen. Tasealueeksi määritetään nyt differentiaalisen pieni tilavuus putkea ja systeemin kuvaukseen tarvitaan osittaisdifferentiaaliyhtälöitä. (Nauman 1987, s. 13–15)

2.4.4 Puolipanosreaktori

Puolipanosreaktorissa lähtöaineita ja tuotteita voidaan lisätä tai poistaa eri aikoina. Tällöin esimerkiksi nopeasti kuluvia lähtöaineita voidaan lisätä jatkuvasti, jotta ne eivät lopu kesken, tai pienissä määrin, jolloin lopputuotteiden selektiivisyyteen voidaan vaikuttaa. Myös reaktion tapahtuminen heti lähtöaineiden kontaktissa, kemiallisen tasapainon aiheuttamat rajoitukset reaktiolle sekä sivureaktiot ovat syitä käyttää puolipanosreaktoreita. Kun sekoittuminen ja aineensiirto ovat nopeita reaktiovaiheisiin nähden, koostumus ja reaktionopeudet ovat säiliön tilavuudessa yhtenäisiä, jolloin massataseeseen voidaan vain lisätä virtausta kuvaava termi \dot{m}_{feed} . (Nauman 1987, s. 43–44; Worstell 2015, s. 51–60)

3 PROSESSIN JA MALLIN ESITTELY

Tässä työssä käsiteltävä jatkuvatoiminen sekoitusreaktori on Benchmark-reaktori, jossa tapahtuu kaksi kemiallista reaktiota. Malliyhtälöinä toimivat systeemin taseyhtälöt, joiden parametrien lukuarvot on annettu kirjallisuudessa.

3.1 Benchmark-reaktori

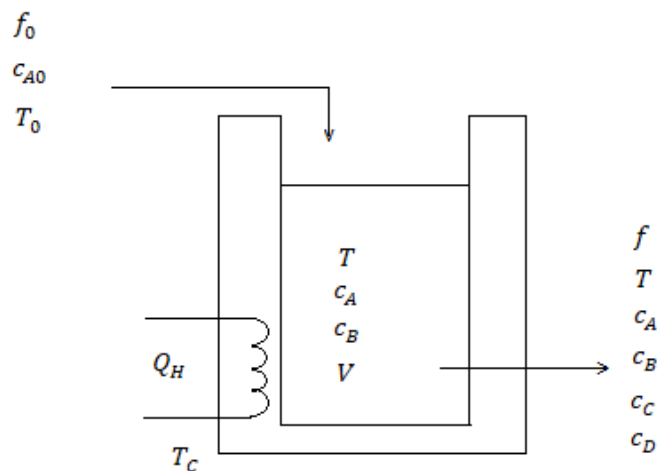
Kuvassa 3 on esitetty tarkasteltavan prosessin mukainen jatkuvatoiminen sekoitusreaktori, jossa tuotetaan sykloptenolia sykloptadieenistä. Reaktiot tapahtuvat vesiliuoksessa ja ovat eksotermisiä, joten reaktori tarvitsee jäähdytysvaipan. Sykloptadieeni (A) reagoi sykloptenoliksi (B) sekä kahdeksi sivutuotteeksi sykloptanedioliksi (C) ja disykloptadieeniksi (D). Tapahtuu kaksi reaktiota:



missä sykloptadieeni reagoi ensin sykloptenoliksi ja se reagoi sykloptanedioliksi ja



missä sykloptadieeni reagoi disykloptadieeniksi.



Kuva 3. Tarkasteltava jatkuvatoiminen sekoitusreaktori jäähdytysvaipalla.

Koska sivutuotteet eivät ole haluttuja eivätkä ne reagoi eteenpäin, jätetään ne tarkastelun ulkopuolelle tässä työssä. Merkitään, että syklopentadieenin konsentraatio on c_A ja syklopentenolin c_B . Jotta tilavuus pysyy vakiona, asetetaan lähtövirtaus yhtä suureksi kuin tulovirtaus, $f_0 = f$. Tällöin kokonaismassatase supistuu pois. Tarvittavat differentiaaliyhtälöt ovat siten komponenttitaseet A:lle ja B:lle sekä energiataseet reaktorille sekä jäähdytysvaipalle. (Diehl, 2001, s. 12–14)

3.2 Malliyhtälöt

Komponenttitase syklopentadieenille on:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{f}{V}(c_{A0} - c_A) - k_1 c_A - k_3 c_A^2, \quad (15)$$

missä c_{A0} on syklopentadieenin alkukonsentraatio, c_A on syklopentadieenin lähtökonsentraatio, f on tilavuusvirtaus, V on reaktorin tilavuus ja k_1 ja k_3 ovat lämpötilasta riippuvaisia reaktionopeusvakioita. Reaktionopeusvakiot seuraavat yhtälöä (6).

Komponenttitase syklopentenolille on:

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{f}{V}c_B + k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (16)$$

missä c_B on syklopentenolin konsentraatio.

Energiatase reaktorille on:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{f}{V}(T_0 - T) + \frac{K_w A_R}{\rho C_p V}(T_C - T) - \frac{1}{\rho C_p}(k_1 c_A H_1 + k_2 c_B H_2 + k_3 c_A^2 H_3), \quad (17)$$

missä T on lämpötila, T_0 alkulämpötila, T_C on jäähdytysvaipan lämpötila, K_w on jäähdytysvaipan lämmönsiirtokerroin, A_R on jäähdytysvaipan pinta-ala, ρ on nestefaasin tiheys, C_p on reaktorin lämpökapasiteetti. Yhtälöiden (13) ja (14) mukaisesti H_1 on

reaktion $A \xrightarrow{k_1} B$ entalpia, H_2 on reaktion $B \xrightarrow{k_2} C$ entalpia ja H_3 on reaktion $2A \xrightarrow{k_3} D$ entalpia.

