



Sara Partanen

Dynaamisen ioninvaihdon menetelmäkehitys

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

8.5.2022

Tiivistelmä

Tekijä: Sara Partanen
Otsikko: Dynaamisen ioninvaihdon menetelmäkehitys
Sivumäärä: 48 sivua + 2 liitettä
Aika: 8.5.2022

Tutkinto: insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma: bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine: kemian prosessitekniikka
Ohjaajat: lehtori Timo Laitinen
tiiminvetäjä, jalostuskemia Tia Kakko
pääasiantuntija Marja Tiitta

Insinööriyön tarkoituksena oli kehittää uusi jatkuvatoiminen ioninvaihtomenetelmä protonimuotoisen zeoliittikatalyytin valmistukselle. Taustatyönä kartoitettiin yrityksellä käytössä olevaa ioninvaihtomenetelmää ja sen koeolosuhteita. Uudelle menetelmälle lähdettiin rakentamaan uutta jatkuvatoimisempaa prosessilaitteistoa. Työ toteutettiin Neste Oyj:lle ja se sisälsi kirjallisuuskatsauksen sekä koeosuuden Porvoon jalostamon teknologiakeskuksessa.

Kirjallisuuskatsauksen aikana perehdyttiin ioninvaihtoon yleisesti ja sen eri käyttökohteisiin. Erityisesti tutkittiin zeoliittikatalyytin valmistusmenetelmiä ja eri koelaitteistoja valmistusta ajatellen. Samalla selvitettiin ioninvaihtoon vaikuttavia tekijöitä sekä perehdyttiin zeoliittien ominaisuuksiin laajemmassa mittakaavassa.

Menetelmäkehitys aloitettiin testaamalla yrityksen käytössä oleva ioninvaihtolaitteisto, nykytilanteen kartoittamiseksi. Samalla saatiin tietoa opinnäytetyössä käytetyn zeoliittikatalyytin käyttäytymisestä eri lämpötiloissa ja vertailupohjaa uuden menetelmän analyysien tuloksille. Tutkimustyön aikana kerättyjen tietojen pohjalta lähdettiin rakentamaan uutta jatkuvatoimisempaa ioninvaihtolaitteistoa. Laitteistosta tehtiin PI-kaaviot ja riskit työturvallisuuden kannalta arvioitiin. Prosessi toteutettiin laboratoriomittakaavassa kirjallisuuskatsauksen perusteella.

Koeajoja suoritettiin uudella dynaamisella laitteistolla eri lämpötiloissa ja erivahvuisilla ammoniumnitraattiliuoksilla, jotta saatiin tietoa ioninvaihtoreaktion etenemisestä ja menetelmää kehitettyä tehokkaammaksi. Ioninvaihdon onnistumista mitattiin zeoliitin natriumpitoisuuden alenemisella. Dynaamisen ioninvaihtomenetelmän tulokset olivat linjassa käytössä olleen staattisen menetelmän tulosten kanssa, sillä natriumpitoisuus laski zeoliittikatalyytissä huomattavasti alkuperäiseen zeoliittikatalyytin natriumpitoisuuden verrattuna. Parempiin tuloksiin natriumpitoisuuden alenemisen suhteen voidaan tulevaisuudessa päästä kohdentamalla dynaamisen laitteiston koeolosuhteita ja tekemällä laitteistoon esimerkiksi tässä insinööriyössä esitettyjä parannusehdotuksia. Tulokset olivat jatkotutkimuksia ja zeoliittikatalyytin valmistusta ajatellen hyödyllisiä, joten työ on menetelmäkehityksen kannalta onnistunut.

Avainsanat: ioninvaihto, zeoliitti, katalyytti

Abstract

Author: Sara Partanen
Title: Methodological Development of Dynamic Ion Exchange
Number of Pages: 48 pages + 2 appendices
Date: 8 May 2022

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Chemical Process Engineering
Supervisors: Timo Laitinen, Senior Lecturer
Tia Kakko, Team Leader, Refining Chemistry
Marja Tiitta, Fellow, Catalysis

The purpose of the thesis was to develop a new dynamic ion exchange method for the preparation of the zeolite catalyst in proton form. The idea was to research the ion exchange method used by the company and its experimental conditions. Based on the background work, new dynamic and more efficient equipment was built for the new method. The work was commissioned by Neste Corporation and included a literature review and an experimental part at the technology center of the Porvoo refinery.

During the literature review ion exchange in general and its various applications were scrutinized. Methods for the preparation of zeolite catalysts and various test equipment were examined. At the same time the factors influencing ion exchange were investigated and the properties of zeolites were studied on a larger scale. The development of the method was started by testing the ion exchange equipment used by the company to map the current situation. At the same time information was obtained from the behaviour of the zeolite catalyst used in the thesis at different temperatures. Based on the data collected during the research, the construction of a new more dynamic ion exchange equipment was started. PI diagrams were made for the equipment and its risks to occupational safety were assessed. The process was conducted on a laboratory scale, based on the literature review.

Test runs were performed with dynamic equipment at different temperatures and with different strengths of ammonium nitrate solutions to obtain information on the progress of ion exchange and to develop the method to be more efficient. The success of the ion exchange was measured by the decrease in the sodium content of the zeolite. The results of the dynamic ion exchange method were in line with the results of the static method, as the sodium content in the zeolite catalyst decreased significantly compared to the initial sodium content of the zeolite catalyst. Better results in terms of the reduction of the sodium content can be achieved in the future by targeting the experimental conditions of the dynamic equipment and making suggestions for the improvement of the equipment presented in this thesis. The results were useful for further studies and the preparation of the zeolite catalyst; thus, the work can be considered successful in terms of method development.

Keywords: Ion exchange, Zeolite, Catalyst

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Neste Oyj	2
2.1	Öljynjalostus	2
2.2	Uusiutuvat polttoaineet	3
3	Ioninvaihto ja sen sovellukset	3
3.1	Kationinvaihto	4
3.2	Anioninvaihto	6
3.3	Happomuotojen ja kelaation vaikutus ioninvaihtohartseihin	7
3.4	Ioninvaihtolaitteet ja -prosessit	8
4	Zeoliitit ja niiden käyttö	9
4.1	Alkuperä	9
4.2	Rakenne ja huokoskoko	10
4.3	Zeoliittien käyttö	10
4.3.1	Zeoliittien käyttö yleisesti	11
4.3.2	Zeoliittien käyttö epäpuhtauksien poistossa	12
4.3.3	Zeoliittien ioninvaihto-ominaisuudet	14
5	Zeoliittikatalyytin valmistus	15
5.1	Zeoliitin esikäsittely	15
5.1.1	Jauhaminen	16
5.1.2	Lämpökäsittely	17
5.1.3	Liuoksen happamuuden muokkaus ja selektiivisyys	18
5.2	Zeoliitin ioninvaihto ja jatkokäsittely	19
5.2.1	Ioninvaihto	19
5.2.2	Zeoliitin kalsinointi	20
5.2.3	Materiaalien pesu	20
6	Teoriaosuuden johtopäätökset	21
7	Koeosuus	22

7.1	Staattinen menetelmä ja koesuunnitelma	22
7.2	Dynaaminen menetelmä ja koesuunnitelma	25
7.2.1	Työn vaiheet ja koesuunnitelma	25
7.2.2	Prosessilaitteisto	27
8	Tulokset ja tarkastelu	32
8.1	Staattinen menetelmä	33
8.2	Dynaaminen menetelmä	36
9	Havainnot dynaamisen laitteiston parantamiseksi	40
10	Yhteenveto ja johtopäätökset	42
10.1	Zeoliittikatalyytin suodatus ja käsittely	43
10.2	Menetelmien erot	43
10.3	Virtausnopeus ja prosessiliuoksen kierrätys	44
10.4	Yhteenveto	46
	Lähteet	47
	Liitteet	
	Liite 1: Zeoliittikatalyytin lämpötilakuvaajat	
	Liite 2: Ioninvaihdon suodosten pH-arvot	

Lyhenteet

- AAS: Atomiabsorptiospektrometri. Alkuainemäärittelyyn sopiva analyysimenetelmä.
- AEC: Ammoniumionin vaihtokapasiteetti.
- FCC: Fluid Catalytic Cracking. Leijukatalyyttinen krakkaus.
- M: Molaarisuus, mol/l.
- pH: Potential of hydrogen. Happamuus.
- PI-kaavio: Prosessi- ja instrumentointikaavio. Suunnitteludokumentti, jota käytetään prosessilaitteistojen kuvantamiseen.
- PTFE: Polytetrafluorieteeni eli teflonmateriaali.
- ppm: Parts per million. Miljoonasosa.
- RPM: Revolutions per minute. Kierroksia minuutissa.
- XRF: X-ray fluorescence. Röntgenfluoresenssi. Alkuainemäärittelyyn sopiva analyysimenetelmä.

1 Johdanto

Nykyaikana teollisuuden eri prosessien tehokkuuden maksimoiminen on tärkeämpää kuin koskaan aiemmin. Ilmastonmuutoksen edetessä pyritään keksimään entistä parempia ratkaisuja kestäväen kehityksen edistämiseksi. Teollisuuden biopolttoaineiden tuotanto on yksi näistä osa-alueista, jotka pyrkivät toimimaan mahdollisimman suurella hyötysuhteella kohti edellä mainittua tavoitetta. Tämän vuoksi prosesseissa käytettävien katalyyttien valmistus on erittäin tärkeää, sillä ilman niitä teollisuuden prosesseja ei saataisi tuotettua suotuisammissa olosuhteissa. Reaktioiden katalysointi edesauttaa kohti nopeampaa ja tehokkaampaa prosessia, joka myös osaltaan säästää luontoa. [1.]

Insinööriyö tehtiin Neste Oyj:lle, Catalyst and Refining-osastolla, joka kehittää uusia katalyyttisiä prosesseja ja katalyyttejä. Tutkimusmittakaavassa osasto myös kehittää ja ylläpitää raskasöljy- ja katalyyttianalytiikkaa. [1; 2.]

Työn tavoitteena oli kehittää protonimuotoisen zeoliittikatalyytin valmistusmenetelmää tehokkaammaksi uuden laitteiston avulla [3, s. 1]. Tarkoituksena oli tutustua yrityksen käytössä olevaan ioninvaihtolaitteistoon, jolla zeoliittikatalyyttiä valmistetaan, kirjallisuuskatsauksen sekä koeosuuden aikana.

Kirjallisuuskatsauksen tarkoituksena oli varmistaa, että kaikki materiaalien ja kemikaalien esivalmistelut, jotka voisivat edesauttaa prosessia, olisivat yrityksellä käytössä. Kirjallisuuskatsauksen aikana perehdyttiin ioninvaihtoon yleisesti ja tutkittiin zeoliitteja sekä niiden tarvitsemia reaktio-olosuhteita. Katalyytin valmistusta ajatellen tutustuttiin myös erilaisiin koelaitteistoihin.

Koeosuuden tavoitteena oli asentaa uusi ioninvaihtolaitteisto paikalleen ja suorittaa sillä ennalta suunnitellut koeajot. Edellä mainittujen koeajojen tuloksia tulokittiin näiden laitteistojen ja eri olosuhteiden välillä.

2 Neste Oyj

Neste Oyj on maailman suurin jätteistä ja tähteistä valmistetun uusiutuvan lentopolttoaineen sekä dieselin tuottaja. Suomalainen markkinointi- ja öljynjalostusyhtiö on ennen tunnettu nimellä Fortum Oil and Gas Oy. Vuonna 2019 Neste oli Suomen toiseksi suurin yritys, ja sillä on toimintaa 14 eri maassa. [1.]

Neste on pystynyt 70 vuodessa muuntautumaan paikallisesta öljynjalostajasta uusiutuvien polttoaineiden globaaliksi tuottajaksi. Vuonna 1944 Naantalissa aloitettiin Tupavuoren säiliöalueen rakentaminen ja se otettiin käyttöön joulukuussa 1946. Vuonna 1948 Neste perustettiin turvaamaan Suomen öljyn- ja energianhuoltoa. Tuolloin toimialoja olivat öljy- ja kemianteollisuus, varustamotoiminta, kaasun välittäminen sekä öljyn etsintä ja tuotanto. Lopulta vuonna 1957 Naantaliin valmistui öljyjalostamo. Porvoon Kilpilahden jalostamo valmistui vuonna 1965. [1; 2.]

Henkilöstöä Nesteellä työskenteli keskimäärin 4900 vuonna 2021. Nesteen jalostamokokonaisuus koostuu Suomessa neljästä tuotantolinjasta, joista kaikki sijaitsevat Porvoossa. Osassa tuotantolinjoista tuotetaan uusiutuvaa dieseliä. Naantalin kokonaisuus sisältää vielä laboratoriotoimintaa ja toimistotiloja. Uusiutuvaa dieseliä tuottavat jalostamot yhtiöllä on Singaporessa ja Rotterdammassa. Bahrainin perusöljylaitoksesta Neste omistaa toistaiseksi 45 prosenttia. [1; 2.]

2.1 Öljynjalostus

Korkealaatuisia öljytuotteita valmistetaan Oil Products -liiketoimintayksikössä. Lisäksi yksikkö tuottaa niihin liittyviä palveluja lento-, tie- ja meriliikenteelle sekä öljy- ja petrokemian teollisuudelle. Yhtiö siis jalostaa raakaöljystä ja syöttöaineista muun muassa dieselpolttoaineita, bensiinejä, laiva- ja lentoliikenteen polttoaineita, kevyitä ja raskaita polttoöljyjä, bensiinikomponentteja, perusöljyjä, bitumia ja liuottimia. Jalostuksessa raakaöljyjakeita krakataan katalyyttisesti, mihin esimerkiksi tässä työssä tutkittavia zeoliittikatalyyttejä käytetään. Käytettäviä syöttöaineita katalysoidaan eri prosessiolosuhteissa. Katalyyttien tutkimus ja

valmistus onkin yksi yrityksen osaamisalueista. Sivutuotteina raakaöljynjalostuksesta valmistuu nestekaasuja, rikkiä ja hiilidioksidia. [1.]

2.2 Uusiutuvat polttoaineet

Biopolttoaineiden tuottajana tunnettu Neste tutkii jatkuvasti uusia mahdollisia kestäviä raaka-ainevaihtoehtoja, kuten muoveja ja kemikaaleja. Raaka-aineista valmistetaan esimerkiksi uusiutuvaa dieseliä ja lentopolttoaineita. Tämän hetken tavoite on keskittyä yhdyskunta-, metsä- ja maatalousjätteiden, jätemuovin, levien sekä hiilidioksidin mahdollisiin raaka-ainesovelluksiin. Lisäksi Nesteen tavoitteena on käyttää 100 prosenttisesti uusiutuvaa sähköä vuoteen 2023 mennessä. [1.]

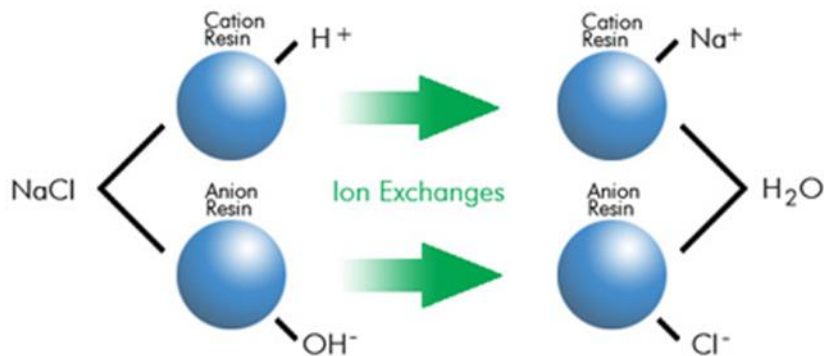
Renewable Aviation -liiketoimintayksikkö tuottaa uusiutuvia tuotteita lentoliikenteeseen. Renewable Polymers and Chemicals -liiketoimintayksikkö kehittää kiertotalousratkaisuja muovi- ja kemianteollisuudelle. Uusiutuvia tuotteita tieliihkenteen käyttöön tuottaa Renewable Road Transportation -liiketoimintayksikkö. Insinööritö tehtiin Renewable Polymers and Chemicals -liiketoimintayksikölle. [1.]

3 Ioninvaihto ja sen sovellukset

Ioninvaihdolla on monia sovelluksia teollisuuden alalla, mitä käsitellään tässä luvussa, jotta ne olisivat käsitteinä ymmärrettäviä työtä lukiessa. Zeoliittikatalyytin valmistuksessa käytettävän ioninvaihdon periaatteiden ymmärtäminen on olennaista opinnäytetyön tulkitsemisen kannalta.

Katalyytin valmistuksen ohella sovelluksia löytyy muun muassa analyttisestä kemiasta, biotekniikasta ja veden käsittelystä. Niin laboratoriossa kuin teollisessa mittakaavassakin ioninvaihtoa käytetään veden puhdistukseen, sivutuotteiden talteenottoon ja teollisuustuotteiden puhdistukseen. [4.]

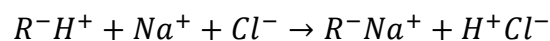
Ioninvaihtotekniikka perustuu Coulombin lain mukaisesti varautuneiden molekyylien käyttäytymiseen, kiinteään matriisiin kovalenttisesti sitoutuneiden vastakkaisvarauksellisten osien kanssa. [4.] Prosessissa siis liuoksen ionit, anionit ja kationit, vaihtuvat jonkin kiinteään matriisiin kationeihin ja anioneihin. Esimerkiksi kuvan 1 tilanteessa Na^+ - ja Cl^- -ionit vaihtuvat ioninvaihtohartsin sisältämiin vety- ja hydroksidi-ioneihin, tuottaen puhdasta vettä reaktiossa [5, s. 1].



