



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Hanna Sipi

HIILIDIOKSIDIN JA HIILIMONOKSIDIN LIUKOISUUDET ÖLJYJAKEISIIN

Kemian, bio- ja materiaalitekniikan maisteriohjelma

Pääaine: Chemical Engineering

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 5.6.2018

Valvoja

Professori Ville Alopaeus

Ohjaajat

Tekniikan tohtori Petri Uusi-Kyyny

Tekniikan tohtori Anna Zaitseva



Tekijä Hanna Sipi

Työn nimi Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuudet öljyjakeisiin

Koulutusohjelma Chemical, Biochemical and Materials engineering

Pääaine Chemical Engineering

Työn valvoja Professori Ville Alopaeus

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) TkT Petri Uusi-Kyyny ja TkT Anna Zaitseva

Päivämäärä 5.6.2018

Sivumäärä 70+10

Kieli Suomi

Tiivistelmä

Bioperäiset polttoaineet ovat ilmastonmuutoksen ja rajallisten öljyvarojen vuoksi suuren kiinnostuksen kohteena. Vetykäsittelyllä pystytään samanaikaisesti käsittelemään fossiilisia öljyjakeita ja bioperäisiä triglyseridejä. Samanaikainen vetykäsittely tunnetaan termillä co-processing. Diplomityön tarkoituksena oli mitata vetykäsittelyssä syntyvien hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuuksia öljyjakeisiin. Lisäksi selvitettiin käsittelyssä syntyvän veden vaikutus tutkittavien kaasujen liukoisuuteen. Työn kirjallisuusosa on kirjallisuuskatsaus, jossa perehdytään faasitasapainojen termodynamiikkaan, öljynjalostuksen ja bioperäisten polttoaineiden perusteisiin, sekä fossiilisten öljyjen ja bioperäisten rasvojen vetykäsittelyyn. Lisäksi tutustutaan kirjallisuuteen, joka käsittelee hiilidioksidin ja hiilimonoksidin mitattua liukoisuutta hiilivetyihin.

Soveltava osa käsittelee hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuudesta tehtyjä mittauksia. Mittaukset suoritettiin jatkuvatoimisella virtauslaitteistolla, jossa liukoisuuden määrittäminen perustuu kuplapisteen havaitsemiseen. Laitteiston toiminta varmistettiin huolellisilla kalibroinneilla ja testimittausarjoilla. Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuus kolmeen erilaatuiseseen öljynäytteeseen mitattiin. Näytteet olivat koostumukseltaan tuntemattomia öljynjalostuksen virtoja. Viskositeettien perusteella ensimmäinen näyte oli kevyt, toinen raskaampi ja kolmas selvästi raskas. Hiilidioksidin liukoisuus mitattiin lämpötiloissa 40, 70, 160 ja 250 °C painevälillä 1,5-3,5 MPa. Hiilimonoksidin liukoisuus mitattiin lämpötiloissa 25, 70, 140 ja 250 °C painevälillä 2,5-3,5 MPa. Veden vaikutusta hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuuteen tutkittiin keskimmaiseen näytteeseen kahdessa eri lämpötilassa.

Todettiin, että hiilidioksidin liukoisuus öljyjakeisiin lisääntyy lämpötilan laskiessa ja paineen noustessa. Mittauslämpötiloissa hiilidioksidin liukoisuus oli suurempaa kevyempiin öljynäytteisiin. Veden lisääminen öljyjakeeseen vähensi hiilidioksidin liukoisuutta tutkittuun näytteeseen. Hiilimonoksidin liukoisuus öljyjakeisiin lisääntyi lämpötilan ja paineen noustessa. Mittauslämpötiloissa myös hiilimonoksidin liukoisuus oli suurempaa kevyempiin öljynäytteisiin. Hiilimonoksidin liukoisuuden vesi-öljyseokseen todettiin vähenevän korkeammassa lämpötilassa, mutta lisääntyvän matalammassa mittauslämpötilassa. Lisäksi todettiin hiilidioksidin liukoisuuden öljyjakeisiin olevan suurempaa kuin hiilimonoksidin. Mittaukset ja niistä tehdyt havainnot ovat yhteneviä kirjallisuudesta löytyvien tietojen kanssa. Mitattujen arvojen avulla pystytään arvioimaan hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuutta tutkittuihin öljyjakeisiin laajalla lämpötila- ja painealueella. Lisäksi mitatut arvot ovat kaasujen liukoisuusmallien kehittämisen sekä niiden validoinnin kannalta tarpeellisia ja arvokkaita.