Energiatase jäädytysvaipalle on:

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{1}{m_K C_{PJ}} (Q_H + K_w A_R (T - T_c)), \quad (18)$$

missä m_K on jäädyttimen massa, C_{PJ} on jäädyttimen lämpökapasiteetti ja Q_H on poistettava lämpö. (Hajaya & Shaqarin, 2019, s. 68; Diehl 2001, s. 14)

3.3 Mallin parametrit

Systeemin parametrit ovat vakioarvoja. Reaktiionopeusvakiot k_1 , k_2 ja k_3 noudattavat Arrheniuksen yhtälöä ja jokaiselle on oma taajuustekijän sekä aktivoitumisenergian arvo. Taajuustekijöiden arvot ovat $k_1^0 = 1,287 \cdot 10^{12} \text{ h}^{-1}$, $k_2^0 = 1,287 \cdot 10^{10} \text{ h}^{-1}$ ja $k_3^0 = 9,043 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$. Aktivoitumisenergioiden arvot ovat $E_1 = -9758,3 \text{ K}$, $E_2 = -9758,3 \text{ K}$ ja $E_3 = -8560 \text{ K}$. Parametrien arvoista huomataan, että reaktiionopeusvakiot k_1 ja k_2 saavat samat arvot. (Hajaya & Shaqarin, 2019, s. 68–69)

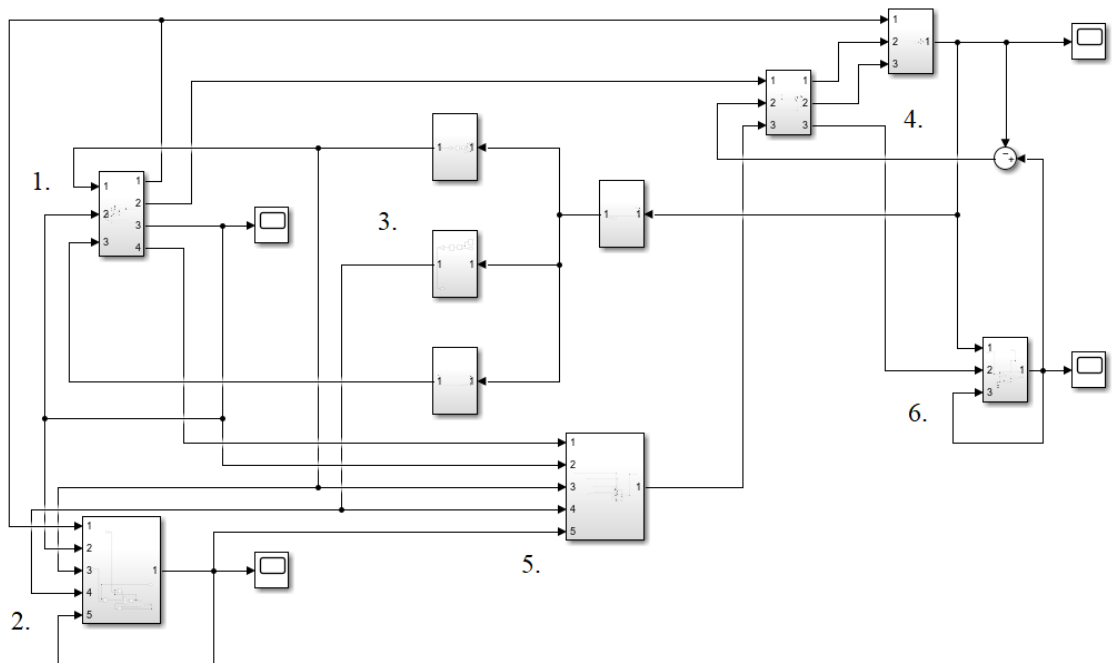
Reaktioentalpiat ovat $H_1 = 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $H_2 = -11,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ja $H_3 = -41,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Nesteen tiheys $\rho = 934,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, reaktorin lämpökapasiteetti $C_p = 3,01 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$, reaktorin tilavuus on $0,01 \text{ m}^3$, jäädyttimen lämpökapasiteetti $C_{PJ} = 2,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$, jäädytysvaipan lämmönsiirtokerroin $K_w = 4032 \frac{\text{kJ}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}}$, jäädyttimen massa $m_K = 5 \text{ kg}$ ja jäädytysvaipan pinta-ala $A_R = 0,215 \text{ m}^2$. A:n konsentraatio alussa on $c_{A0} = 5,1 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ ja lämpötila alussa on $T_0 = 104,9 \text{ }^\circ\text{C}$. (Hajaya & Shaqarin, 2019, s.68–70)

4 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Simulaattori rakennetaan Matlab:n Simulink®-työkalulla yllä annettujen taseyhtälöiden perusteella. Rakentaminen esitellään alakappaleissa yksityiskohtaisesti.

4.1 Simulaattorin esittely

Kuvassa 4 esitetään valmis simulaattori. Osa-alueet on piilotettu alisysteemeiksi. Tarkempi kokonaiskuva simulaattorista löytyy liitteestä 1. Alisysteemit ovat 1. syklopentadieenin tase, 2. sykloptenolin tase, 3. reaktionopeusvakiot, 4. reaktorin energiatase, 5. reaktioentalpiat ja 6. jäähdytysvaipan energiatase. Nämä kuvataan tarkemmin alakappaleissa. Tärkeimmät alisysteemit ovat 1, 2, 4 ja 6 eli mallin taseyhtälöt integraattorien avulla ratkaistuna simulaattorissa.