Kuva 1. Kationivaihdin ja sen rinnalle sijoitettu anionivaihdin, joiden avulla Na^+ - ja Cl^- -ionit poistetaan vedestä [5, s. 1].

3.1 Kationinvaihto

Kationinvaihdossa kiinteään matriisiin eli ioninvaihtohartsin sisältämät protonit tai metallikationit vaihtuvat liuoksen kationeihin. Näin saadaan aikaan esimerkiksi seuraavan reaktioyhtälön mukainen tapahtuma [6, s. 61]:



Metallikationien vaihtaminen protoneiksi laskee käsiteltävän liuoksen pH-arvoa, kun taas metalli-ioneja vaihdettaessa natriumioneiksi liuoksen pH ei muutu. Kationinvaihtajat siis erottavat ja säilyttävät ioninvaihtohartsin negatiivisella pinnalla positiivisesti varautuneet ionit. [4.]

Kationinvaihtimia on saatavilla eri happovahvuuksilla olevilla, kiinteillä ioniryhmillä [7]. Yleisimpiä ovat vahvasti happamat hartsit, joissa on

sulfonihapporyhmiä $-\text{SO}^{3-}$, ja heikosti happamat hartsit, joissa on karboksyylihapporyhmiä $-\text{COO}^-$ [8]. Edellä mainituista karboksyylihapporyhmistä voidaan valmistaa hartseja eri happovahvuuksilla. Funktionaalisia ryhmiä sisältävien yksiköiden luonne ja konfiguraatio vaikuttavat dissosiaatiovakioihin. Esimerkiksi aryyli-sulfonihapot ovat vahvempia kuin alkyylisulfonihapot. [8.] Karboksyyli-ryhmiä sisältäviä, heikosti happamia hartseja valmistetaan hydrolysoimalla polyakryylinitriittiä tai polymetyylimetakrylaattia, minkä seurauksena saadaan aikaan polyakrylihappoa. Edellä mainituilla hartseilla on erittäin suuri affiniteetti maa-alkalimetallien ioneihin ja muihin kaksiarvoisiin kationeihin. [7.]

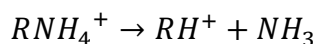
Vahvasti happamat hartsit muodostuvat ristisilloitetusta styreeni-di-vinyylibentseenikopolymeeristä. Sulfonihapporyhmiä sisältävää hartsia saadaan, kun polymeeriä sulfonoidaan klooririkki- tai rikkihapolla. [7.]

Tämän opinnäytetyön kationinvaihdon reaktio on seuraavan reaktioyhtälön mukainen:

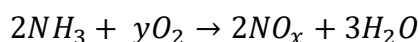


Työn tarkoituksena on siis kationinvaihdon avulla muokata natriumia sisältävää zeoliittikatalyyttiä protonimuotoiseksi. Ioninvaihdossa ammoniumnitraatista irtoaa ammoniumioni, joka kiinnittyy zeoliittiin natriumin tilalle. [3, s. 1.]

Ioninvaihdon jälkeen zeoliittia kalsinoidaan $500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ilmassa. NO_3^- -ioni on todennäköisesti liuennut ioninvaihdossa käytettyyn huuhteluveteen ja näin ollen poistunut veden mukana. [3; 9.] Ammoniakki vapautuu kalsinoinnin aikana seuraavan reaktion mukaisesti:

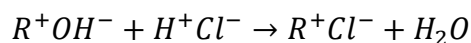


Zeoliittikatalyyttiin jää jäljelle vain H^+ -ioni. Samaan aikaan ammoniakki palaa kalsinoinnin aikana seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti:



3.2 Anioninvaihto

Anioninvaihdossa positiivisesti varautunut, kiinteä matriisi eli ioninvaihtohartsit vaihtaa liuoksen anioneja, yleensä kloridi- tai hydroksidi-ioneiksi. Tämän lisäksi reaktiossa muodostuu vettä. Anioninvaihtoa voidaan kuvata esimerkiksi seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti [6, s. 61]:



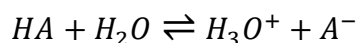
Positiivinen ioninvaihtohartsit siis erottaa ja säilyttää liuoksen negatiivisesti varautuneet ionit hartsin pinnalla [4]. Matriisi sisältää positiivisesti varautuneita ja emäksisiä tertiäärisiä amiineja, jotka luovuttavat liuokseen hydroksidi-ioneja muiden anionien tilalle. [7.]

Anioninvaihtajat voidaan jakaa kahteen ryhmään: vahvasti ja heikosti emäksisiin hartseihin. Vahvasti emäksiset anioninvaihtohartsit vaihtavat melkein kaikki anionit hydroksidi-ioneiksi. Ne myös sisältävät kvaternäärisiä ammoniumryhmiä, kuten esimerkiksi bentsyyli-trimetyyliammonium-ryhmän. Heikosti emäksiset anioninvaihtohartsit vaihtavat hydroksidi-ionejaan vahvojen happojen anioneihin. Ne sisältävät esimerkiksi tertiäärisiä amiiniryhmiä. Anioninvaihtajissa polymeerirunkona voi myös siis olla polystyreenirunko, joka on reagoanut amiinien tai ammoniakkin kanssa muodostaen aminojohdannaisia. [7.]

Anioninvaihto on kehitetty lähes yksinomaan synteettisillä orgaanisilla hartseilla. Aiemmin anioninvaihtohartsit olivat kondensaatiopolymeerejä, mutta nykyään ne on lähes kokonaan korvattu vakaammilla additiopolymeereillä. Tämä pätee niin anionin- kuin kationinvaihtajiin. Styreenityyppisten anioninvaihtimien kehittäminen saavutti merkittävän edistysaskeleen. Uudempien additiopolymeerien etuna on se, että niistä voidaan valmistaa monofunktionaalisia hartseja. Lisäksi niiden emästyyppien vahvuutta voidaan vaihdella heikon ja vahvan välillä. [8.] Anioninvaihtajina voidaan myös käyttää polyakryylipohjaisia hartseja [7].

3.3 Happomuotojen ja kelaation vaikutus ioninvaihtohartseihin

Happo- ja emäsmuodot määritettiin vuonna 1923 Brønsted-Lowry-teorian mukaan seuraavasti: happo toimii protonin luovuttajana ja emäs sen vastaanottajana. Lewis taas määrittäi vuonna 1924, Brønsted-Lowry-teoriaa myötäillen, hapon elektroniparin vastaanottajaksi ja emäksen sen luovuttajaksi. Veden ionisoitumisaste kuvaa Brønsted-Lowry-happojen vahvuutta liuoksessa. Hapon dissosioitumista esitetäänkin seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti. [10, s. 6.]



Hapon vahvuutta kuvataan dissosiaatiovakiolla K_a eli happovakiolla. Mitä suurempi K_a -arvo on, sitä vahvempi happo on ja sitä paremmin se dissosioituu liuoksessa. K_a -arvon muodostuminen esitetään kaavan 1 mukaisesti. [10, s. 6.]

$$K_a = \frac{[H_3O^+] * [A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

Vahvat hapot ovat siis lähes täysin ionisoituneita vedessä, jolloin $K_a \gg 1$.

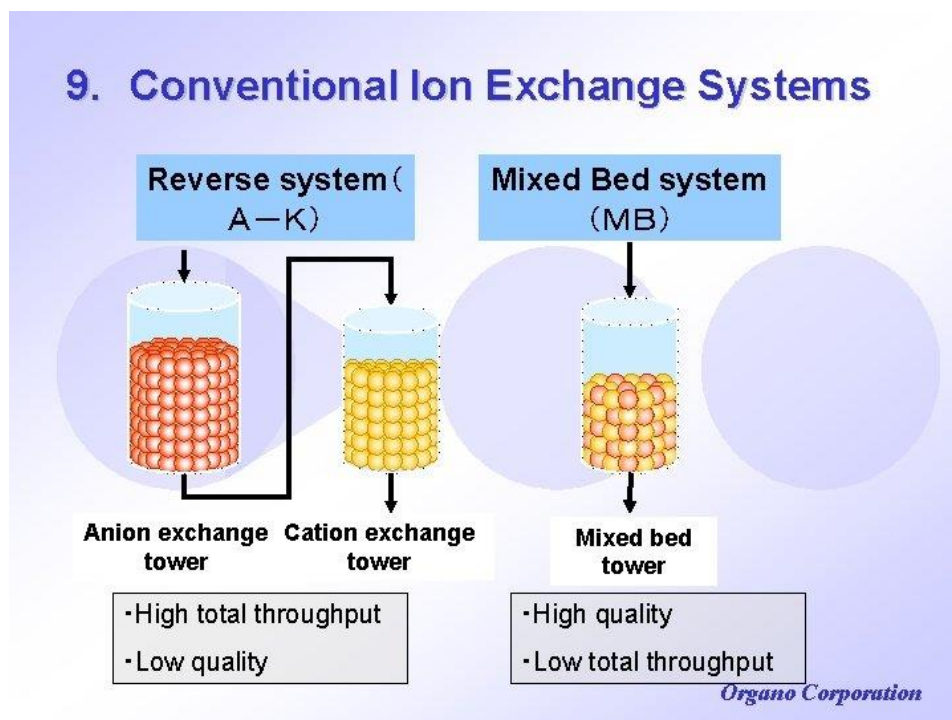
Useimmat orgaaniset hapot taas ovat heikkoja happoja, jotka omaavat pienemmän dissosiaatiovakion $K_a < 10^{-4}$. Ioninvaihtoa voidaan siis kuvata ja seurata ioninvaihtohartseissa, esimerkiksi pH:n avulla. [10, s. 7.]

Ioninvaihtohartsien toiminta voi perustua myös kelaatioon, jossa useaan saman molekyylin Lewis-emäksiseen ryhmään tarttuu Lewis-hapan metalli-ioni, jonka seurauksena muodostuu metallikompleksi eli kelaatti. Hartsissa on tuolloin usein muun muassa tioliryhmiä, jotka sitoutuvat raskasmetalleihin. Tiettyjen ioninvaihtohartsien kelatoimiskyky on riippuvainen liuoksen happamuudesta. Tällaiset hartsit sisältävät yleensä iminodietikkahappo-, aminofosfonihappo- sekä amidoksiiniryhmiä. Edellä mainituissa hartseissa metalleja voidaan erottaa selektiivisesti toisistaan pH:ta vaihtelemalla. [7.]

3.4 Ioninvaihtolaitteet ja -prosessit

Ioninvaihtohartsien rakenne koostuu tavallisesti pallomaisista rakeista, jotka ovat halkaisijaltaan 0,04–1 mm. Käytännössä 1 mm:n rae sisältää noin 10^{18} aktiivista kohtaa. Hartsien tehokkuutta voidaan kuvata suureella ioninvaihtokapasiteetti, yksikössä mmol/g kuivaa hartsia tai mmol/ml kosteaa hartsia. [11, s. 112.]

Ioninvaihtoa voidaan suorittaa kolonnissa sekä jatkuvatoimisena että panosprosessina. Kolonneja löytyy markkinoilta yksialustaisina, joissa on molemmat hartsit yhdessä. Kuvassa 2 tällainen yksialustainen kolonni näkyy oikealla puolella. Kuvassa 2 vasemmalla taas on kaksialustainen kolonni, jossa hartsit ovat erikseen. Edellä mainittu on käänteinen järjestelmä tyypilliseen kaksialustaiseen kolonniin verrattuna, sillä yleensä anioninvaihtaja on sijoitettu kationinvaihtajan jälkeen. [11, s. 113; 12.]



Kuva 2. Yksi- ja kaksialustaiset ioninvaihtokolonnit [12].

Kiinteää matriisia eli ioninvaihtohartsia on yleensä muokattu prosessin tarpeen mukaan. Pintaa voidaan karakterisoida muun muassa varauksen,

ionivahvuuden, happamuuden tai emäksisyyden säädöllä ja vaihdettavien ionityyppien mukaan. [4.] Ioninvaihtimia löytyykin kattava ja monipuolinen määrä. Esimerkiksi synteettiset epäorgaaniset aineet ja orgaaniset hartsit, nestemäiset ioninvaihtajat sekä luonnosta peräisin olevat orgaaniset aineet voivat toimia ioninvaihtimina. [11, s. 113.]

Monet ioninvaihtohartsit sisältävät kahta tai useampaa kiinteää ja erityyppistä ioniryhmää. Tällaisia hartseja kutsutaan ”bifunktionaaliseksi” tai ”polyfunktionaaliseksi”. On myös valmistettu hartseja, joissa on ionisia ryhmiä, joilla on tietyille vastaioneille korkea selektiivisyys. [8.]

4 Zeoliitit ja niiden käyttö

Insinööriyön yhtenä tavoitteena oli tutustua ionivaihdettavaan zeoliittikatalyyttiin ja sen ominaisuuksiin, minkä vuoksi tässä luvussa perehdytään tarkemmin zeoliittien rakenteeseen ja käyttöön eri kemian sovelluksissa.

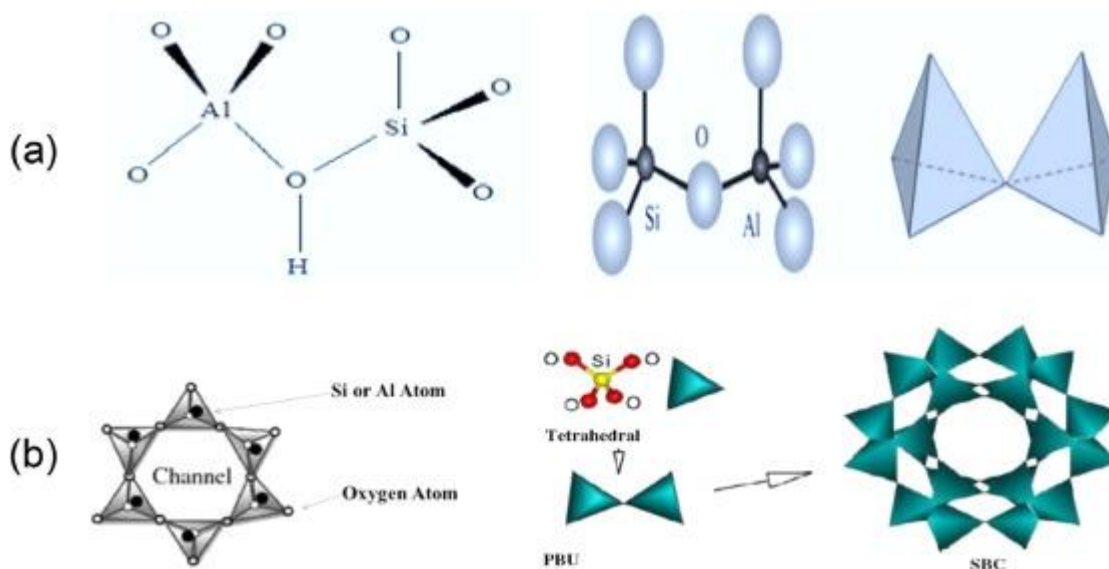
4.1 Alkuperä

Yli 266 vuotta sitten on tunnistettu luonnossa esiintyvän zeoliitin eli alumiinisilikaattimineraalin rakenne. Alumiinisilikaattimineraaleja ovat esimerkiksi morдениitti, faujasiitti, offretiitti, erioniitti, ferrieriitti ja chabasiitti. Nykyään katalyyysien yhteydessä ollaan erittäin kiinnostuneita zeoliittien rakenteellisista ominaisuuksista. Luonnossa esiintyvillä zeoliittien muodoilla on kuitenkin omat haasteensa, sillä ne sisältävät usein ei-toivottuja epäpuhtausfaaseja. Luonnon optimoimat ominaisuudet eivät myöskään aina sovellu katalyyttiin tarkoitukseen. Näiden lisäksi zeoliitin kemiallinen koostumus voi vaihdella paljonkin saman esiintymän kerrostumasta toiseen. [16, s. 180–181.] Edellä mainittujen seikkojen vuoksi zeoliitteja esikäsitellään yleensä ennen niiden käyttötarkoitusta.

4.2 Rakenne ja huokoskoko

Zeoliitit ovat huokoisia alumiinisilikaatteja, joissa on negatiivisesti varautunut tetraedrinen rakenne [10]. Ne omaavat suuren pinta-alan, huokoskoot molekyylialuella, adsorptiokyvyn, säädettävät adsorptio-ominaisuudet, vakaan stabiilisuden, muodon selektiivisyyden ja luontaisesti aktiiviset osat. [18.] Luonnonvarana edullinen ja runsas luonnonzeoliitti on kiteinen ja hydratoitunut, sillä huokokset ovat täynnä vettä, sekä alkali- ja maa-alkalikationeja.

Zeoliittirungon keskellä on alumiini- tai piiatomi, ja rakenteeseen on sitoutunut neljä happiatomia. [15.] Edellä mainittu rakenne on esitetty yksinkertaistettuna kuvassa 3.



Kuva 3. Zeoliittien yksinkertaistettu kaavio SiO_4 :n ja AlO_4 :n tetraedrisen rakenteen kokoonpanosta [15].

4.3 Zeoliittien käyttö

Zeoliittien monipuolinen rakenne, sekä ominaisuudet mahdollistavat niiden laajan käytön teollisuudessa. Tässä kappaleessa tutustutaan niiden käyttöön yleisesti sekä ioninvaihdossa. Tämä mahdollistaa paremman tulokannan insinöörityön koeosuuden zeoliittikatalyytin ioninvaihtoa ajatellen.

4.3.1 Zeoliittien käyttö yleisesti

Vuosien 1948–1955 aikana huomattiin huokoisten materiaalien mahdollisuudet katalyyseissä. Teollisen mittakaavan merkittävimpiä tapahtumia oli synteettisten faujasiittien, zeoliitti X:n ja Y:n käyttöönotto vuonna 1962. Zeoliitteja hyödynnettiin raskaiden öljytisleiden nestekatalyyttisessä krakkauksessa eli FCC-yksikössä, joka on maailmanlaajuisesti yksi tärkeimmistä kemiallisista prosesseista. Uudet zeoliittipohjaiset katalyytit lisäsivät arvokkaimman bensiinin tuotantoa huomattavasti ja olivat paljon aktiivisempia, kuin amorfiset piidioksidialumiinioksidikatalyytit, joita käytettiin aiemmin. [16, s. 180–181.]

Protonivaihdettuja zeoliitteja on hyödynnetty teollisissa prosesseissa kemiallisina raaka-aineina ja kuten jo aiemmin mainittu, raakaöljyjakeiden krakkauksessa petrokemian osa-alueella. Erityisen hyödyllisiä zeoliitit ovat teollisina vedenpehmentysaineina, koska ne pystyvät suorittamaan kationinvaihdon. Zeoliitin negatiivisen rungon varausta tasapainottamassa olleet kationit voivat siis vaihtua vesiliuoksen kationeihin. Prosessia hyödynnetään radioaktiivisten aineiden, kuten Cs⁺- ja Sr²⁺-kationien poistossa nestemäisestä ydinjätteestä, sekä myrkyllisten raskasmetallikationien poistamisessa valuma- ja pohjavesistä. [13, s. 223–284.]

Luonnonzeoliitteja on käytetty muun muassa molekyyliseulonnessa, katalyyseissä ja adsorbentteina sekä molekyyliominaisuuksiensa että korkean kationinvaihtokyvyn ansiosta. [14.] Mikrohuokoisen kiintoaineen ansiosta molekyylijä voidaan adsorboida, esimerkiksi aineiden erotus- ja puhdistusprosesseissa, katalysoitaessa kemiallisia reaktioita tai puhdistettaessa ympäristöä. On todettu, että zeoliiteilla kiinteiden hiukkasten poistokyky on jopa 45 % suurempi, kuin hiekalla [17]. Ympäristöystävällisiä lähestymistapoja haettaessa zeoliitit ovat keskeisessä asemassa, sillä orgaanisten liuottimien tarve on minimoitu. [13, s. 223–284; 14.] Näiden ainutlaatuisten ominaisuuksien vuoksi zeoliittien käyttö ei rajoitu vain katalyyysiin, vaan niiden käyttö erittäin valikoivina adsorptiomateriaaleina tekee zeoliiteista välttämättömiä teollisissa erotustehtävissä. Ilman zeoliittisia materiaaleja on hankala kuvitella esimerkiksi kaasujen erottamista,

puhdistamista, erityisesti swing-adsorptiotekniikoita tai jäteveden- sekä vedenkäsittelyä. [18.]

Zeoliittien katalyyttisten ominaisuuksien lisätutkimus sekä modifioitujen zeoliittien kemiallisen ja fysikaalisen stabiiliuden parantaminen mahdollistaisi niiden tehokkaan käytön orgaanisten epäpuhtauksien katalyyttisessä hajotuksessa. Zeoliitin tuotantoprosessia esimerkiksi zeoliittikatalyyttiä valmistettaessa voidaan optimoida säätämällä uunin lämpötilaa, aikaa ja mittoja kalsinoinnin aikana, jotta saataisiin aikaan zeoliitti, joka on pallomaisesti muotoiltu. Näin mekaaniseen lujuuteen negatiivisesti vaikuttavat terävät reunat vähentyvät. [20.]

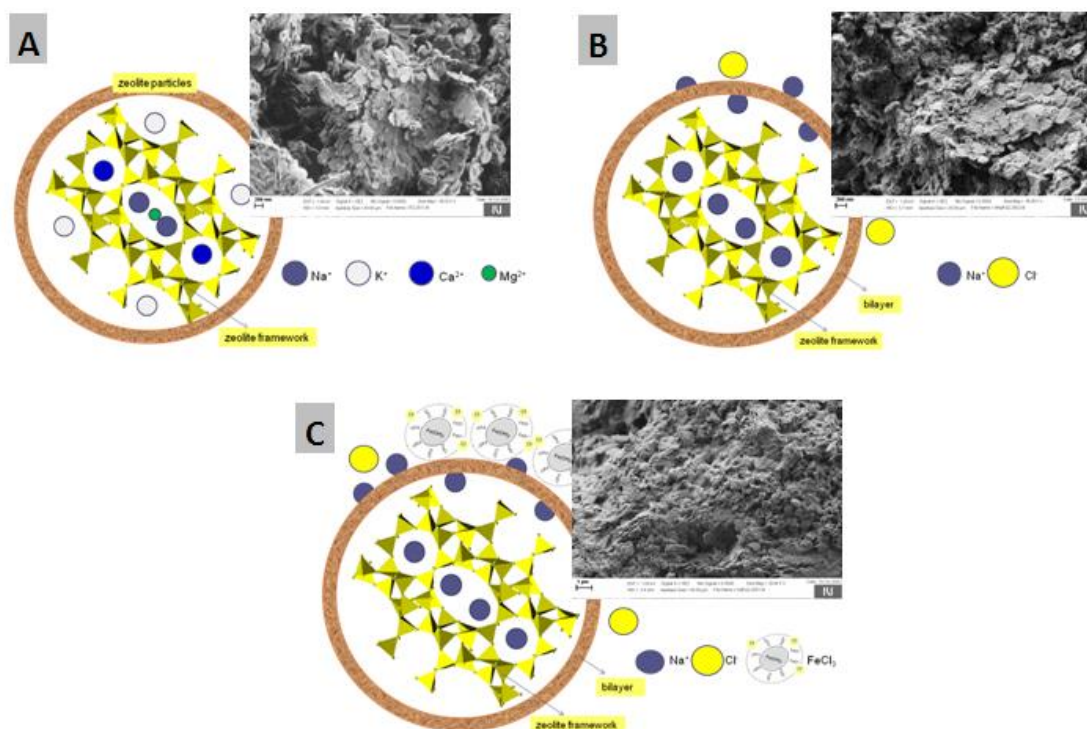
4.3.2 Zeoliittien käyttö epäpuhtauksien poistossa

Zeoliitteja sovelletaan myös orgaanisten epäpuhtauksien ja myrkyllisten anionien yhteispoistossa. Tällöin käytetään pinta-aktiivisilla aineilla modifioituja zeoliitteja (Surfactant-modified zeolites, SMZ). Zeoliitteja, joihin on aiemmin ladattu yhteissaostuvia metallikationeja, kuten Ag^+ ja Pb^{2+} , voidaan käyttää myrkyllisten anionien poistossa, sillä edellä mainitut metallikationit muodostavat yhdessä zeoliitin kanssa käytännössä liukenemattomia komplekseja. Myrkylliset anionit, kuten arseniitti, kromaatti, arsenaatti, syanidi ja radioaktiivinen jodidi, adsorboituvat zeoliittiin ja poistuvat liuoksesta. [13, s. 223–284.]

Luonnollisten zeoliittien hyödyntäminen ioninvaihdossa on keskittynyt ammoniumionin ja raskasmetallien poistoon. Yleisesti zeoliitteja on käytetty enemmän kationien, kuin anionien poistoon. Jätevedessä on kuitenkin kationien lisäksi laajalti anioneja sekä orgaanisia yhdisteitä, joiden poistoon luonnollista zeoliittia ja sen muunneltuja muotoja on myös käytetty. [14.]

Kuten edellä on mainittu, modifioitujen zeoliittien on osoitettu kykenevän sitoutua myös anioneihin, kuten kromaatteihin ja arsenaatteihin. Sitoutumiseen vaikuttaa käsittely esimerkiksi epäorgaanisilla suoloilla, kuten NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 , NH_4Cl tai FeCl_3 . Edellä mainittujen suolojen on mahdollista sitoutua myös stabiileihin tai vähemmän stabiileihin yhdisteisiin. Tilannetta voidaan tarkastella

kuvan 4, A-kohdan tilanteessa. Olosuhteiden ollessa normaalit zeoliittirungon suuret ontelot sekä kanavien sisääntulot täyttyvät vesimolekyyleillä. Nämä vesimolekyylit asettuvat ionivaihdettavien kationien ympärille. Kun zeoliittia taas käsitellään esimerkiksi NaCl-liuoksella, liuoksen kationit (H^+ tai Na^+) vaihtuvat rungon kationeihin (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) helpommin, kun vesimolekyylejä ei muodostu onteloihin. Tilanne on esitetty kuvan 4 tilanteessa B. Kun halutaan poistaa anioneita vedestä, zeoliitin pinta tulisi modifioida epäorgaanisella suolaliuoksella, kuten $FeCl_3$. Tällöin pinnan adsorption seurauksena muodostuu oksihydrokseja, jotka taas muodostavat stabiilimpia komplekseja liuoksen anionien kanssa. Kuvan 4, tilanteen C (esiintymät Serbiasta ja Kroatiaasta) modifikaatio voi synnyttää zeoliitin pinnalle adsorptiokerroksen ja zeoliitin pintavaraus voi mahdollisesti muuttua negatiivisesta positiiviseksi. Tilanne mahdollistaisi myös anioninvaihdon modifioituilla zeoliiteilla. [20.]



Kuva 4. SEM-kuvat luonnollisesta zeoliitin pinnasta ja rakenteesta kemiallisen modifioinnin jälkeen [20].

Toinen vaihtoehto on käsitellä zeoliittia orgaanisilla pinta-aktiivisilla aineilla, kuten heksadekyylitrimetyyliammonium-bromidi (HDTMA), jotka adsorboituessaan

pinnalle saavat aikaan pinta-aktiivisten misellien muodostumisen. Sama tapah-
tuma voi myös johtaa positiivisesti varautuneiden oksihydroksidien muodostumi-
seen, jonka ansiosta zeoliitti voi sitoutua negatiivisiin anioneihin. [20.]

4.3.3 Zeoliittien ioninvaihto-ominaisuudet

Zeoliittien huokoisen, negatiivisesti varautuneen runkorakenteen ja pienten,
huokosissa liikkuvien, positiivisten kationien ansiosta niitä on tyypillisesti hyö-
dynnetty ioninvaihtimina. [16, s. 180–181.] Huokosiin järjestäytyneet kationit ta-
soittavat kokonaisvarauksen, ja niiden muodostama ionisidos zeoliitin rakenteen
kanssa tarjoaa mahdollisuuden ioninvaihdolle. Luonnolliset zeoliitit kuuluvat pin-
nan negatiivisen varauksen vuoksi kationinvaihtimien ryhmään, joka aiheutuu
piin isomorfisesta korvautumisesta alumiinilla primaarisissa rakenteissa [20].

Ionien kilpaillessa keskenään liuoksessa adsorptiokapasiteetti on pienempi io-
nia kohti liuoksen sisältäessä useita erilaisia kationeja. Tämä johtuu siitä, että
zeoliitit ovat suhteellisen selektiivisiä eri ioneille. Lisäksi veden lämpötila ja
koostumus ylipäättään vaikuttavat reaktioon. Myös aiemmin mainittu zeoliitin ra-
kenne, kuten varaus ja hydratoitunut halkaisija vaikuttavat paljon adsorption ja
ioninvaihdon etenemiseen. [17.]

Ioninvaihtimen selektiivisyys kationien ja anionien suhteen riippuu zeoliitin huo-
kosten sähkökentän voimakkuudesta. Alhaisen sähkökentän voimakkuuden ja
suuren Si-pitoisuuden omaavien zeoliittien, kuten klinoptiloliitti, on todettu ole-
van selektiivisimpiä alhaisemman varaustilan kationeja kohtaan. Tällaisia ka-
tioneja ovat esimerkiksi K^+ , NH_4^+ , Ag^+ ja Cs^+ . Suuren sähkökentän voimakkuu-
den sekä korkean Al-pitoisuuden omaavat zeoliitit ovat taas selektiivisempiä ka-
tioneille, joilla on korkea varaustiheys, kuten Na^+ ja Li^+ . [20.]

Ioninvaihdossa zeoliitti suspendoidaan sekoittaen vesiliuokseen, jossa on liukoi-
sia suoloja ja haluttu kationi. Seos tulisi lämmittää noin 90 °C:seen. Valitetta-
vasti menetelmällä on omat rajoitteensa, sillä kationi saattaa olla liian iso eikä
mahdu hydraattikuorineen zeoliitin huokosiin. On myös mahdollista, että suola,

joka sisältää kationin halutussa valenssillassa, on veteen liukenematon tai epästabiili, jolloin prosessi tapahtuu erittäin hitaasti. [16, s. 180–181.]

5 Zeoliittikatalyytin valmistus

Ioninvaihtoa käytetään zeoliittikatalyytin valmistuksessa, kun halutaan valmistaa tietynlaisen rakenteen sekä tarkat kemialliset ominaisuudet omaava katalyytti johonkin tiettyyn katalyysireaktioon. Katalyytistä halutaan tuolloin yleensä irrottaa jokin tietty kationi tai anioni ja vaihtaa se menetelmässä käytettävän liuoksen ioneihin. Tämän seurauksena yhdisteen ominaisuudet muuttuvat ja saadaan haluttu katalyysireaktio aikaiseksi. [3, s. 1.]

Esimerkiksi tässä insinööriyössä tutkitussa menetelmässä natriumia sisältävästä zeoliitista erotetaan natriumkationi ja se korvataan vetyionilla jatkokäyttöä varten. Ennen ioninvaihtoa zeoliittia tulee työhöjään mukaan esikäsitellä muun muassa kuivaamalla sitä lämpökaapissa. Ioninvaihto etenee siten, että zeoliittikatalyytin annetaan reagoida lämmitetyssä ammoniumnitraattiliuoksessa. Tämän jälkeen katalyytti pestään kuumalla ionivaihdetulla vedellä. Haluttuun ionipitoisuuteen päästään toistamalla ioninvaihto niin monta kertaa, kuin on tarve. Lopuksi zeoliitti vielä kalsinoidaan 500-asteisessa ilmassa. [3, s. 2.]

5.1 Zeoliitin esikäsitely

Zeoliitteja, joilla on korkea ammoniuminvaihtokapasiteetti eli AEC sekä hyvä mekaaninen lujuus, on rajoitetusti markkinoilla. Tämä tuottaa omat haasteensa ioninvaihtoprosessiin ja näin ollen myös zeoliittikatalyytin valmistukseen. [19.] Ammoniumin poistolle zeoliittien dynaaminen kapasiteetti on yleensä noin 16,2 mg/g. [17]. Ioninvaihtoprosessia pystytään tehostamaan zeoliitin erilaisilla esikäsitelymenetelmillä.

Ioninvaihdon tehokkuus zeoliittikatalyyttiä valmistaessa riippuu liuoksen lämpötilasta, pH-arvosta, ionivahvuudesta ja prosessin paineesta, kun käytetään modifioituja tai luonnollisia zeoliitteja. Myös liuoksen ja zeoliitin kosketusaika sekä

muiden orgaanisten yhdisteiden ja anioneiden läsnäolo vaikuttavat tehokkuuteen. Ennen kaikkea zeoliitin tyyppi ja sen määrä, partikkeleiden kokojakauma, sekä anionien/kationien alkupitoisuus vaikuttavat tapahtumaan. Liuoksen esikäsittelyn ja virtausnopeuden on todettu vaikuttavan kationinvaihtoon huomattavasti. Edellä mainittujen lisäksi zeoliitin partikkelikoko, mahdollinen pintapöly tai muut epäpuhtaudet ja tehty esikäsittely vaikuttavat olennaisesti ioninvaihdon tehokkuuteen. [20.]

5.1.1 Jauhaminen

Ioninvaihdon ja katalyytin valmistuksen helpottamiseksi muokattavan katalyytin tulisi olla hienojakoista. Katalyytti olisi hyvä jauhaa ennen ioninvaihtoa, koska jos agglomeroidut hiukkaset ovat kovia, prosessi ei ole tehokas. [21.] Tämän opinnäytetyön tapauksessa muokattava zeoliittikatalyytti oli jo valmiiksi käsitelty jauhemaiseksi, eikä sitä tarvinnut muovata ennen ioninvaihtoa. Alla olevassa kappaleessa on käyty läpi mahdollista katalyytin esikäsittelyä, jos muokattava katalyytti ei ole jo valmiiksi jauhemaisessa muodossa.

Jauhaminen voidaan suorittaa joissain tapauksissa erittäin nopealla sekoituksella, mutta yleensä tarvitaan pyörivä kiekko- tai kuulamyly. Joissain tapauksissa liian nopea sekoitus on haitallista, mutta katalyytin ollessa esimerkiksi vesiliuoksessa voidaan harkita potkurityyppisten terien käyttöä. Vesiliuoksessa ei ole välttämätöntä estää hiukkasten hajoamista, joten edullisempien potkurityyppisten terien käyttöä voidaan myös harkita, tilanteen sen mahdollistaessa. Joissain tapauksissa potkurien ja turbiinien aiheuttaessa liiallista materiaalin leikkautumista voidaan myös käyttää melatyyppistä vaihtoehtoa. Kuitenkin ioninvaihdon helpottamiseksi tämä haitallinen leikkausvaikutus voi olla etuna, jotta saadaan sakan partikkelit hajotettua. Voidaan siis todeta potkuri- ja turbiinityyppien olevan prosessiin soveltuvia. Liialliseen leikkaukseen voidaan vaikuttaa muuntamalla pyörimisnopeutta. Vaihtelevaa nopeutta käytetään tapauksissa, joissa tietty säiliö on käytössä erityyppisille saostumille, yhden tietyn katalyytin kanssa ja molemmat vaativat eri pyörimisnopeuden. [21.]