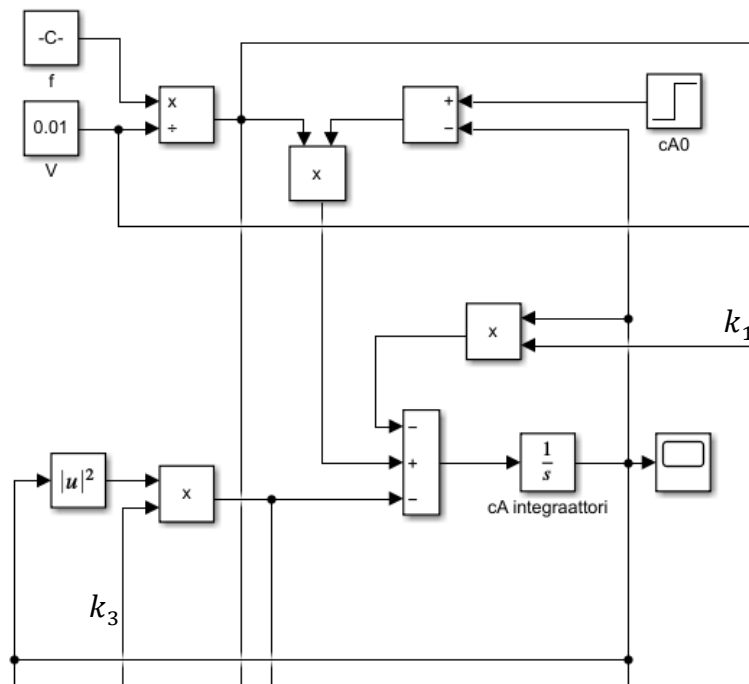


Kuva 4. Simulaattori.

4.2 Simulaattorin rakentaminen

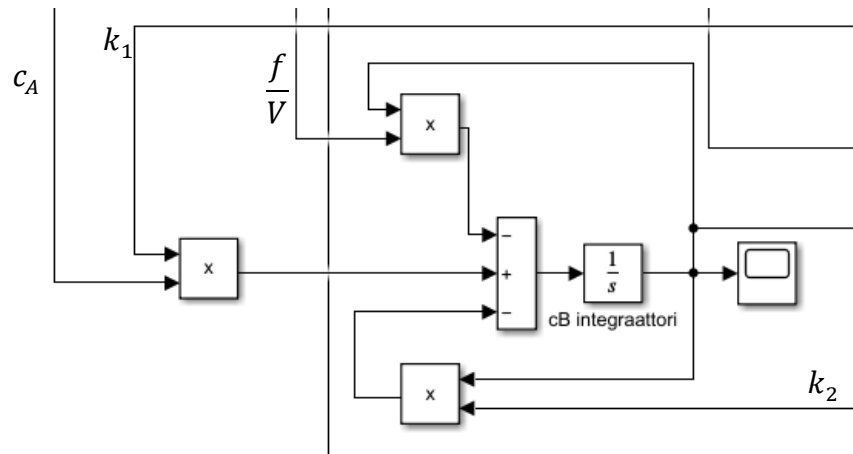
Differentiaaliyhtälöt ovat annettu valmiiksi korkeimman derivaatan suhteen ratkaistussa muodossa, joten simulaattori voidaan rakentaa suoraan niistä Simulink®:llä (Matlab R2021a). Tulomuuttujia ovat c_{A0} , f_0 , T_0 , T_C ja Q_H . Lähtömuuttujia ovat c_A , c_B ja T . Tulomuuttujat f_0 , T_C ja Q_H esitetään vakiolohkona, c_{A0} ja T_0 askelherätteinä. Lähtömuuttujien arvot nähdään Scope-lohkoista. Matemaattisten operaattoreiden avulla voidaan laskea yhteen, vähentää, kertoa ja jakaa parametrejä. Näiden avulla simulaattoriin kuvataan yhtälöiden mukaiset laskutoimitukset.

Kaavan 14 mukaisesti rakennetaan simulaattoriin syklopentadieenin tase kuten kuvassa 5 on tehty. A:n konsentraation derivaatan integrointi suoritetaan cA integraattori -lohkossa. Integroinnin jälkeinen arvo nähdään Scope-lohkon avulla kuvaajana. Alkuarvo c_{A0} on esitetty askelherätteenä, jolloin sen alku- sekä loppuarvoksi on asetettu $c_{A0} = 5,1 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$. Jokaista yhtälöä rakennettaessa huomataan, että yhtälöiden oikealta puolelta löytyy myös derivoitavan muuttujan vakioarvo. Näissä tilanteissa vakioarvo saadaan integraattorilohkon jälkeen yhdistämällä se takaisin summauslohkoon ennen integraattoria.



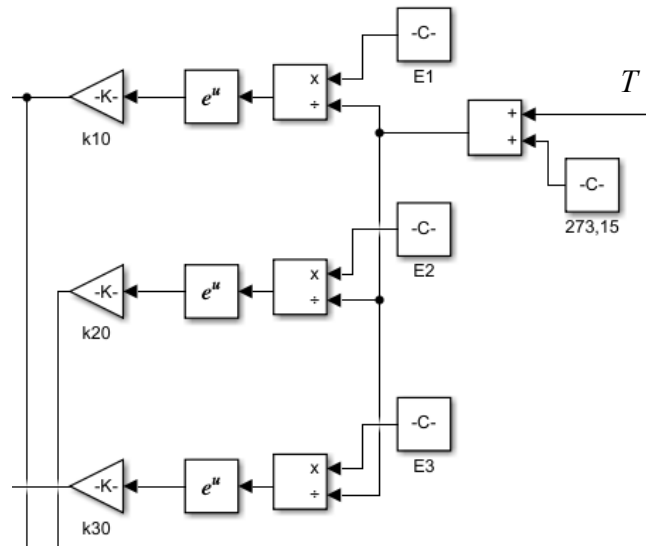
Kuva 5. Syklopentadieenin komponenttitase simulaattorissa.