5.1.2 Lämpökäsittely

Zeoliittien kemiallinen käsittely ja lämpökäsittely ennen ioninvaihtoa voi vaikuttaa kationien kulkeutumiseen sijainnillisesti eri paikkaan sekä edesauttaa materiaalin huokosten avautumista. Huokosten avautuminen taas tehostaa zeoliittikatalyytin valmistusta, kun ioninvaihto helpottuu. Huokostilavuus on aiempien tutkimusten mukaan lisääntynyt lämpökäsittelyn seurauksena, kun vesimolekyylit ja orgaaniset aineet poistuvat huokoskanavista käsittelyn seurauksena. Lämpökäsittely ennen ioninvaihtoa voidaan toteuttaa esimerkiksi kuivaamalla zeoliittia lämpökaapissa tai kalsinoimalla sitä kuumassa ilmassa. Veden on oletettu muodostavan kanavissa noin 15–25 % kokonaismassasta. Zeoliittien käytön tehostamiseksi ioninvaihdossa tulisi selvittää käytettävän zeoliitin kuivumisominaisuudet sekä rakenteellinen stabiilius. Voidaan siis olettaa tiettyjen luonnonzeoliittien kestävän lämpökäsittelyä taulukossa 1 mainittuihin lämpötiloihin asti. Vesi voidaan poistaa zeoliitin rakenteesta kuumentamalla sitä noin 400 °C:seen. Zeoliitin hydrataatio on lähteen mukaan ollut noin 17 % korkeampi rautamodifioiduissa zeoliiteissa kuin Na-modifioiduissa- ja luonnonzeoliiteissa, mikä tulisi ottaa käsittelyssä huomioon. [20.]

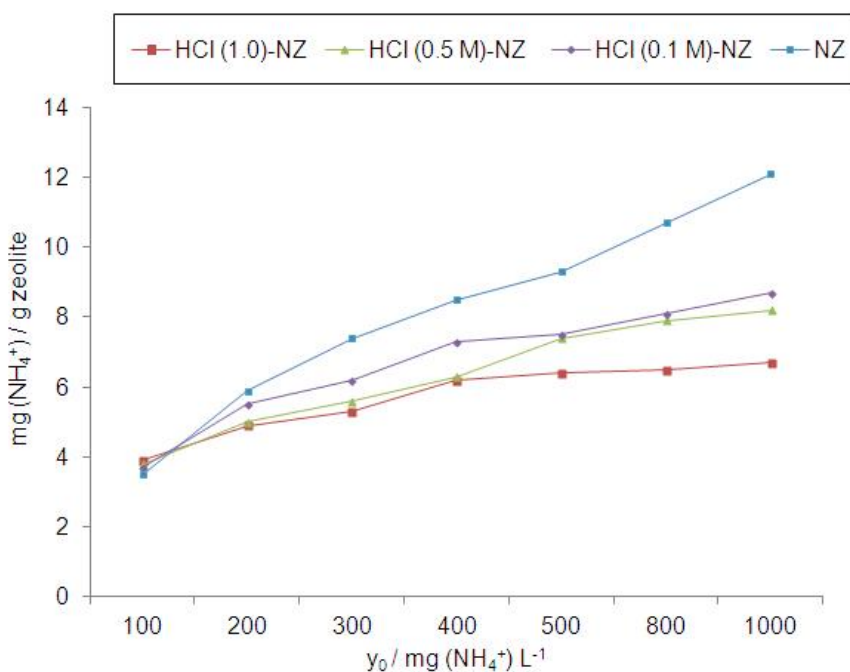
Taulukko 1. Muutamien luonnonzeoliittien rakenteellinen stabiilius eri lämpötiloissa [20].

Luonnollinen zeoliitti	Rakenteellinen vakaus
Analsiimi	700 °C:seen asti
Laumontiitti	500 °C:seen asti
Erioniitti	750 °C:seen asti
Mordeniitti	800 °C:seen asti
Heulandiitti	300 °C:seen asti
Klinoptiloliitti	750 °C:seen asti

Tiettyjä lämpöanalyysimenetelmiä on käytetty massahäviön muutoksen selvittämiseen sekä tilanteissa, kun on haluttu lisätietoa zeoliitin kiteytymisestä ja adsorptiosta. Näitä analyysimenetelmiä ovat muun muassa differentiaalinen termoaalyysi (DTA) ja termogravimetrinen/differentiaalinen termogravimetrinen analyysi (TGA/DTG). [20.]

5.1.3 Liuoksen happamuuden muokkaus ja selektiivisyys

Kuten jo aiemmin on mainittu, kemiallisella käsittelyllä on vaikutus siihen, kuinka hyvin NH_4^+ -ionit tarttuvat zeoliitin pinnalle katalyyttiä valmistaessa. Eri HCl-pitoisuuksilla käsitellyt zeoliitit käyttäytyvät ioninvaihdossa eri voimakkuudella, kuten kuvasta 5 käy ilmi. Mitä suuremmalla hapon konsentraatiolla zeoliitti on käsitelty, sitä heikompi ioninvaihtokapasiteetti NH_4^+ -ioneja kohtaan on. Kuvan 5 sininen kuvaaja esittää tilannetta, jossa zeoliittia ei ole käsitelty hapolla lainkaan, ja tällöin zeoliitti sitoo ammoniumioneja parhaiten. Punainen kuvaaja taas esittää tilannetta, jossa zeoliittia on käsitelty vahvimmalla HCl-pitoisuudella, ja tällöin zeoliitti sitoo heikoiten ammoniumioneja. [20.]



Kuva 5. NH_4^+ -ionien sitominen liuoksesta zeoliittiin eri HCl-pitoisuuksilla käsitellyillä luonnonzeoliiteilla. Pystyakseli kuvaa, paljonko NH_4^+ -ioneja sitoutuu yhteen grammaan zeoliittia. Vaaka-akseli kuvaa NH_4^+ -ionien massakonsentraatiota liuoksessa. [20.]

5.2 Zeoliitin ioninvaihto ja jatkokäsittely

Ioninvaihdolla ja katalyytin jatkokäsittelyllä on merkittävä vaikutus valmistettavan zeoliittikatalyytin lopullisiin ominaisuuksiin. Tässä kappaleessa on käsitelty ioninvaihtoa ja jatkokäsittelyä yleisesti, jotta koeosuuden eri työvaiheet olisivat paremmin ymmärrettävissä työtä luettaessa.

5.2.1 Ioninvaihto

Ioninvaihdolla ja sen reaktion sujuvuudella on huomattava merkitys zeoliittikatalyyttien valmistuksessa. Haluttua zeoliittikatalyyttiä ei saada aikaan, jos ioninvaihto ei suju tehokkaasti. Alla olevassa kappaleessa on esitetty pari esimerkkiä, millaisia katalyyttejä tarvitaan missäkin prosessissa sekä miten niiden valmistuksessa käytettävää ioninvaihtoa saadaan tehostettua.

Bifunktionaalisia katalyyttejä tarvitaan kevyen bensiinin isomeroinnissa ja raskaiden maaöljytisleiden krakkauksessa, jotka prosessoidaan vetypaineessa. Bifunktionaalisten katalyyttien tulisi sisältää vetyä aktivoivan komponentin, joka on yleensä jalometalli, kuten platina tai palladium. Tämän lisäksi bifunktionaalista katalyytistä tulisi löytyä Brønsted-happokohtia. Edellä mainitut jalometallit voidaan kätevästi viedä zeoliitin huokosiin ioninvaihdolla, kationisten muotojen avulla $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tai $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Tätä seuraa amiiniligandien terminen poisto. [16, s. 180–181.]

Tilanteessa, jossa kationi on liian iso eikä mahdu hydraattikuorineen zeoliitin huokosiin, zeoliitin muoto voidaan myös valmistaa kiinteän olomuodon ioninvaihdolla. Edellä mainitussa tilanteessa sekoitetaan tarkasti tulevan kationin sisältävä yhdiste, kuten halogenidi, ja zeoliitti, joka on H^+ -muodossa. Tämän jälkeen seos kuumennetaan inertissä kaasuvirrassa. [16, s. 180–181.]

5.2.2 Zeoliitin kalsinointi

Yleensä zeoliittia tulee esikäsitellä ennen ioninvaihtoa, jotta reaktio on mahdollisimman tehokas. Luvussa 5.2.1 mainittiin, että moniin ioninvaihtosovelluksiin tarvitaan zeoliitin Brønsted-happomuotoa. Sitä voidaan zeoliiteissa luoda lisäämällä ammoniumioneja ja lämpökäsittelmällä eli kalsinoimalla seosta. Edellä mainittu happomuotojen lisäys onnistuu myös lisäämällä moniarvoisia metallikationeja, esimerkiksi maametallien kationeja, ja lämpökäsittelmällä seosta. [16, s. 180–181.] Zeoliittia voidaan kalsinoida myös ioninvaihdon jälkeen, jotta tietyt ionit haihtuvat pois. Esimerkiksi tässä insinööriyössä kalsinoinnin aikana ammoniakki palaa pois ja näin päästään eroon ylimääräisestä tyypestä, jota zeoliittiin oli ioninvaihdosta jäänyt.

5.2.3 Materiaalien pesu

Metallikatalyytit, kuten myös zeoliitti, olisi tutkimusten mukaan hyvä pestä työvaiheiden välissä tietyin väliajoin. Kuten jo aiemmin on mainittu, katalyytin esipesun on ajateltu edistävän ioninvaihdon tehokkuutta. Myös pesu ioninvaihdon jälkeen on olennainen osa katalyytin valmistusta, koska tällöin saadaan ylimääräiset ionit huuhtoutumaan pois veden mukana. Esimerkiksi tämän insinööriyön tapauksessa NO_3^- -ioni huuhtoutuu veteen liuenneena pois [9].

Saostuessaan metallikatalyyteillä on taipumus sulkea vieraita ioneja, minkä vuoksi pesu ei kuitenkaan aina onnistu täydellisesti. Tällaisia niin sanottuja kiinnittyneitä ioneja ovat muun muassa alkalimetallit ja natriumionit sekä anioniset kloridi ja sulfaatti. Jos ionit, esimerkiksi $-\text{SO}_4^{2-}$ ja Cl^- , ovat karbonaatteja sekä hydroksideja sisältävässä liuoksessa tai geelityyppisessä seoksessa, saostuminen tapahtuu niin tiukkaan, että pesu ei yksinkertaisesti poista niitä riittävästi. Kun saostuma on tuore, yksinkertaiselle pesulle on vaihtoehtona suodattaa, kuivata ja kalsinoida katalyytti. Kalsinoinnissa tavoitteena on kuumentaa malmi, jolloin se hajoaa ja erottaa helpommin haihtuva tuote pois seoksesta. [21.] Haihtuvien komponenttien, kuten karbonaatti ja nitraatti, ei uskota olevan harmillisia kiinnittyneille ioneille. Kalsinointi vapauttaa niin sanottuja kiinnittyneitä ioneja,

joita voidaan siirtää vesipesulla tai esimerkiksi ammoniumkarbonaatilla tehtävän ioninvaihdon avulla. Tällöin karbonaatti vaihtuu anionien kanssa ja ammoniumioni kationien kanssa, minkä jälkeen ionit voidaan pestä pois ja korvata katalyyssissä haihtuvien NH_4^+ ja CO_3^- kanssa. Ioninvaihdon jälkeen katalyytin kuivauksessa esiintyvät haihtuvat ionit haihtuvat pois. Tämän vuoksi valmistettava katalyyttiä on olennaista kalsinoida ioninvaihdon jälkeen tai vaihtoehtoisesti kuivata, jolloin ylimääräiset ionit poistuvat. [21.]

6 Teoriaosuuden johtopäätökset

Opinnäytetyössä tutkittavan ioninvaihdon työohjeen mukaan osa edellä mainituista zeoliitin esivalmisteluista on havaittu toimivaksi ja näin ollen käytössä yrityksellä nykyisessä ioninvaihtomenetelmässä, jolla valmistetaan protonimuotoista zeoliittikatalyyttiä. Siksi niitä ei tulisi jättää pois uudella dynaamisella laitteistolla tehtävissä koeajoissakaan. [3.]

Ioninvaihdon tehostamiseksi esivalmistelut, jotka eivät vielä olleet käytössä, kuten katalyytin esipesu, voitaisiin harkita otettavan käyttöön, jos analyysien tulosten perusteella näin tulisi toimia. Valmistettavan katalyytin tulisi myös olla jauhemaisista ennen ioninvaihtoa, jotta reaktio tapahtuu tehokkaasti. Jos katalyytti ei ole vielä jauhemaisessa muodossa, tulisi pohtia eri vaihtoehtoja jauhamisen suhteen, kuten luvussa 5,1 on esitetty. [21.]

Kun ioninvaihtoa tehdään koeosuuden aikana uudella dynaamisella laitteistolla, liuoksen virtausnopeus zeoliittikatalyytin läpi tulisi säätää oikeanlaiseksi. Edellä mainittu viipymäaika zeoliitin ja liuoksen välillä tulisi olla linjassa staattisen menetelmän koeajan suhteen, jotta prosessi olisi tehokas. [20.]

Tämän opinnäytetyön ioninvaihdon kannalta olennaista on zeoliittikatalyytin lämpökäsittely ennen ioninvaihtoa ja sen jälkeen. Koeosuuden aikana tulisi pohtia juuri kyseiselle käsiteltävälle zeoliitille parhaimmat lämpökäsittelyt tutkijoiden ja asiantuntijoiden kanssa. Kirjallisuuskatsauksessa on todettu lämpökäsittelyn ennen ioninvaihtoa auttavan materiaalin huokosten avautumisessa ja näin ollen

vaikuttavan ioninvaihdon tehokkuuteen. Olennaista koeosuudessa käsiteltävälle zeoliitille on myös kalsinointi ioninvaihdon jälkeen, jotta ylimääräiset ionit saadaan poistettua katalyytistä. [20.]

7 Koeosuus

Koeosuuden ideana oli selvittää nykyisen käytössä olevan ioninvaihtomenetelmän tilanne materiaalien esivalmisteluiden sekä koeolosuhteiden osalta ja mahdolliset kehityskohteet. Nykyinen käytössä oleva staattinen menetelmä on sellaisenaan tehokas, mutta se sisältää tiettyjä työvaiheita, joita haluttaisiin dynaamisessa menetelmässä nopeuttaa. Ideana oli lähteä kehittämään valmiille menetelmälle dynaamisempaa laitteistoa.

Koeosuuteen kuului myös olennaisena osana tehty riskiarvio, jossa tutkittiin valitsevat koeolosuhteet ja käytettyjen kemikaalien ominaisuudet työturvallisuuden näkökulmasta.

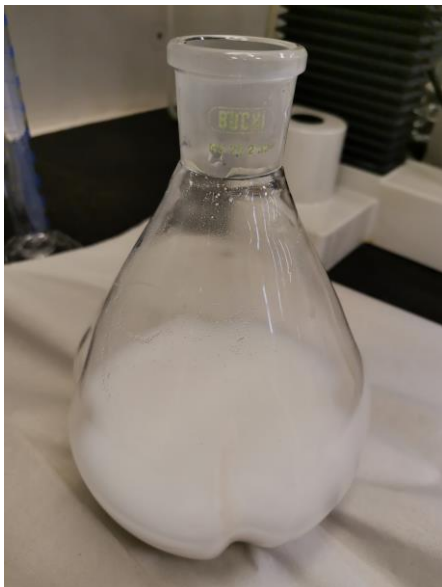
7.1 Staattinen menetelmä ja koesuunnitelma

Yrityksen käytössä olevalla ioninvaihtomenetelmällä valmistetaan protonimuotoista zeoliittikatalyyttiä. Käytössä olevalla staattisella laitteistolla suoritettiin tietyt koeajot, joiden analyysien tuloksista saatiin vertailupohja uuden dynaamisen laitteiston kokeiden tuloksille.

Y-zeoliitti, jota muokattiin, oli ZSM-5-alumiinisilikaatti, jota käytetään muun muassa öljyteollisuudessa hiilivetyjen isomeroinnin katalyysaattorina [22]. Tämä synteettinen katalyytti, jota muovataan, sisältää natriumia ioninvaihtopaikoissa. Natrium halutaan vaihtaa H^+ -muotoisiksi ioneiksi, sillä natriumionit heikentävät zeoliitin tiettyjen kohtien toimintaa rakenteessa. [3, s. 1.]

Esikäsittelynä ionivaihdettavaa zeoliittikatalyyttiä kuivattiin haluttu määrä muhveliunissa $120\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa. Katalyytti lämmitettiin huoneenlämmöstä nopeudella $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ja pidettiin tavoitelämpötilassa kahden tunnin ajan. Tämän

jälkeen zeoliittia punnittiin 0,1 gramman tarkkuudella kuvan 6 esittämään pyöröhaihdutuskolviin. Kolviin lisättiin etukäteen valmistettua 3 M ammoniumnitraattiliuosta, suhteessa 15 ml / 1 g katalyyttiä. [3, s. 2.]



Kuva 6. Lasinen haihdutuskolvi, johon on punnittu 0,1 g:n tarkkuudella ionivaihdettavaa zeoliittia ja 3 M ammoniumnitraattiliuosta suhteessa 15 ml/1 g katalyyttiä [3, s. 2].