Kuvan 6 mukaisesti sykloptenolin taseen lohkot rakennetaan samalla tavalla kuin syklopentadieenin. Ennen cB integraattoria on summauslohko, johon kaikki sykloptenolin komponenttitaseen mukaiset parametrien lohkot yhdistetään.



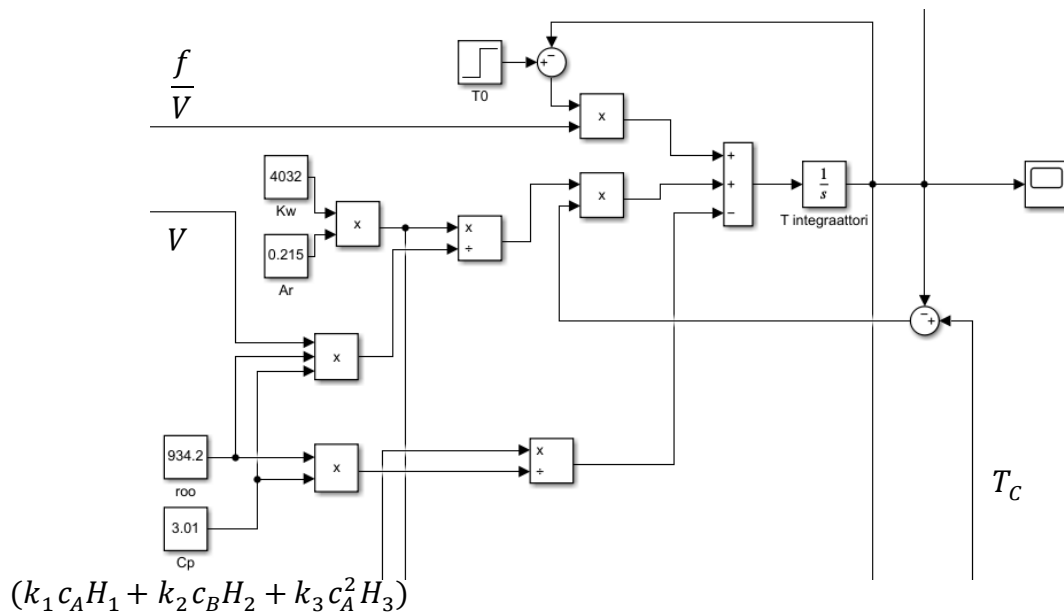
Kuva 6. Sykloptenolin komponenttitase.

Arrheniuksen yhtälöä noudattavat reaktionopeusvakiot on esitetty simulaattorissa kuvan 7 mukaisesti. Lämpötila T tulee omasta lohkostaan ja se muutetaan celsiusasteista kelvineiksi lisäämällä siihen 273,15. Jokainen reaktionopeusvakio k_1 , k_2 ja k_3 on rakennettu erikseen omien vakiolohkojensa eli taajuustekijän ja aktivoitumisenergiansa avulla.



Kuva 7. Reaktiionopeusvakiot.

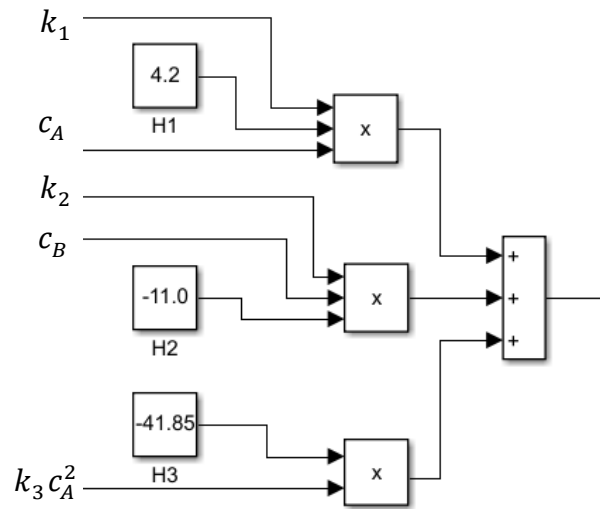
Reaktorin energiayhtälö simulaattorissa on esitetty kuvassa 8. Reaktorin lämpötila on määritetty askelherätteeksi, jolloin sen vaikutusta voidaan tutkia askelmuutoksien avulla.



Kuva 8. Reaktorin energiataase.

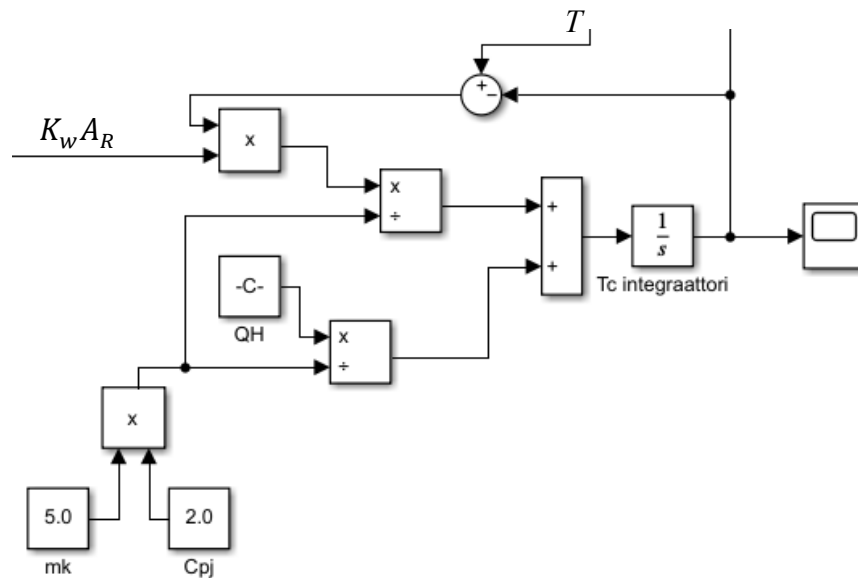
Reaktioentalpiat, konsentraatiot sekä reaktiionopeusvakiot on summattu yhteen kuvassa 9 reaktorin energiataasetta varten. Ensimmäisen reaktion $A \xrightarrow{k_1} B$ entalpia on positiivinen eli

reaktio on endoterminen, mutta siitä sarjassa seuraavan reaktion sekä toisen reaktion entalpiat ovat negatiivisia, eli eksotermisiä.



Kuva 9. Reaktioentalpiat.

Jäähdytysvaipan energiayhtälö lohkojen avulla on esitetty kuvassa 10. Poistettava lämpö Q_H on esitetty vakiolohkona.

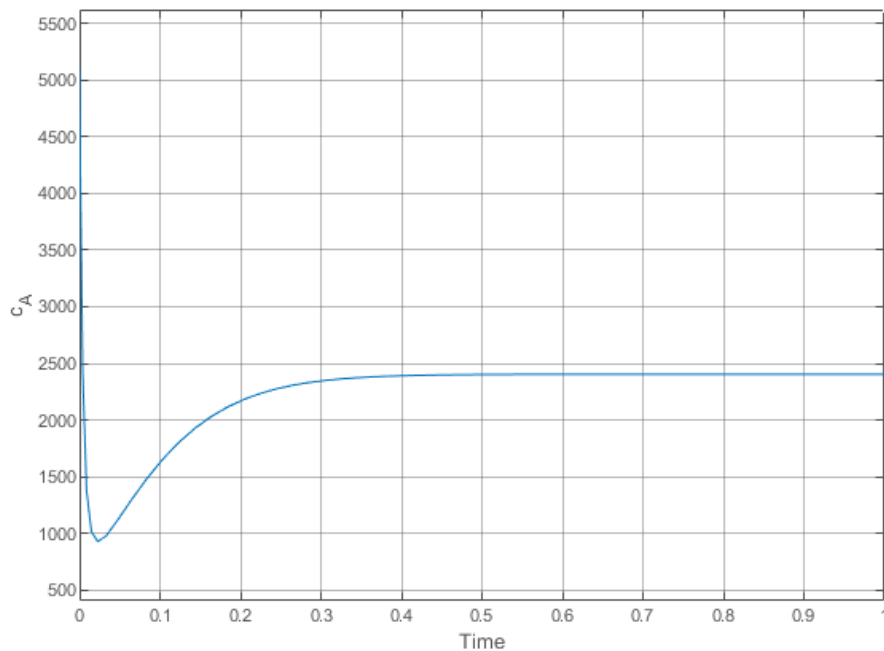


Kuva 10. Jäähdytysvaippa.

5 SIMULOINTITULOKSIA

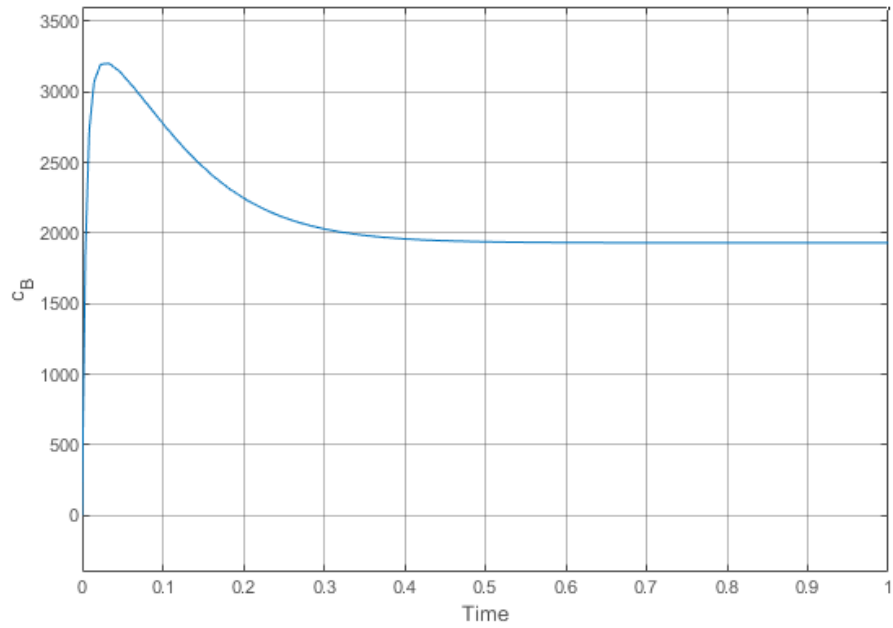
Simulaattorin toimivuutta testattiin suorittamalla simulointi vertailuarvoilla. Kappaleessa 3.3 esitettyjen vakioarvojen lisäksi määritettiin siis myös vertailuarvot poistettavalle lämpö määrälle ja tulovirtausnopeudelle seuraavasti: $Q_H = -1113$, ja $f_0 = 0,1419$ (Hajaya & Shaqarin, 2019 s. 70). Alkukonsentraatioiden perusteella cA-integraattorin alkuarvo on $5,1 \cdot 10^3$ ja cB-integraattorin 0. Asetettiin lisäksi T-integraattorin alkuarvoksi 150 ja T_c -integraattorin alkuarvoksi 100. Vertailuarvoilla suoritettujen simulointien tulokset nähdään kuvaajissa 11–14. Kuvaajissa x-akselilla ajan yksikkönä on tunti [h].