Kuvan 7 öljyhauteen lämmitys säädettiin haluttuun lämpötilaan ja pyöröhaihduttimen kierrosnopeus säädettiin noin 50–60 RPM:n arvoon. Seoksen annettiin reagoida tunnin ajan, jonka jälkeen se suodatettiin. Kun katalyytti oli suodatettu, se pestiin kuumalla ionivaihdetulla vedellä, suhteessa 50 ml/1 g katalyyttiä. Katalyytin pinnan ei annettu kokonaan kuivua pesun aikana. Pesun jälkeen katalyytin annettiin kuivua lämpökaapissa 110 °C:ssa yön yli. Katalyytti kaavittiin suodattimesta posliinimaljalle ja kalsinoitiin ilman virtausta huoneen lämpötilasta lämmitysnopeudella 2 °C/min, 500 °C:seen ja pidettiin siinä kahden tunnin ajan. Kalsinoinnin ideana oli poistaa katalyytistä typpi ja ylimääräinen vety palamisreaktion avulla. [3, s. 3.]



Kuva 7. Pyöröhaihdutuskolvi öljyhauteessa.

Ioninvaihto voidaan tarvittaessa toistaa niin monta kertaa kuin vaaditaan, kunnes oikea ionipitoisuus on saavutettu. Kolviin lisätään suodattimelta kaavittu katalyytti ja sama määrä ammoniumnitraattiliuosta, kuin aiemmin ja työ aloitetaan alusta. [3, s. 3.]

Menetelmää lähdettiin kehittämään toteuttamalla ioninvaihto eri lämpötiloissa taulukon 2 mukaisesti. Lämpötiloiksi valittiin 60, 80 ja 90 °C [22]. Kokeet suoritettiin aluksi ohjeen mukaisessa 80 °C:n lämpötilassa, mutta näytteet analysoitiin jokaisesta kolmesta ioninvaihtokerrasta, eikä vain viimeiseltä ioninvaihtokerralta. Analyysien avulla haluttiin selvittää ioninvaihdon kinetiikkaa ja havainnoida mahdollisia eroja tuloksissa ioninvaihtokertojen välillä. Tämän jälkeen sama tehtiin 60 °C:n lämpötilassa, mutta analysoitiin vasta viimeinen näyte kolmannen ioninvaihtokerran jälkeen. Edellä mainittu koe suoritettiin vielä 90 °C:n lämpötilassa. [9.]

Taulukko 2. Staattisen menetelmän koesuunnitelma.

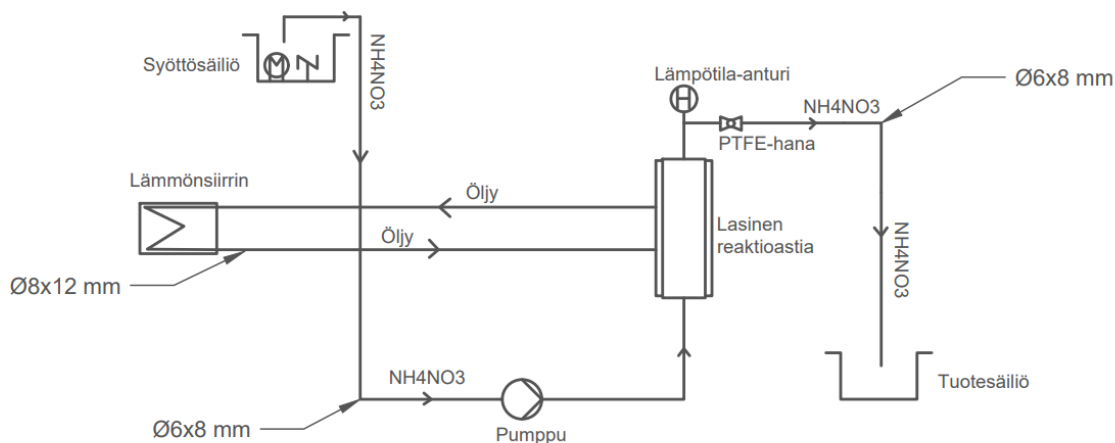
ioninvaihtoker- rat [kpl]	Lämpötila [°C]	Zeoliitin paino 1.kuivauksen jäl- keen [g]	Lisätty NH ₄ NO ₃ määrä [ml]
1	80	35	525
2	80	35	525
3	80	8,76	131
3	60	27	405
3	90	26,6	399

7.2 Dynaaminen menetelmä ja koesuunnitelma

Dynaamista ioninvaihtolaitteistoa lähdettiin suunnittelemaan niin, että prosessi saataisiin periaatteeltaan mahdollisimman jatkuvatoimiseksi ja muuten käytössä olevan staattisen menetelmän mukaiseksi.

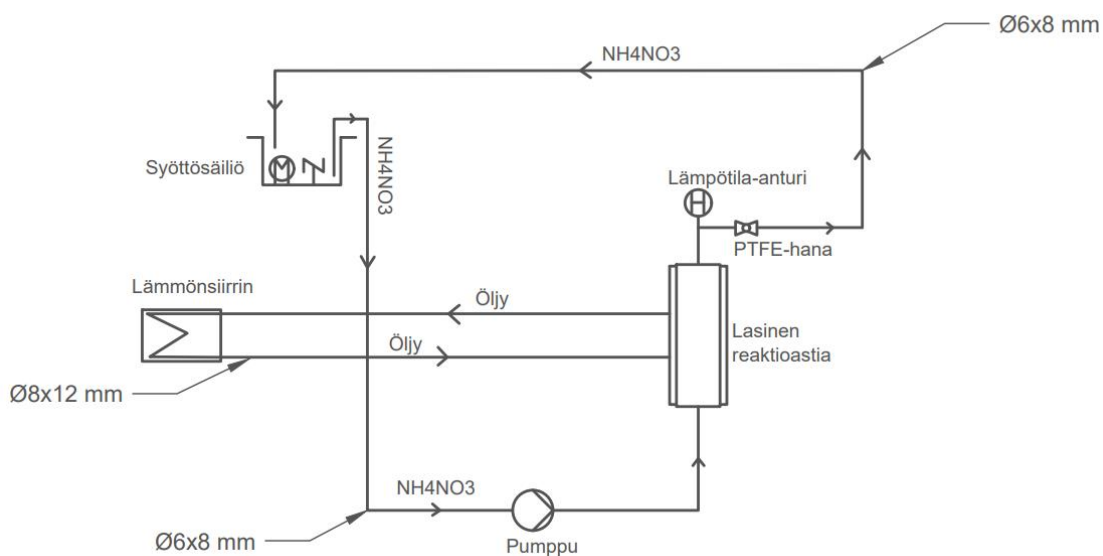
7.2.1 Työn vaiheet ja koesuunnitelma

Prosessin pääperiaatteet käyvät ilmi kuvan 8 PI-kaaviosta. Yksinkertaisuudessaan prosessi suunniteltiin siten, että 3 M ammoniumnitraattiliuosta johdetaan syöttösäiliöstä pumpulle, josta liuos pumpataan lasiseen reaktioastiaan. Liuos tulee reaktioastiaan sen alapuolelta ja etenee pumpun aiheuttaman virtauksen ansiosta ylöspäin zeoliittipedin läpi. PI-kaaviosta käy ilmi, että lasireaktorin vai-passa kiertää lämmitysvesi tai vaihtoehtoisesti -öljy. Lämmitysneste kiertää silikoniputkia pitkin lämmönvaihtimesta. Lämpötilaa seurataan lämpötila-anturin avulla, joka on asetettu lasisen reaktioastian yläpäähän niin, että se ylettyy zeoliittipetiin asti. Ionivaihdettu ammoniumnitraattiliuos virtaa ulos reaktorin yläosasta PTFE-hanan kautta tuotesäiliöön tai mahdollisesti kierron kautta takaisin syöttösäiliöön.



Kuva 8. Dynaamisen ioninvaihtoprosessin PI-kaavio.

Syötön kierrätystä suunniteltaessa kuvan 9 tapaan tulisi ottaa huomioon syöttösäiliön sekoitus. Tämä voidaan toteuttaa magneettisekoittajalla hiljaisella nopeudella, jotta kaasukuplia ei muodostu liikaa. Kaasukuplat saattavat häiritä pumpun toimintaa, ja linjan ollessa avoin painetta ei haluta syntyvän. Myös uuden 3 M ammoniumnitraattiliuoksen tulisi lähteä säiliöstä pohjalta, jotta kierron kautta tullut liuos ei heti lähtisi uudestaan pumpulle. Ioninvaihto saattaa häiriintyä edellä mainitussa tilanteessa. [23.]



Kuva 9. Dynaamisen ioninvaihtoprosessin PI-kaavio syötön kierrätyksellä.

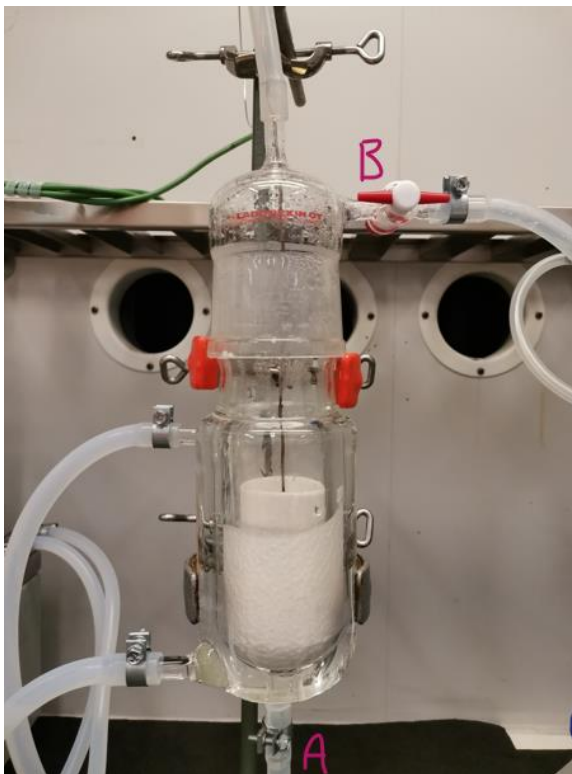
Koeajot dynaamisella laitteistolla suoritettiin aluksi 80 °C:n lämpötilassa. Ensimmäisellä koekerralla zeoliittikatalyytti esipestiin ionivaihdetulla vedellä ja toisella kerralla ioninvaihto suoritettiin ilman katalyytin esipesua. Edellä mainittujen lisäksi ioninvaihto suoritettiin myös 90 °C:n lämpötilassa ilman katalyytin esipesua, sekä 1 M ammoniumnitraattiliuoksella 80 °C:n lämpötilassa ilman katalyytin esipesua, taulukon 3 koesuunnitelman mukaisesti.

Taulukko 3. Dynaamisen menetelmän koesuunnitelma.

Olosuhteet	Lämpötila [°C]	Zeoliitin paino 1.kuivauksen jälkeen [g]	Lisätty NH ₄ NO ₃ määrä [ml]
Katalyytti esipestään ionivaihdetulla vedellä, 3 M NH ₄ NO ₃	80	15,3	688,5
Katalyyttiä ei esipestä ionivaihdetulla vedellä, 1 M NH ₄ NO ₃	80	17,5	787,5
Katalyyttiä ei esipestä ionivaihdetulla vedellä, 3 M NH ₄ NO ₃	80	15,5	675
Katalyyttiä ei esipestä ionivaihdetulla vedellä, 3 M NH ₄ NO ₃	90	12,9	589,5

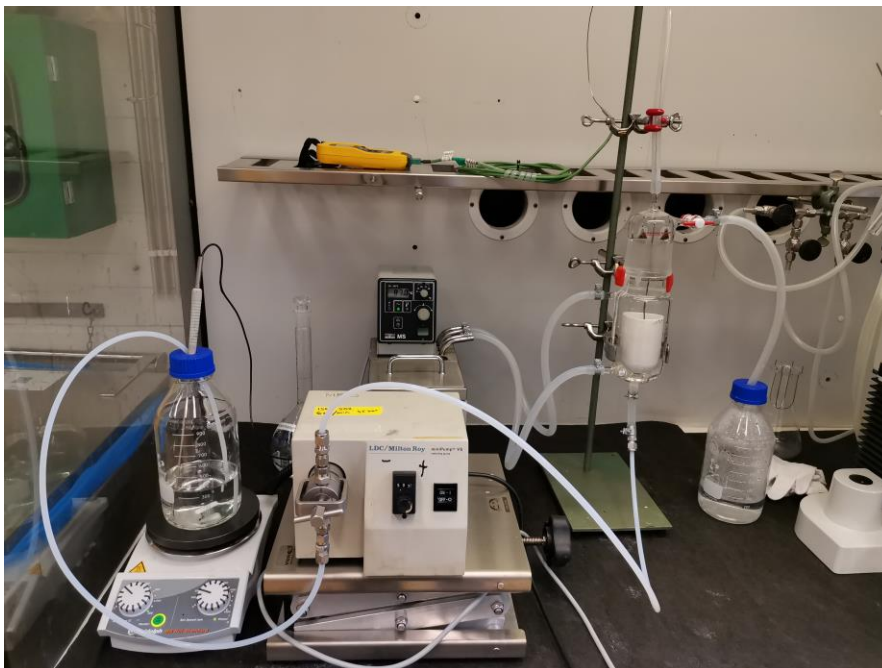
7.2.2 Prosessilaitteisto

Tarkoituksena oli saada ionivaihdettava zeoliittikatalyytti huuhtoutumaan kuvan 10 esittämässä lasisessa reaktioastiassa ammoniumnitraattiliuoksella, kuten käytössä olleessa staattisessa menetelmässä tapahtuu pyöröhaihdutuskolvissa. Tällöin natriumionit vaihtuisivat ammoniumionien kanssa ja saataisiin aikaan protonimuotoista katalyyttiä. Ammoniumnitraattiliuos tulee lasiastiaan sen alaosasta (A) pumpun virtauksen ansiosta ja kulkeutuu sen yläosaan, josta se valuu PTFE-hanan (B) kautta tuotesäiliöön. Kuvassa 10 vasemmalla puolella näkyvät silikoniletkut tulevat lämpöhauteelta ja niissä kulkee lämmitysvesi. Kuvan 10 yläosassa näkyy reaktioastiaan asennettu lämpömittari.



Kuva 10. Lasinen reaktioastia. A näyttää kuvassa virtauksen sisääntulopaikan lasireaktorin alaosassa. B näyttää liuoksen ulostulon PTFE-hanan kautta lasireaktorin yläosassa.

Dynaamisen menetelmän työvaiheista pois jää staattiseen menetelmään verrattuna kolvin sisällön suodatus, jossa ionivaihdettu zeoliitti ja ammoniumnitraattiliuos erotetaan toisistaan seuraavaa ioninvaihtoa varten. Suodatus tapahtuu kuvassa 11 näkyvän dynaamisen menetelmän prosessin sisällä liuoksen kulkiessa lasireaktorissa olevan katalyytin läpi erillisessä lasikolvissa, minkä jälkeen liuos erottuu katalyytistä. Tällöin saadaan jo ionivaihdettu liuos kulkeutumaan kuvassa 11 etualalla näkyvän pumpun synnyttämän virtauksen ansiosta pois lasikolvista suoraan jäteastiaan ja tilalle uutta ammoniumnitraattiliuosta syöttösäiliöstä eli tässä tapauksessa kuvassa 11 pumpun vieressä olevasta Pyrex-pullost. Laitteiston suunnittelussa huomioitiin myös mahdollinen tarve liuoksen kierrätykselle takaisin syöttösäiliöön, mikä on helposti järjestettävissä jatkotutkimuksia varten.



Kuva 11. Dynaaminen ioninvaihtolaitteisto.

Näytteen esivalmistelut suoritettiin staattisen menetelmän työohjeen mukaan, sillä ne olivat zeoliittikatalyytille toimivat [3]. Tulevaisuudessa näitäkin voitaisiin täsmentää ioninvaihdon tehostamiseksi. Kuten jo aiemmin on mainittu, dynaamisessa menetelmässä on mahdollisuus myös esimerkiksi katalyytin esipesulle, kun ionivaihdettua vettä voidaan pumpata zeoliittipedin läpi ennen ioninvaihtoa.

Syöttö- ja tuotesäiliöinä käytettiin Pyrex-pulloja pienien virtausmäärien vuoksi. Kirjallisuuskatsauksen aikana todettiin myös, että on mahdollista käyttää ruostumattomasta teräksestä valmistettuja säiliöitä, sillä ne eivät hapetu ammoniumnitraatin vaikutuksesta. Seuraavaa tutkimusta ajatellen säiliöissä tulisi olla venttiilit niiden alapuolella, jotta tarvittaessa virtaus saadaan helposti katkaistua. [23.]

Dynaamiseen ioninvaihtomenetelmään valittiin pumpuksi pienempi HPLC-pumppu, sillä niitä yrityksellä oli jo valmiiksi varastossa. Pumpun iskun pituudeksi säädettiin 502, jolloin virtausnopeus oli noin 6 ml/min. Tällöin pumppu pumppasi noin 360 ml/h, mikä vastasi staattisessa laitteistossa kolviin kerralla laitettavan ammoniumnitraatin määrää. Edellä mainitulla virtausnopeudella

katalyytti kastui tarpeeksi hitaasti ammoniumnitraattiliuoksella, jolloin ioninvaihtoreaktiolle jäi tarpeeksi reagointiaikaa.

Suunnittelun aikana ongelmaksi muodostui paineen kerääntyminen linjaan, sillä lasinen reaktioastia ei välttämättä kestäisi painetta, vaan voisi murtua sen vaikutuksesta. Pumpun toiminnan kannalta olennaista on tietty vasta- ja imupaine, jonka vuoksi myös varoventtiilin sijoitusta pumpun taakse harkittiin työn aikana. Pumpun käyttöohjetta tutkittaessa kävi kuitenkin pian ilmi, että varoventtiiliä ei sen toiminnan kannalta tarvita, sillä sellainen on jo pumpun sisällä. Tämän ansiosta pumpua testattaessa se toimi myös normaalissa ilmanpaineessa, mikä oli prosessin kannalta erinomainen tieto. [23.]

Katalyytti sijoitettiin sisälle lasiseen reaktioastiaan, sille erikseen teetettyyn tilaan. Keskellä olevaan tilaan mahtuu kuvassa 12 näkyvä, niin sanottu "uuttosukka", johon katalyytti asetetaan. Katalyytin päälle uuttosukkaan asetettiin kerros kuvan 13 lasivillaa ja 5 mm:n lasihelmiä, jotta jauhemainen katalyytti ei pääse karkaamaan virtauksen mukana. Ensimmäisen koeajon jälkeen todettiin, että lasihelmiä ei tarvita, sillä katalyytti pysyy myös märän lasivillan painon alla paikallaan.



Kuva 12. Zeoliitti uuttosukassa.



Kuva 13. Zeoliitin päälle laitettava lasivilla.

Prosessin putkilinjoja suunniteltaessa selvitettiin, että mahdollisia putkimateriaaleja 3 M ammoniumnitraattiliuokselle ovat esimerkiksi AISI 316 ruostumaton teräs ja korroosionkestävä nikkelseos Hastelloy. Prosessin suurempaa mittakaavaa ajatellen 316-teräs olisi paras vaihtoehto, Hastelloy:n ollessa hintasuhteeltaan kalliimpi materiaali. Tämän opinnäytetyön mittakaavassa tehtyyn koelaitteistoon valittiin putkistomateriaaliksi PTFE-letkua, sillä se on materiaaliltaan tarpeeksi kestävä ammoniumnitraattiliuokselle. Lämpöhauteen yhteisiin valittiin kuvassa 14 näkyvää silikoniletkua, sillä se oli yksinkertaisin vaihtoehto liittää lasiseen reaktioastiaan kiinni. [23.]

Kuvassa 14 näkyvässä lasisessa reaktioastiassa suunniteltiin kiertävän lämmitysöljyä vaipan kierron kautta, jonka avulla voidaan valikoida ajoille aina eri lämpötilat tarvittaessa. Suunnitteluvaiheessa kuitenkin todettiin, että insinööriyön tapauksessa lämmitykseen riittää myös vesi, sillä testiajoja ei ajeta yli 90 °C:ssa. Käytännöllisistä syistä vesi oli parempi vaihtoehto, sillä tarvittaessa sen poistaminen lasisen reaktioastian vaipasta ei ole yhtä hankalaa kuin öljyn. [23.]



Kuva 14. Lasinen reaktioastia ja Lauda-lämpöhaude.

Kuvan 8 PI-kaaviosta ja kuvasta 14 käy myös ilmi lämpömittarin paikka. Mittauspiste sijoitettiin lasisen reaktioastian yläpäähän, jotta saatiin anturi sisälle

zeoliittia sisältävään uuttosukkaan ja näin realistista tietoa lämpötilan vaihtelusta ioninvaihdon aikana. Aiemmin oli suunniteltu linjan kulkevan lämpömittarin kohdalta ylös, joko tuotesäiliölle tai takaisin kierto, mutta linja päätettiin kiertää PTFE-hanan kautta. Muutoin lämpötilan mittausta ei olisi saatu toteutettua erikseen työtä varten tilattuun lasiseen reaktioastiaan.

8 Tulokset ja tarkastelu

Ioninvaihtokokeiden onnistumista tulkittiin ionivaihdetusta zeoliittikatalyytistä tehdyistä analyyseistä. Tämän osion luvuissa, 8.1 Staattinen menetelmä ja 8.2 Dynaaminen menetelmä, on vertailtu kahden eri laitteiston analyysituloksia, sekä tarkasteltu niitä.

Näytteistä analysoitiin natriumpitoisuutta liekki-AAS-menetelmällä. Menetelmässä 0,2 g jauhettua ja kuivattua katalyyttiä liuotetaan 40 ml:aan 6 M suolahappoa. Tämän jälkeen liuos keitetään hiekkahauteella. Liuoksen jäähtyttyä siihen lisätään 5 ml cesiumkloridia ja se laimennetaan MQ-vedellä 100 ml:n mittapulloon, jonka jälkeen liuos analysoidaan. Menetelmän toistettavuus zeoliitin natriumpitoisuudelle on 1000 ppm:n tasolla ± 180 ppm. Edellä mainittua korkeammille pitoisuuksille toistettavuutta ei ole zeoliiteille määritetty.

Tämän lisäksi seurattiin zeoliittikatalyytin lämpötilaa uuttosukassa ja liuosten pH-arvoja koeajojen aikana. Edellä mainittujen analyyseiden avulla seurattiin ioninvaihdon tehokkuutta ja voitiin tarkkailla lämpötilaa reaktioastiassa.

Tutkittava zeoliittikatalyytti sisälsi noin 29 260 ppm natriumia ennen ioninvaihtoa. Ioninvaihdon onnistumista arvioitiin natriumpitoisuuden laskun avulla, sillä tuolloin mahdollisimman moni natriumioni olisi vaihtunut ammoniumnitraatista irronneeseen ammoniumioniin.

8.1 Staattinen menetelmä

Ionivaihdetusta zeoliittikatalyytistä analysoitiin natriumpitoisuuden pienentymistä. Staattisen menetelmän ioninvaihdon tulokset näkyvät alla olevassa taulukossa 4. Tuloksissa on selkeästi nähtävissä natriumpitoisuuden laskua verrattuna alkuperäiseen zeoliittikatalyytin natriumpitoisuuteen, lämpötilojen ja ioninvaihtokertojen kasvaessa.

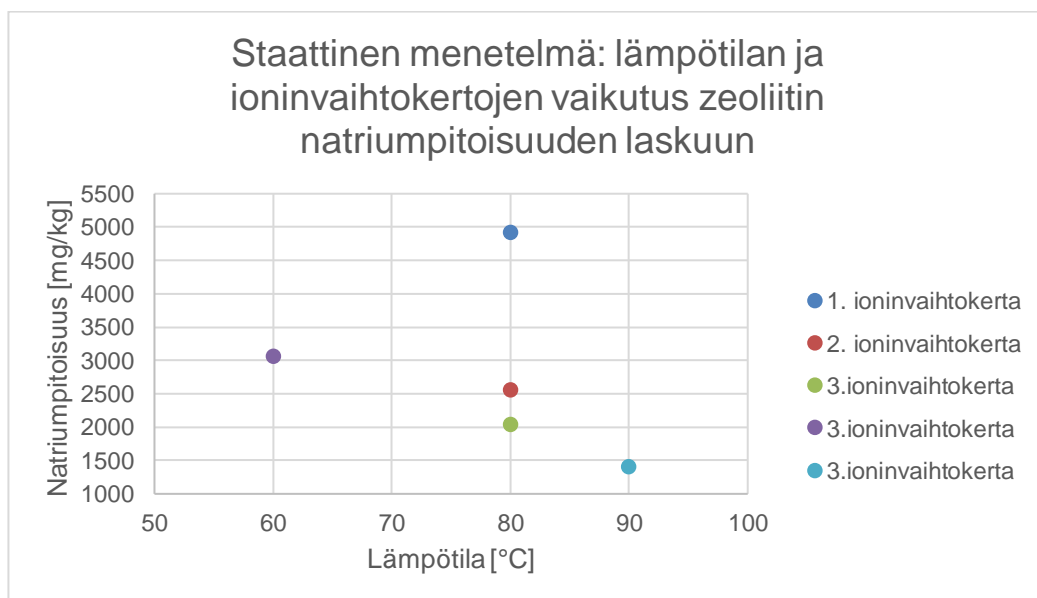
Taulukko 4. Laboratorion analyysitulokset staattiselle menetelmälle.

ioninvaihtokerrat [kpl]	Lämpötila [°C]	Na-pitoisuus [mg/kg]
Alkuperäinen zeoliitti	25	29 260
1	80	4 922
3	60	3 059
2	80	2 553
3	80	2 037
3	90	1 406

Taulukosta 4 nähdään, että ioninvaihdossa käytetyn lämpötilan kasvaessa natriumpitoisuus pienenee. Kuvat 15 ja 16 havainnollistavat taulukon 4 tuloksia. Todennäköisesti reaktio siis tehostuu korkeammassa lämpötilassa. Esimerkiksi 90 °C:n lämpötilassa natriumpitoisuus oli ionivaihdetussa zeoliittikatalyytissä vain noin 1 406 ppm alkuperäisen zeoliittikatalyytin 29 260 ppm:n natriumpitoisuudesta.

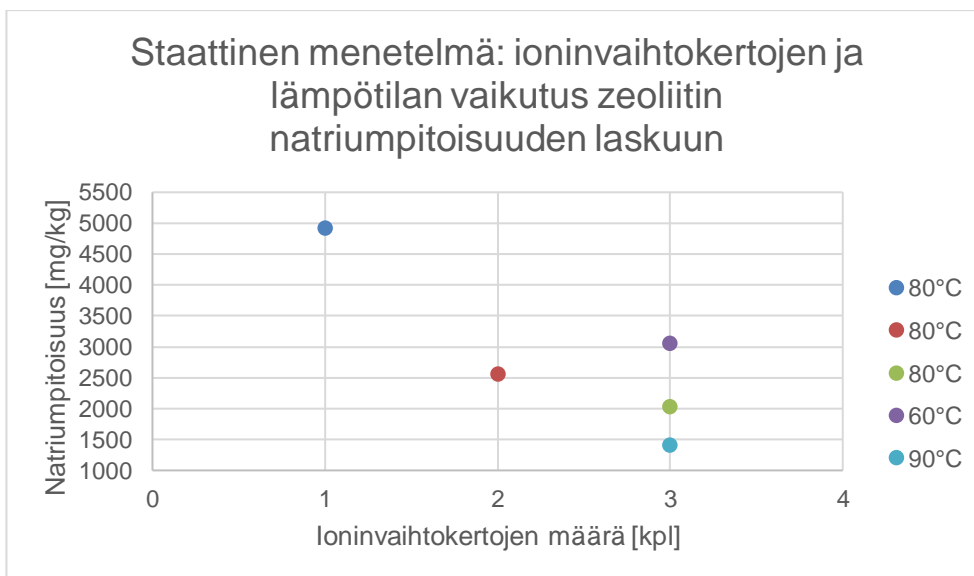
Koeosuutta suunniteltaessa päätettiin, että ioninvaihto tehdään kertaalleen työohjetta alhaisemmassa lämpötilassa, jotta nähdään, voidaanko työ suorittaa esimerkiksi 60 °C:ssa. Kuvasta 15 voidaan kuitenkin havaita, että natriumpitoisuus ei laskenut kuin 3 059 ppm:n pitoisuuteen 60 °C:n lämpötilassa suoritettussa ioninvaihdossa. Edellä mainitusta tuloksesta voidaan päätellä, että ioninvaihto 60 °C:ssa staattisella laitteistolla ei ole erityisen tehokas, minkä vuoksi kokeen lämpötilaa ei kannata laskea 80 °C:sta alaspäin. Tehokkainta ioninvaihto oli

taulukon 4 analyysitulosten perusteella 80 tai 90 °C:n lämpötilassa kolmella ioninvaihtokerralla.



Kuva 15. Lämpötilan ja ioninvaihtokertojen vaikutus zeoliittikatalyytin natriumpitoisuuteen.

Ioninvaihtokertojen näkökulmasta reaktio oli sitä tehokkaampi, mitä enemmän ioninvaihtokertoja oli. Koeosuuden suunnitelmaan sisältyi yksi ioninvaihtokoe 80 °C:n lämpötilassa niin, että zeoliittikatalyytille suoritettiin ioninvaihto vain kerran. Kuvasta 16 nähdään, että edellä mainittu koetulos sisälsi isoimman määrän natriumia analyysissä eli noin 4 922 ppm:n pitoisuuden. Tästä voidaan päätellä, että yksi ioninvaihtokerta ei olisi todennäköisesti tehokas korkeammassakaan lämpötilassa, vaan reaktio vaatii staattisella menetelmällä useamman ioninvaihtokerran tai enemmän reagointiaikaa samalla ammoniumnitraattiliuoksella.



Kuva 16. Ioninvaihtokertojen ja lämpötilan vaikutus zeoliittikatalyytin natriumpitoisuuteen.

Parhaimmat tulokset eli alhaisimmat natriumpitoisuudet, kuvan 16 mukaan saavutettiin 80 ja 90 °C:n lämpötiloissa, kolmannella ioninvaihtokerralla. Edellä mainituissa lämpötiloissa 2 037 ja 1 406 ppm alempiin natriumpitoisuuksiin voidaan päästä lisäämällä ioninvaihtokertoja. Tällöin saavutetaan todennäköisesti tehokkaimmat koeolosuhteet.

Lämpötilojen ja ioninvaihtokertojen vaikutuksen analysoinnin lisäksi staattisen menetelmän ioninvaihdon suodossuoksista mitattiin pH-arvot. Liuokset analysoitiin suodatusastiasta, kun zeoliitti oli suodatettu erilleen ammoniumnitraattiliuoksesta. 3 M ammoniumnitraattiliuoksen pH oli noin 4,7. Arvioitiin että pH-arvon tulisi nousta ioninvaihdon aikana, kun ammoniumioni kiinnittyy zeoliittiin ja liuokseen jää nitraatti-ioni. Näin ei kuitenkaan tapahtunut, sillä suodossuosten pH-arvoissa ei ollut havaittavissa juuri mitään eroa alkuperäiseen ammoniumnitraattiliuoksen pH-arvoon verrattuna. Eräänä mittausepävarmuuteen vaikuttavana tekijänä pidetään pH-mittarin kalibrointia ja sen mittausherkkyyttä. Mittarin kalibrointi ei välttämättä ole ollut juuri tälle liuokselle onnistunut tai sen mittausherkyys ei riitä liuoksen pH:n arvioimiseen. On myös mahdollista, että liuoksessa on syntynyt jonkinlainen tasapaino Y-zeoliitin protoneiden, NH_4^+ -ionien ja Na^+ -ionien välille [9]. Edellä mainitussa tilanteessa liuoksen pH:n muutos on niin

vähäinen, että se on tuskin havaittavissa. Tämän vuoksi pH:n mittaus ei tässä tilanteessa auttanut arvioimaan ioninvaihdon onnistumista.

8.2 Dynaaminen menetelmä

Myös dynaamisella laitteistolla suoritetuista ioninvaihdoista analysoitiin natriumpitoisuuden muutosta zeoliittikatalyytissä. Taulukon 5 analyysituloksista on nähtävissä, että natriumpitoisuus on laskenut ioninvaihdon aikana, varsinkin 90 °C:ssa tehdyssä ioninvaihdossa.

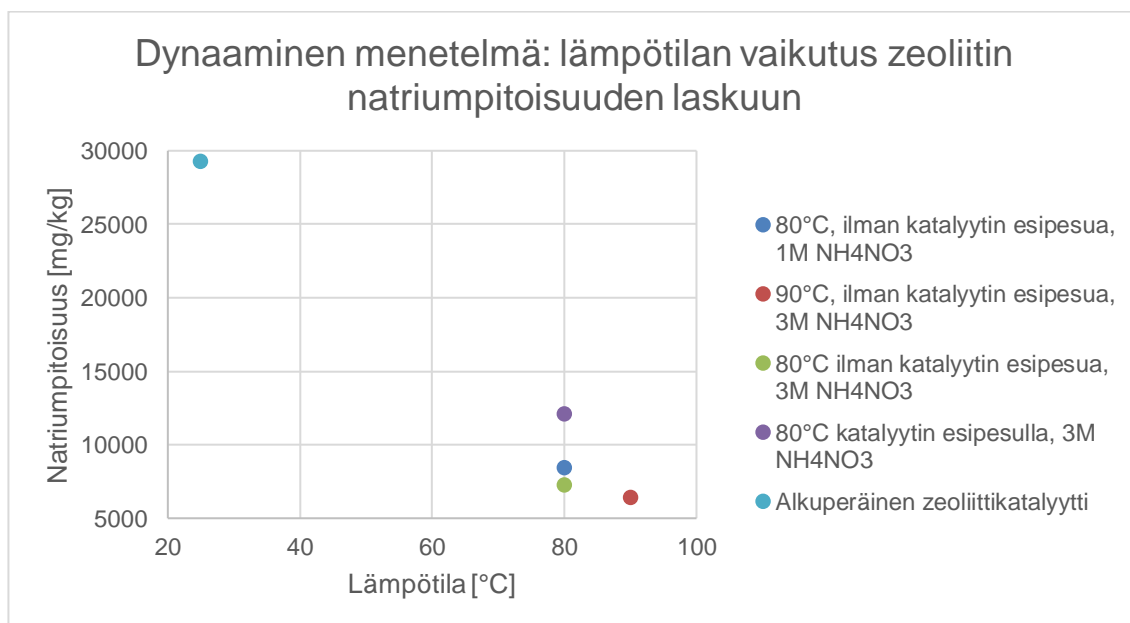
Taulukko 5. Laboratorion analyysitulokset dynaamiselle menetelmälle.

Olosuhteet	Lämpötila [°C]	Na-pitoisuus [mg/kg]
Alkuperäinen zeoliittikatalyytti	25	29 260
Katalyytti esipestiin, 3 M NH ₄ NO ₃	80	12 110
Katalyyttiä ei esipesty, 1 M NH ₄ NO ₃	80	8 410
Katalyyttiä ei esipesty, 3 M NH ₄ NO ₃	80	7 288
Katalyyttiä ei esipesty, 3 M NH ₄ NO ₃	90	6 402

Alkuperäinen zeoliittikatalyytti sisälsi noin 29 260 ppm:n natriumpitoisuuden ja parhaimpaan tulokseen ioninvaihdon kannalta päästiin 90 °C:n lämpötilassa tehdyssä ioninvaihdossa, jonka natriumpitoisuus oli enää noin 6 402 ppm. Kokeissa, joissa katalyyttiä ei esipesty, ioninvaihto onnistui koeosuuden perusteella paremmin, vaikka kirjallisuuskatsauksen aikana todettiin esipesun edistävän ioninvaihtoa. On myös mahdollista, että 80 °C:n ioninvaihdossa, jossa katalyytti esipestiin ennen ioninvaihtoa, on ollut jokin muu ioninvaihdon onnistumiseen vaikuttava tekijä, ja natriumpitoisuus on näin ollen jäänyt korkeammaksi. Toinen mahdollinen vaikuttava tekijä on laboratoriossa sattunut mittausvirhe tai mahdollinen kontaminaatio toisesta näytteestä tai työskentelypinnalta.