Kuvassa 11 on syklopentadieenin konsentraation muutos. Konsentraatio laskee alussa hyvin nopeasti ja käy arvossa 928 mol/m^3 . Tämän jälkeen konsentraatio lähtee nousuun ja asettuu arvoon $c_A = 2405 \text{ mol/m}^3$ noin 0,4 h kuluttua.



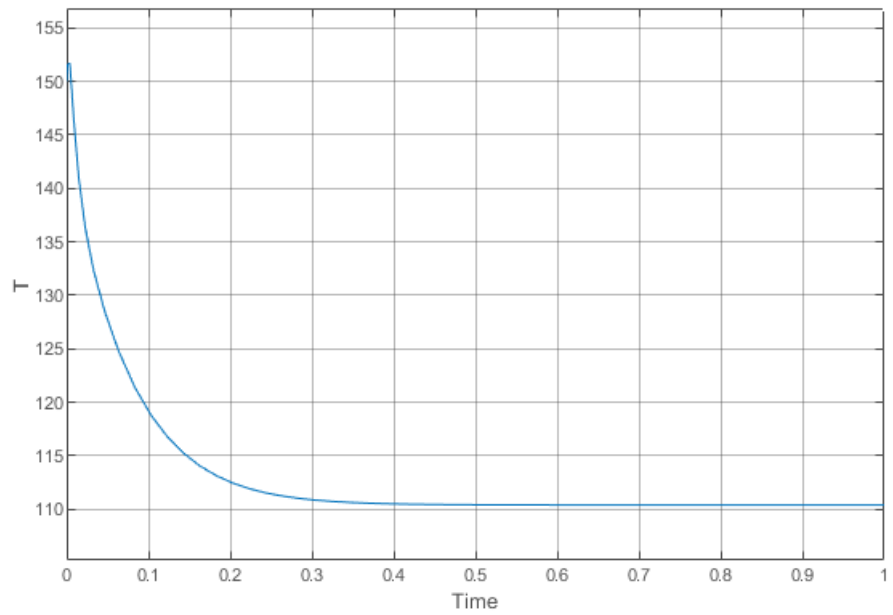
Kuva 11. Aineen A konsentraatio vertailuarvoilla suoritettussa simuloinnissa.

Kuvassa 12 on syklopentenolin konsentraation muutos. Alussa konsentraatio nousee nopeasti ja käy arvossa 3200 mol/m^3 . Tästä konsentraatio lähtee laskemaan ja saavuttaa arvon 1931 mol/m^3 noin 0,5 h kuluttua.



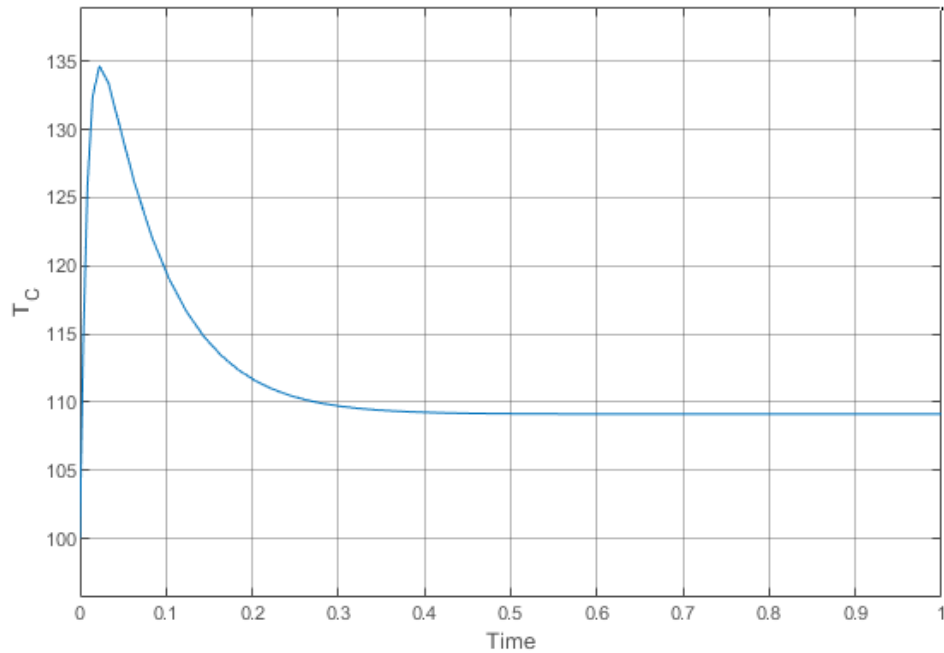
Kuva 12. Aineen B konsentraatio vertailuarvoilla suoritetussa simuloinnissa.

Kuvassa 13 on reaktorin lämpötilan muutos. Lämpötila nousee aluksi hieman alkuarvon $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ yläpuolelle, mutta lähtee siitä laskemaan. Lämpötila saavuttaa arvon $110,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ noin 0,4 h kuluttua.



Kuva 13. Reaktorin lämpötila vertailuarvoilla suoritetussa simuloinnissa.

Kuvassa 14 on jäähdytysvaipan lämpötilan muutos. Alussa lämpötila nousee hyvin nopeasti alkuarvosta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ arvoon $134\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tämän jälkeen lämpötila laskee loppuarvoon $109,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ noin $0,4\text{ h}$ kuluttua.



Kuva 14. Jäähdytysvaipan lämpötila vertailuarvoilla suoritettussa simuloinnissa.

Vertailuarvoilla suoritettun simuloinnin tulokset ja vasteet ovat yhtenäisiä *Control of a Benchmark CSTR Using Feedback Linearization* -tutkimusartikkelissa esitettyjen simuloititulosien kanssa (Hajaya & Shaqarin, 2019 s. 71). Muutokset ovat samansuuntaisia, joten kuvaajien 11–14 ja simuloinneissa saatujen arvojen perusteella voidaan todeta, että rakennettu simulaattori toimii oikein.

6 HERKKYYSANALYYSI JA TULOSTEN ARVIOINTI

Tässä kappaleessa suoritetaan valmiille simulaattorille herkkyysanalyysi. Analyysin tuloksia arvioimalla selvitetään, miten tulosuureiden muuttaminen vaikuttaa lähtösuureiden arvoihin.

6.1 Herkkyysanalyysi

Herkkyysanalyysi suoritetaan kasvattamalla erikseen jokaista tulosuureen arvoa 10 % ja seuraamalla, miten lähtösuureiden arvot muuttuvat. Herkkyysanalyysin perusteella saadaan käsitys yksittäisen tulomuuttujan vaikutuksesta yksittäiseen lähtömuuttujaan.

Taulukossa 1 on esitetty herkkyysanalyysin tulokset. Tulomuuttujien vertailuarvot on esitetty kappaleessa 5. Taulukkoon on kerätty yksittäisten simulointikertojen jälkeen lähtömuuttujien tasapainotilassa saavutettu absoluuttiarvo sekä muutos prosentteina ensimmäisen simuloinnin arvoon verrattuna.

Taulukko 1. Herkkyysanalyysin tulokset.

Tulomuuttuja	c_A		c_B		T		T_C	
	mol/m ³	%	mol/m ³	%	°C	%	°C	%
c_{A0}	2494	+3,7	2217	+14,8	112,0	+1,4	110,7	+1,5
f_0	2492	+3,6	1853	-4,0	110,7	+0,3	109,4	+0,3
T_0	1806	-24,9	2559	+32,5	119,3	+8,1	118	+8,2
T_C	2405	0	1933	+0,1	110,4	0	109,1	0
Q_H	2423	-0,7	1915	-0,8	110,2	-0,2	108,7	-0,4

6.2 Tulosten arviointi

Taulukon 1 perusteella syklopentadieenin alkukonsentraation nosto kasvattaa syklopentenolin konsentraatiota melkein 15 %. Tällöin myös lämpötilat ja syklopentadieenin lähtökonsentraatio nousevat hieman. Tämän johtuu siitä, että reaktiota

tapahtuu enemmän, kun lähtöainetta lisätään ja tällöin tuotetta syntyy enemmän sekä myös lämpöä vapautuu enemmän.

Tilavuusvirtausta kasvattamalla syklopentadieenin konsentraatio nousee ja syklopentenolin konsentraatio laskee muutaman prosentin. Lämpötilat pysyvät lähes muuttumattomina. Tulovirtaus sisältää syklopentadieeniä, joten sitä kasvattamalla aineen A konsentraatio kasvaa. Tällöin kuitenkin A:n viipymäaika reaktorissa pienenee, jolloin reaktioaika vähenee, mikä johtaa siihen, että reaktioita tapahtuu vähemmän ja siten syklopentenolia muodostuu sekä lämpöä vapautuu vähemmän.

Nostamalla alkulämpötilaa 10 % syklopentadieenin pitoisuus laskee n. 25 % ja syklopentenolin pitoisuus nousee melkein 33 %. Tällöin myös sekä reaktorin että jäähdytysvaipan lämpötilat nousevat n. 8 %. Tämä johtuu siitä, että reaktionopeudet ovat lämpötilasta riippuvaisia. Korkeampi lämpötila lisää myös molekyylien liikettä, jolloin reaktioita tapahtuu todennäköisemmin enemmän. Myös lämpöä vapautuu enemmän, kun reaktioita tapahtuu enemmän.

Jäähdytysvaipan alkulämpötilan muuttamisella ei ole suurta merkitystä. Poistettavan lämmön määrän nostaminen näyttää hieman laskevan molempien komponenttien pitoisuuksia. Pitoisuudet eivät juurikaan muutu luultavasti siksi, koska jäähdytysvaipan ja reaktorin lämpötilat pysyvät lähes vakiona. Reaktorin lämpötilaa säädetään kuitenkin juuri poistettavan lämmön avulla, joten on yllättävää, ettei sillä näytä olevan vaikutusta reaktorin lämpötilaan. Tämän perusteella lämmön poistaminen olisi tehoton lämpötilan säätimenä. Saattaa kuitenkin olla, että 10 % muutos on liian pieni näyttämään sen toimivuuden lämpötilan säätimenä. Myös lähtöarvot voivat sattumalta olla sellaiset, ettei 10 % muutos näytä vaikuttavan lämpötilaan. Lisäksi on mahdollista, että lämmön poistaminen ei tässä tapauksessa sovellu reaktorin lämpötilan säätämiseen.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Herkkyysanalyysin tulosten perusteella saadaan viitteitä siitä, miten yksittäisen tulomuuttujan arvon muuttaminen vaikuttaa yksittäisiin lähtömuuttujiin. Tämän avulla esimerkiksi syklopentenolin saantoa voidaan koittaa parantaa tulomuuttujien arvoja muokkaamalla. Syklopentaanin alkukonsentraatiota nostamalla näyttää olevan melkein 15 % syklopentenolin konsentraatiota kasvattava vaikutus. Kaikista suurin vaikutus näyttäisi kuitenkin olevan reaktorin alkulämpötilalla. 10 % nosto alkulämpötilassa kasvattaa syklopentenolin pitoisuutta melkein kolmasosalla. Tällöin syklopentadieenin konsentraatio on melkein neljäsosan matalampi ja sekä reaktorin että jäähdytysvaipan lämpötilat ovat n. 8 % suurempia.