Melkein yhtä hyvään tulokseen 90 °C:ssa suoritettuna ioninvaihdon kanssa päästiin 80 °C:ssa suoritettuna ioninvaihdossa, jossa katalyyttiä ei esipesty. Kuvasta 17 nähdään, että natriumpitoisuus oli edellä mainitun kokeen jälkeen noin 7 288

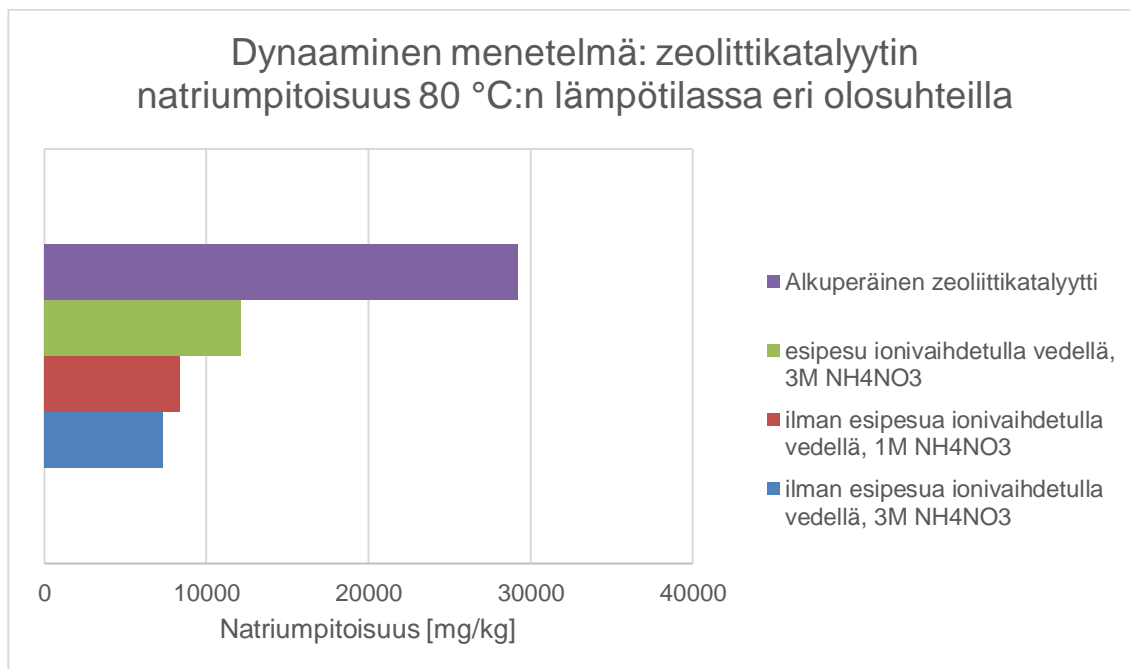
ppm, mikä on suhteellisen hyvä tulos zeoliittikatalyytin alkuperäiseen 29 260 ppm:n natriumpitoisuuteen verrattuna.



Kuva 17. Lämpötilan vaikutus zeoliittikatalyytin natriumpitoisuuteen dynaamisessa ioninvaihtomenetelmässä.

Koeosuutta suunniteltaessa haluttiin suorittaa ioninvaihto dynaamisella menetelmällä myös 1 M ammoniumnitraattiliuoksella 3 M ammoniumnitraattiliuoksen sijaan, jotta nähdään, voitaisiinko ioninvaihtoa suorittaa myös pienemmillä pitoisuuksilla kokeen käytännön sujuvuutta ajatellen. Kuvassa 18 on vertailtu eri olosuhteissa tehtyjä ioninvaihtoja, jotka on suoritettu kuitenkin kaikki samassa 80 °C:n lämpötilassa. Kuvasta 18 käy ilmi, että 1 M ammoniumnitraattiliuoksella 80 °C:ssa tehty ioninvaihto oli tuloksellisesti natriumpitoisuudeltaan 8 410 ppm melkein yhtä hyvä, kuin 80 °C:ssa suoritettu ioninvaihto, jonka natriumpitoisuus oli 7 288 ppm ilman katalyytin esipesua. Edellä mainitusta päätellen voidaan olettaa, että lisäämällä ioninvaihdon ajallista kestoa 1 M ammoniumnitraattiliuoksella voitaisiin päästä yhtä hyviin tuloksiin kuin 3 M ammoniumnitraattiliuoksella. Edellä mainittu voitaisiin toteuttaa joko hidastamalla virtausnopeutta tai kierrättämällä liuos uudestaan laitteiston läpi, esimerkiksi syötön kierron avulla. Mielenkiintoisena yksityiskohtana 1 M ammoniumnitraattiliuoksella tehty ioninvaihto antoi natriumpitoisuuden kannalta paremmat eli matalammat tulokset,

kuin 80 °C:ssa suoritettu ioninvaihto katalyytin esipesun kanssa. On myös mahdollista, että laimeammassa ammoniumnitraattiliuoksessa kilpailevia ioneja ei ole yhtä paljon, ja tällöin reaktio tapahtuu helpommin.



Kuva 18. Eri koeolosuhteiden vaikutus zeoliittikatalyytin natriumpitoisuuteen samassa lämpötilassa.

Kuvasta 19 näkyy lämpötilan todellinen vaihtelu zeoliittikatalyytissä 15.2.2022 tehdyn ioninvaihdon aikana. Lasisen reaktioastian vaipan lämmitys oli asetettu haluttuun 80 °C:seen ja lämpötilaa seurattiin anturin avulla. Lämpötilan vaihtelu ei ollut suurta, mutta lämpötila jäi kuitenkin alhaisemmaksi, kuin se oli lämmönsiirtimellä säädetty. Tämä oli kuitenkin otettu ennalta huomioon ja vaipan lämmitys säädettiin 83 °C:seen, kun haluttiin sen pysyvän 80 °C:n lämpötilassa. Tällöin saatiin paras sekä vakain lopputulos lämpötilan vaihtelun suhteen.

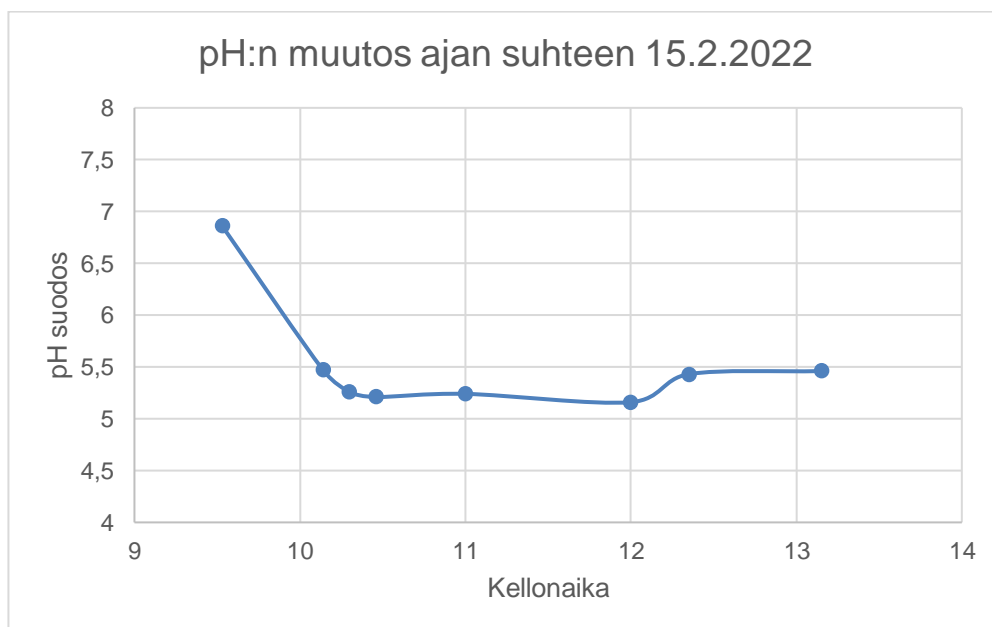


Kuva 19. Zeoliittikatalyytistä mitatut lämpötilat ioninvaihdon aikana.

Zeoliittikatalyyttien lämpötila pysyi suhteellisen tasaisena kaikkien ioninvaihtojen ajan. Normaalista muutaman lämpöasteen vaihtelua esiintyi, kuten liitteen 1, kuvista 1 ja 3 voi havaita. Lämpötilan vaihtelu on kuitenkin niin pientä, että sen ei ajatella vaikuttaneen ioninvaihdon lopputulokseen, sillä halutussa lämpötilassa pysyttiin suurimman osan koeajosta. Ainoa poikkeus edellä mainittuun on liitteen 1, kuvan 2 tilanne, jossa on havaittavissa hieman suurempaa katalyytin lämpötilan heittelyä. Kuvan 2 tilanne johtuu todennäköisesti osittain ammoniumnitraatin höyrystymisestä koeajon aikana. Tällöin ammoniumnitraattiliuosta höyrystyi 90 °C:n lämpötilassa, eikä sitä tullut tuotesäiliöön ollenkaan. Jatkotutkimuksia ajatellen on hyvä säätää lämpöhauteen tavoitelämpötila muutamaa astetta korkeammaksi, kuin reaktioastian vaipan lämpötilan halutaan olevan.

Dynaamisen laitteiston tuotesäiliöstä mitattiin pH-arvoja tietyin väliajoin koeajon aikana. Dynaamisen menetelmän pH-arvojen arvioitiin nousevan, niin kuin staattisen laitteiston koeajoissakin. Näin ei kuitenkaan käynyt, vaan pH-arvot pysyivät tasaisesti melkein samana, mikä on nähtävissä liitteen 2, kuvien 1 ja 2 kuvaajista. Mahdollisesti myös tässä tapauksessa syntyy tasapaino Y-zeoliitin protoneiden, NH_4^+ -ionien ja Na^+ -ionien välille [9]. Tällöin pH:ssa ei ole havaittavissa suuria muutoksia. Kuvan 20 tilanteessa pH-arvossa oli havaittavissa pieni

muutos ioninvaihdon alkuarvoon verrattuna, mutta tämä johtui todennäköisesti siitä, että tuotesäiliöön oli jäänyt pieni määrä esipesusta ionivaihdettua vettä.



Kuva 20. Ioninvaihtosuodoksen pH muutos ajan suhteen 15.2.2022.

9 Havainnot dynaamisen laitteiston parantamiseksi

Kokeiden aikana tuli ilmi muutamia käytännön asioita esimerkiksi työturvallisuuden näkökulmasta, mitkä olisi hyvä ottaa huomioon jatkotutkimuksissa ja dynaamisen laitteiston parantamisessa tulevaisuudessa.

Ammoniumnitraattiliuosta alkoi vähitellen koeajojen aikana kiteytyä pumpun päähän ja lasisen reaktioastian hioskohtiin. Edellä mainittu tilanne johtui todennäköisesti siitä, että ammoniumnitraattiliuos ehti jäähtyä putkilinjoissa reaktioastian vaipan lämmityksestä huolimatta. Tämän vuoksi syöttösäiliöön lisättiin lämmitys ja sekoitus lämmitettävän magneettisekoittajan avulla. Esilämmitys säädettiin noin 40–50 °C:seen, jolloin ammoniumnitraattia ei kiteytynyt ja liuoksen havaittiin kulkevan paremmin prosessin läpi. Liiallinen ammoniumnitraatin lämmitys saattaa aiheuttaa turvallisuusrisikin, joten lämmitys tulee säätää tarpeeksi matalaksi. Pumpun toiminnan kannalta magneettisekoittajan sekoitusnopeuden tulee olla tarpeeksi alhainen, jotta ilmakuplia ei pääse kertymään linjoihin.

Prosessilaitteiston kehittämiseksi Pyrex-pullot voitaisiin vaihtaa jo koeosuuden luvussa 7.2.2 mainittuihin ruostumattomasta teräksestä valmistettuihin säiliöihin. Säiliöiden alapuolelle asennetut venttiilit mahdollistaisivat virtauksen pysäyttämisen tarvittaessa. Pysyvämpää ratkaisua haettaessa säiliöihin voitaisiin asentaa lämmitys sekä sekoitus.

Prosessin jäähdytysjärjestelmä on toinen asia, joka tulisi jatkotutkimuksissa huomioida. Korkeimmassa eli 90 °C:n lämpötilassa suoritetun koeajon aikana ammoniumnitraattia höyrystyi lasisen reaktioastian yläpäästä niin, että liuosta ei lopulta kulkeutunut ollenkaan tuotesäiliöön. Liitteestä 1 löytyvästä kuvaajasta käy ilmi edellä mainitun kokeen lämpötila vaihtelut 22.2.2022 suoritetun koeajon aikana. Vastaavaa tilannetta ei staattisen menetelmän pyöröhaihdutuskolmissa päässyt käymään, sillä siinä kiersi jäähdytysvesi laitteistossa koko ioninvaihdon ajan. Todettiin, että ioninvaihtoa ei kannata tehdä dynaamisella laitteistolla 80 °C:ta korkeammassa lämpötilassa, ellei siihen asenneta erillistä jäähdytysjärjestelmää, sillä ammoniumnitraattiliuos saattaa reagoida arvaamattomasti kuumemmissä olosuhteissa. Laitteiston jäähdytys olisi helpoin toteuttaa esimerkiksi pallojäähdyttimellä, mutta vaatisi muokkauksia lasiseen reaktioastiaan. Pallojäähdytin voitaisiin asentaa lasisen reaktioastian yläpäähän niin, että linja jää kuitenkin avoimeksi. Toinen vaihtoehto olisi muokata PTFE-hanan kautta tulevaa ulostuloa niin, että siinä kiertäisi jäähdytysvesi jäähdyttimessä kaltevasti alaspäin. Tällöin linjan päähän tulisi kuitenkin sijoittaa jonkinlainen ilma-aukko, jotta linjaan ei pääse kertymään painetta. Ioninvaihtoja voitaisiin dynaamisella menetelmällä suorittaa 90 °C:n lämpötilassa, kun jäähdytys on asennettu laitteistoon. Mahdollisesti tulokset paranisivat tämän muutoksen myötä, sillä 90 °C:n lämpötilassa päästiin parhaimpiin tuloksiin koeosuuden aikana.

Zeoliittikatalyytin kuivauksessa ioninvaihdon jälkeen on otettava huomioon Soxhlet-sukan eli niin sanotun uuttosukan lämmönkestävyys. Koeosuuden aikana zeoliittikatalyyttiä ei kaavittu uuttosukasta märkänä pois, sillä katalyyttiä olisi voinut jäädä uuttosukan reunoille tai lasivillaan kiinni. Tämän vuoksi zeoliittikatalyytti kuivatettiin 100 °C:ssa lämpökaapissa uuttosukan sisällä yön yli eli noin 15 tunnin ajan. Kuivauksen aikana uuttosukka värjäytyi hieman rusehtavaksi, kuten

kuvasta 21 nähdään. Tämä johtui todennäköisesti siitä, että uuttosukkaan oli jäänyt ammoniumnitraattiliuosta työn loppuvaiheessa suoritettavasta vesihuuhtelusta huolimatta. Edellä mainitun tilanteen vuoksi Soxhlet-sukan lämmitysrajoitteita tutkittiin koeosuuden aikana ja todettiin, että sitä voi korkeintaan lämmitellä 120 °C:seen asti, minkä vuoksi sitä ei lämmitetty yli 100 °C:n lämpötilaan. Myös ionivaihdetun veden huuhtelun määrä moninkertaistettiin varmuuden vuoksi. Jatkotutkimuksissa tulisi siis kiinnittää huomiota kunnolliseen huuhteluun ionivaihdetulla vedellä, sekä kuivauslämpötilaan.



Kuva 21. Yön yli lämpökaapissa kuivattu Soxhlet-sukka, jonka sisällä on zeoliittikatalyytti ja lasivillaa.

10 Yhteenveto ja johtopäätökset

Insinööriyön tavoitteena oli kehittää protonimuotoisen zeoliittikatalyytin valmistusmenetelmää tehokkaammaksi uuden laitteiston avulla. Koeosuuden aikana saatiin luotua uusi dynaaminen laitteisto, jossa menetelmänä on yhtäläisyyksiä yrityksellä käytössä olevan staattisen ioninvaihtomenetelmän kanssa. Dynaamisen ja staattisen ioninvaihtomenetelmän välillä on kuitenkin eroja. Dynaaminen ioninvaihtomenetelmä on prosessina jatkuvatoimisempi, kuin staattinen ioninvaihtomenetelmä. Koeosuuden aikana rakennettiin laitteisto, joka helpottaa ioninvaihdon suorittamista siltä osin, että työtä tekevän henkilön kädet vapautuvat

muihin työtehtäviin, sillä staattisen menetelmän työvaiheita jää pois. Edellä mainittuja työvaiheita ovat muun muassa zeoliittikatalyytin suodatus ja uuden ammoniumnitraattiliuoksen annosteleminen lasikolviin, sillä dynaamisessa laitteistossa nämä tapahtuvat prosessin sisällä.

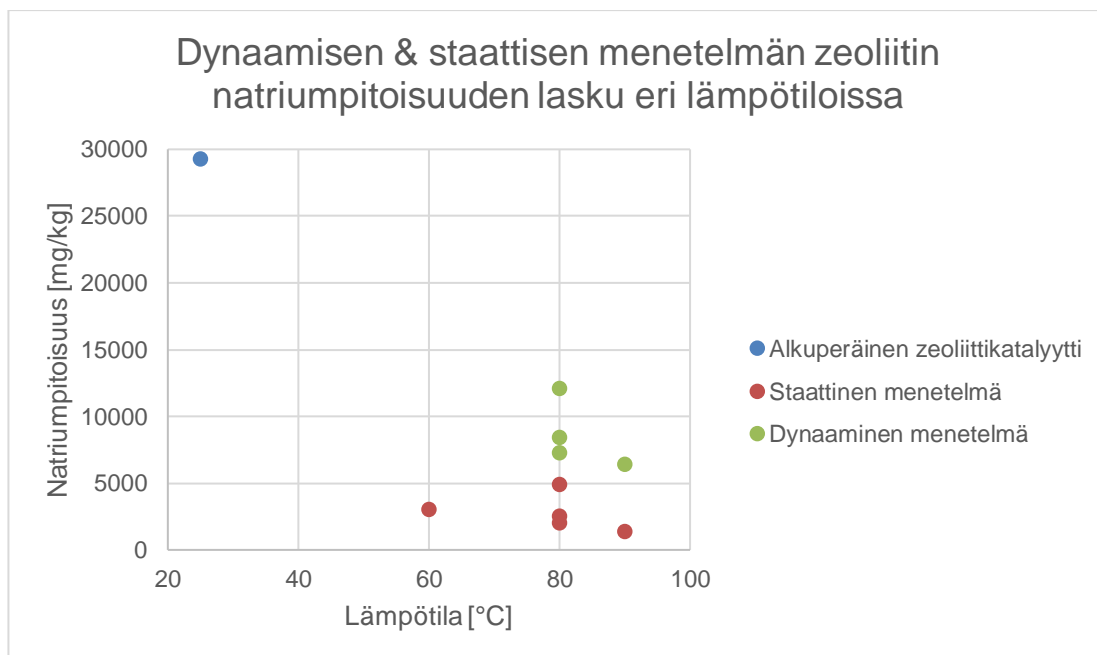
10.1 Zeoliittikatalyytin suodatus ja käsittely

Staattisessa menetelmässä on mahdollista, että zeoliittikatalyyttiä saattaa suodatuksen jälkeen käsiteltäessä varista työskentelypinnalle. Edellä mainittu tilanne ei tule dynaamisessa menetelmässä vastaan, sillä näytettä ei suodateta erillään prosessista. Tämä on iso etu esimerkiksi käsiteltäessä sellaisia erikoisnäytteitä, joita on tuotu analyysiin vain pieni määrä. Näin varmistetaan, että näytettä ei häviä työn aikana mihinkään.

Jatkotutkimuksissa tulisi kuitenkin huomioida, että dynaamisessa menetelmässä poisjäänyt katalyytin suodatus ioninvaihtokertojen välissä on voinut mahdollisesti vaikuttaa tuloksiin. Staattisessa menetelmässä katalyytti suodatettiin ylimääräisestä ammoniumnitraattiliuoksesta, jolloin zeoliitti oli hetkellisesti suodattimessa kosketuksissa ilman kanssa. Dynaamisessa menetelmässä tätä ei tapahdu, sillä ammoniumnitraattiliuosta virtaa jatkuvatoimisesti prosessissa ja katalyytti poistetaan laitteistosta vasta lopullisen huuhtelun jälkeen. Kirjallisuuskatsauksen mukaan zeoliittikatalyytti ei kuitenkaan tarvitse välissä tapahtuvaa suodatusta ioninvaihtoreaktion kannalta, joten sen ei uskota vaikuttaneen natriumpitoisuuden laskuun merkittävästi.

10.2 Menetelmien erot

Kuvasta 22 päätellen, tuloksellisesti dynaaminen laitteisto vaatii vielä koeolosuhteiden kohdentamista, sillä staattisella laitteistolla päästiin hieman parempiin tuloksiin.



Kuva 22. Dynaamisen ja staattisen menetelmän zeoliittikatalyyttien natriumpitoisuudet eri lämpötiloissa.

Ioninvaihdon tehostamiseksi katalyytin esivalmistelua voitaisiin mahdollisesti muokata, kuten jo aiemmin on todettu. Voi olla, että esivalmisteluiden muutoksella ja koeolosuhteiden kohdentamisella prosessin aikana päästäisiin molemissa menetelmissä parempiin tuloksiin.

10.3 Virtausnopeus ja prosessiliuoksen kierrätys

Dynaamisessa laitteistossa voitaisiin harkita ammoniumnitraattiliuoksen kierrätystä prosessissa kuvan 9 PI-kaavion mukaan. Tällöin samoilla lämpötiloilla voitaisiin päästä natriumpitoisuuden kannalta alhaisempiin tuloksiin, kun liuos kiertää prosessissa pariin kertaan. Tätä voitaisiin kokeilla aluksi samalla virtausnopeudella, kuin mitä tässä opinnäytetyössä on käytetty, ja tarvittaessa joko hidastaa virtausta tai hankkia prosessiin tehokkaampi pumppu. Syötön kierrätyksen avulla taattaisiin ioninvaihdolle otollinen tilanne, jossa reaktiolle jäisi enemmän aikaa, ja näin ollen mahdollisimman moni ioni kerkeäisi liuoksessa vaihtua. Jatkotutkimuksissa tulisi kuitenkin selvittää, milloin kierrätykseen tulisi vaihtaa uusi ammoniumnitraattiliuos, sillä otollista ei ole kierrättää samaa

liuosta liian montaa kertaa zeoliittikatalyytin läpi. Aikataulullisista syistä syötön kierrätystä ei tämän opinnäytetyön aikana testattu koelaitteistossa.

Virtausnopeutta voitaisiin säätää dynaamisen menetelmän jatkotutkimuksissa hitaammaksi ilman syötön kierrätystä. Dynaamisessa laitteistossa koko työ kesti noin 6-7 tuntia, mihin sisältyi kaikki työvaiheet. Staattisessa menetelmässä zeoliittikatalyytin annettiin reagoida kolvissa kolme kertaa tunnin ajan. Tämän lisäksi aikaa kului vesihuuhteluihin ja zeoliittikatalyytin suodatukseen, joten ajallisesti menetelmien työosuudet eivät eronneet merkittävästi toisistaan. Staattisessa menetelmässä ioninvaihtokertoja kannattaisi kyseisen zeoliittikatalyytin kohdalla lisätä, jotta päästäisiin alhaisempiin natriumpitoisuuksiin ja näin ollen haluttuun tulostasoon.

Ajallisesti menetelmät eroavat katalyytin viipymäajalta vielä hieman toisistaan, minkä vuoksi dynaamisen menetelmän virtausnopeutta voitaisiin kokeilla laskea esimerkiksi nopeuteen 4–5 ml/min. On mahdollista, että virtaus on kokeiden aikana tullut paikoittain liian suurella vauhdilla katalyyttipetiin verraten siihen, mitä ioninvaihtoreaktio vaatii. Tällöin ammoniumnitraattiliuoksen viipymäaika zeolittissa jää liian lyhyeksi ja ioninvaihtoreaktio ei ehdi etenemään loppuun asti. Staattisessa menetelmässä tätä ongelmaa ei synny, kun sama ammoniumnitraattiliuos on tunnin ajan kerrallaan kolvissa, kunnes se suodatetaan. Tällöin uutta liuosta ei tule tilalle ja ioneilla on aikaa vaihtua keskenään. Voi olla, että jo tällä virtausnopeuden muutoksella dynaamisessa menetelmässä päästäisiin tehokkaammin parempiin tuloksiin.

Kierrosnopeuden tai reagointiajan vaikutusta ei analysoitu tässä työssä enempää aikataulullisista syistä. Näitä voitaisiin kuitenkin analysoida jatkotutkimuksissa, jotta huomattaisiin miten ne vaikuttavat reaktioon. Myös eri kuivaus- ja kalsinointilämpötiloja menetelmien välillä voitaisiin tutkia.

10.4 Yhteenveto

Insinööriyön kirjallisuuskatsauksen aikana löydettiin kattava määrä tietoa ioninvaihdosta, zeoliiteista ja niiden ominaisuuksista yleisesti. Zeoliittien vaatimat esivalmistelut ja reaktio-olosuhteet ioninvaihdon tehostamista ajatellen saatiin selville. Lähteissä tutustuttiin myös erilaisiin koelaitteistoihin, joten työn tavoitteet tältä osalta saavutettiin.

Insinööriyön koeosuus oli molempien menetelmien osalta onnistunut. Kaikki suunnitellut ioninvaihtokokeet tehtiin sovitus- ja aikataulussa ja uusi laitteisto saatiin asennettua paikalleen. Koeosuuden tuloksia voidaan tutkia tulevaisuudessa lisää ja menetelmää jatkojalostaa eteenpäin, esimerkiksi tekemällä tässä työssä esitettyjä parannusehdotuksia laitteistoon. Laitteiston lisäparannuksilla ja koeolosuhteiden kohdentamisella voidaan saada käyttöön uusi, toimiva sekä dynaamisempi ioninvaihtomenetelmä katalyytin valmistukselle.

Lähteet

- 1 Tietoa Nesteestä. 2022. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <<https://www.neste.fi/>> Luettu 2.11.2021.
- 2 Kilpilahti. 2022. Verkkoaineisto. Neste Oyj. <<https://www.kilpilahti.fi/yri-tys/neste-oyj/>> Luettu 2.11.2021.
- 3 Katalyytin ioninvaihto ja kalsinointi. 2021. Yrityksen sisäinen materiaali. Neste Oyj.
- 4 Inamuddin & Luqman, Mohammad. 2012. Ion Exchange Technology II. Springer Science & Business Media.
- 5 Laitinen, Timo. 2021. Ioninvaihto. Luentomateriaali. Metropolia Ammatti-korkeakoulu.
- 6 Vuorinen, Jani. 2008. Ioninvaihto täyssuolanpoistossa. Promaint 7/2008, s. 2. <http://vesi-ihminen.fi/documents/Promaint_7-08_60-63.pdf> Luettu 10.11.2021.
- 7 Ioninvaihto. 2018. Yrityksen sisäinen materiaali. Neste Oyj.
- 8 Helfferich, Friedrich G. 1995. Ion exchange. New York: McGraw-Hill Book Company.
- 9 Tiitta, Marja. 2021. Pääasiantuntija. Neste Oyj. Sähköpostikeskustelu 14.1.2022.
- 10 Koskinen, Ari. Happamuus, tasapainot, pKa. Luentomateriaali. Aalto-yli-opisto, Insinööritieteiden korkeakoulu. <<file:///C:/Users/sarap/Down-loads/Luento%208%20-%201.4.2020%20Happamuus,%20tasapai-not,%20pKa.pdf>> Luettu 1.12.2021.
- 11 Pihkala, Juhani. 2005. Prosessitekniikan yksikköprosessit. Opetushallitus. Helsinki: Hakapaino Oy.
- 12 Liquid Sugar Refining Process Ion Exchange Resin Demineralization. 2011. Verkkoaineisto. <<https://slidetodoc.com/liquid-sugar-refining-pro-cess-ion-exchange-resin-demineralization/>> Luettu 4.1.2022.
- 13 Rhodes, Christopher J. 2010. Properties and applications of Zeolites. Science Progress. 93(3), 223–284. Sage.

- 14 Wang, Shaobin & Peng, Yuelian. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. 156, 11–24. Chemical Engineering Journal.
- 15 Khaleque, Abdul ym. 2020. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. <https://www.researchgate.net/publication/345814858_Zeolite_synthesis_from_low-cost_materials_and_environmental_applications_A_review> Luettu 8.12.2021.
- 16 Weitkamp, Jens. 2000. Zeolites and catalysis. Solid State Ionics 131, s. 175–188. Verkkoaineisto. ScienceDirect. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167273800006329?via%3Dihub>> Luettu 24.11.2021.
- 17 Lenntech. 2021. Water Treatment Solutions. Verkkoaineisto. <<https://www.lenntech.com/zeolites-removal.htm>> Luettu 25.11.2021.
- 18 Martin, Andreas. 2016. Zeolite Catalysis. Catalysts. Uudistettu painos. Saksa. Leibniz-Institute for Catalysis.
- 19 Guida, Samuela; Potter, Chirs; Jefferson, Bruce; Soares, Ana. 2020. Preparation and evaluation of zeolites for ammonium removal from municipal wastewater through ion exchange process. Verkkoaineisto. Nature. <<https://www.nature.com/articles/s41598-020-69348-6>> Luettu 9.12.2021.
- 20 Margeta, Karmen ym. 2013. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. Verkkoaineisto. IntechOpen. <<https://www.intechopen.com/chapters/41947>> Luettu 10.12.2021.
- 21 Stiles, Alvin B. 1983. Catalyst Manufacture. Laboratory and Commercial Preparations. New York. Marcel Dekker INC.
- 22 Albersberger, Sylvia. 2021. Asiantuntija. Neste Oyj. Porvoo. Sähköpostikeskustelu 14.1.2022.
- 23 Larm-Vekkelä, Nina. 2022. Operaattori. Neste Oyj. Porvoo. Keskustelu 4.2.2022.

Zeoliittikatalyytin lämpötilakuvaajat

Dynaamisen menetelmän ioninvaihtokertojen lämpötilakuvaajat zeoliittikatalyytistä:



Kuva 1. Zeoliittikatalyytin lämpötila 16.2.2022 suoritetun ioninvaihdon aikana.

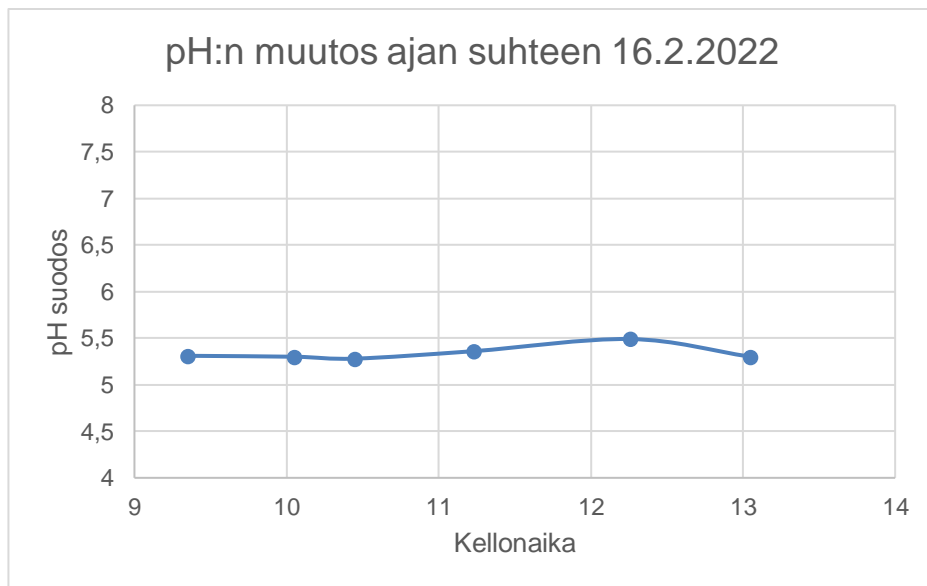


Kuva 2. Zeoliittikatalyytin lämpötila 22.2.2022 suoritetun ioninvaihdon aikana.

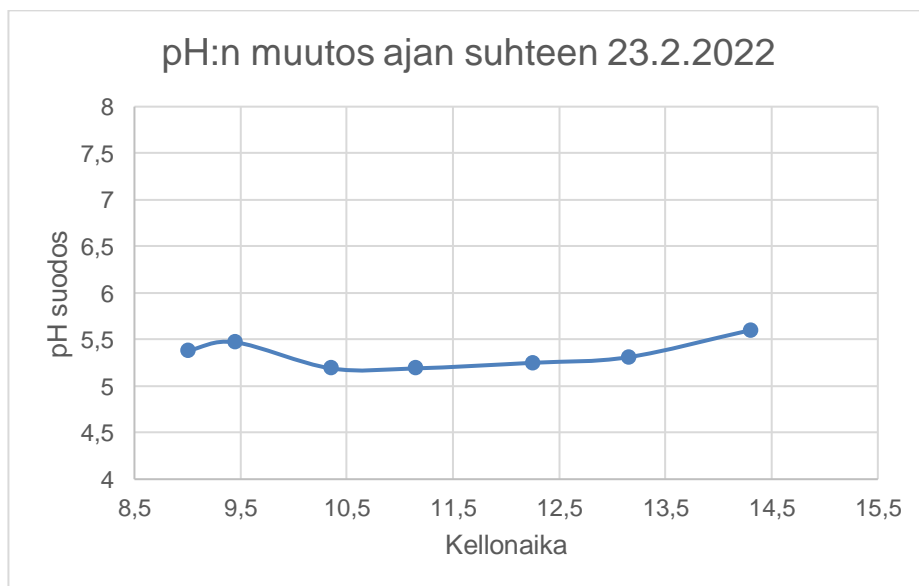


Kuva 3. Zeoliittikatalyytin lämpötila 23.2.2022 suoritetun ioninvaihdon aikana.

Ioninvaihdon suodosten pH-arvot



Kuva 1. Ioninvaihtosuodoksen pH-arvot ajan suhteen 16.2.2022.



Kuva 2. Ioninvaihtosuodoksen pH-arvot ajan suhteen 23.2.2022.