Jäähdytysvaipan alkulämmön muuttamisella sekä poistettavan lämmön määrän nostamisella ei kuitenkaan ollut suurta vaikutusta konsentraatioihin tai lämpötiloihin. 10 % nosto jäähdytysvaipan alkulämpötilaan ei muuttanut käytännössä mitään, joten muutos oli joko liian pieni tai sitten jäähdytysvaipan alkulämpötila on merkityksetön reaktorin alkulämpötilaan verrattuna. Poistettavan lämmön avulla säädetään reaktorin lämpötilaa, joten on yllättävää, että sen muutoksella ei näyttäisi myöskään olevan suurta merkitystä reaktorin tai jäähdytysvaipan lämpötilaan. Tämän perusteella lämmön poistaminen olisi tehoton tapa muuttaa reaktorin lämpötilaa eikä soveltuisi sen säätämiseen. Toki saattaa olla, että 10 % muutos oli tässäkin tapauksessa liian pieni, jotta sen vaikutus näkyisi.

Komponentit C ja D on jätetty tarkastelun ulkopuolelle. C on ei-haluttu ketjureaktiotuote, jota muodostuu B:stä, ja D on A:sta sivureaktiona muodostuva ei-haluttu tuote. Näiden konsentraatiota ei huomioida mallissa, mutta reaktioentalpiat huomioidaan, ja näiden ei-haluttuja tuotteita muodostavien reaktioiden takia prosessi on eksoterminen ja vaatii jäähdytysvaipan.

Reaktorin toiminnan arviointia varten voitaisiin laskea esimerkiksi konversio, eli kuinka suuri osa lähtöaineesta A reagoi, ja tutkia miten tämä saataisiin vielä suuremmaksi ja etenkin siten, että saanto ja selektiivisyys eli reaktio halutuksi tuotteeksi B olisi mahdollisimman suuri ja sivureaktio D:ksi mahdollisimman pieni. Jos C:n ja D:n konsentraatiot olisivat mukana mallissa, voitaisiin näitä tarkastella lähemmin. Kehitettyä simulaattoria voidaan hyödyntää prosessin optimoinnissa hakemalla parhain tulomuuttujien arvojen yhdistelmä, jolla saavutetaan tavoitteet kuten haluttu saanto.

8 YHTEENVETO

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli rakentaa jatkuvatoimisen sekoitusreaktorin toimintaa kuvaava simulaattori. Simulointi on kustannustehokas tapa testata ja tutkia reaktorisysteemejä tai muita tuotantoprosesseja. Simulointimallia voidaan käyttää vastaavien prosessien tutkimiseen tai optimointiin sekä esimerkkinä kemiallisten prosessien simuloinnista.

Työssä selvitettiin mallinnusta taseyhtälöiden avulla, eri reaktorityyppejä sekä mallien dynaamisuutta. Työn kappaleessa 3 esiteltiin Benchmark-reaktorin prosessi ja taseyhtälöt parametreineen. Prosessia vastaava simulaattori rakennettiin Simulink[®]-ohjelmistolla. Simulaattorin rakentaminen ja yksityiskohdat esiteltiin ja simulaattori testattiin sekä todettiin toimivaksi. Lopussa suoritettiin herkkyysanalyysi, jonka perusteella nähtiin suoria vaikutuksia yksittäisten tulo- ja lähtömuuttujien välillä ja huomattiin, että erityisesti lämpötilalla on suuri vaikutus reaktion etenemiselle. Lisäksi huomattiin, että poistettavan lämmön vaikutus reaktorin lämpötilan säätämiseksi näyttäisi olevan yllättävän tehotonta 10 % muutoksella.

9 LÄHDELUETTELO

Bequette, W. B., 2003. *Process control: Modeling, design, and simulation*. Upper Saddle River (NJ): Prentice Hall PTR, 769 s. ISBN 0-13-353640-8

Chong, M. F., Chen, J., Oh, P. P. & Chen, Z. S., 2013. *Modeling study of chemical phase equilibrium of canola oil transesterification in a CSTR*. *Chemical engineering science*, 87, 371–380.

Diehl, M., 2001. *Real-time optimization for large scale nonlinear processes*. Heidelberg, Univ., Diss., 2001.

Hajaya, M. G. & Shaqarin, T., 2019. *Control of a Benchmark CSTR Using Feedback Linearization*. *JORDANIAN JOURNAL OF ENGINEERING AND CHEMICAL INDUSTRIES (JJEI)*. 2 (3), S. 67-75.

Luyben, W. L., 1990. *Process modeling, simulation, and control for chemical engineers*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 725 s. ISBN 0-07-039159-9

Nauman, E. B., 1987. *Chemical reactor design*. New York, N.Y.: Wiley, 436 s. ISBN 0-471-85930-3

Nieminen, H., Laari, A. & Koironen, T., 2019. *CO₂ Hydrogenation to Methanol by a Liquid-Phase Process with Alcoholic Solvents: A Techno-Economic Analysis*. *Processes*. 7. 405.

Worstell, J., 2015. *Batch and semi-batch reactors: Practical guides in chemical engineering*. Amsterdam, [Netherlands]: Butterworth-Heinemann, 109 s. ISBN 9780128013052.

Liite 1. Kuva simulaattorista.