Avainsanat Kaasun liukoisuus, öljyjakeet, vetykäsittely, uusiutuva polttoaine, Henryn laki

Author Hanna Sipi

Title of thesis Solubility of carbon dioxide and carbon monoxide in oil fractions

Degree Programme Chemical, Biochemical and Materials engineering

Major Chemical Engineering

Thesis supervisor Professor Ville Alopaeus

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) D.Sc (Tech) Petri Uusi-Kyyny and D.Sc (Tech) Anna Zaitseva

Date 5.6.2018

Number of pages 70+10

Language Finnish

Abstract

Biofuels are of great interest due to climate change and limited oil resources. During hydrotreatment, fossil oil fractions and bio-based triglycerides can be processed simultaneously. This joint treatment is called co-processing. The aim of this Master's thesis is to measure the solubility of gases forming during the hydrotreatment in oil fractions. In addition, the effect of soluble water in the oil fraction on gas solubility was studied.

The literature section focuses on the thermodynamics of the phase equilibrium and on the basics of both oil refining and bio-based fuels, further the hydrotreatment is explored. In addition, the solubility of carbon dioxide and carbon monoxide in hydrocarbons is reviewed. The methodology section focuses on the solubility measurements of carbon dioxide and carbon monoxide. The measurements were performed with continuous flow apparatus. Determination of solubility is based on the observation of bubble point. The operational reliability of the apparatus was ensured with appropriate calibrations and via test series. The solubility of carbon dioxide and carbon monoxide in three different oil fractions were measured. The oil fractions were oil-refining currents and unknown in composition. Based on viscosities the first sample was light, the second one slightly heavier and the third was apparently heavy fraction. The solubility of carbon dioxide was measured at the temperatures of 40, 70, 160 and 250 °C and in pressures between 1.5 and 3.5 MPa. The solubility of carbon monoxide was measured at temperatures of 25, 70, 140 and 250 °C and in pressures between 2.5 and 3.5 MPa. The effect of water on the solubility of carbon dioxide and carbon monoxide in the second sample at two different temperatures was examined.

It was found that the solubility of carbon dioxide increases with temperature decrease and pressure increase. At the measuring temperatures the solubility of carbon dioxide was greater in lighter samples. The addition of water into the oil fraction was found to reduce the solubility of the carbon dioxide in the oil fraction examined. The solubility of carbon monoxide was observed to increase as the temperature and pressure rose. Also, the solubility of carbon monoxide was higher in lighter oil fractions. The solubility of the carbon monoxide in the water-oil mixture was found to decrease at higher temperatures, but to increase at lower temperatures. The results also show that the solubility of carbon dioxide in oil fractions is greater than the solubility of carbon monoxide. The observations are in line with the values found in literature. Measured values enables the estimation of the solubility of carbon dioxide and carbon monoxide at a wider temperature and pressure range. Measured values are also necessary and valuable for the development and validation of gas solubility models.

Keywords Gas solubility, Hydrotreatment, Oil fractions, Co-processing, Henry's law

Alkusanat

Tämä diplomityö on tehty Nesteen toimeksiantona Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoululle. Kiitän työni valvojana toiminutta professori Ville Alopaeusta mahdollisuudesta tämän diplomityön suorittamiseen. Kiitokset myös ohjauksesta ja kommentteista. Kiitos ohjaajalleni Anna Zaitsevalle asiantuntevista neuvoista ja kommentteista. Suuri kiitos ohjaajalleni Petri Uusi-Kyynylle kaikesta avusta sekä neuvoista ja kommentteista.

Lisäksi haluan kiittää Jouni Tourosta osallisuudesta työhöni ja avusta käytännön toteutuksissa. Kiitos myös kaikille kelalaisille pienistä ja suurista avuista, kannustuksesta ja läsnäolosta päivissä.

Kiitos vanhemmilleni kaikesta tuesta.

Espoossa 5.6.2018

Hanna Sipi

Sisällysluettelo

Merkinnät

1	Johdanto.....	1
	KIRJALLISUUSOSA.....	3
2	Termodynaamiset lähtökohdat.....	3
2.1	Faasit ja termodynaaminen tasapaino	3
2.2	Puhtaiden aineiden ja yhdisteiden faasitasapaino	4
2.3	Seosten faasitasapainot.....	6
2.3.1	Neste-höyrytasapaino	6
2.3.2	Kaasun liukoisuus nesteeseen.....	7
2.3.3	Neste-nestetasapaino	8
2.3.4	Kolmen komponentin faasitasapaino	10
2.4	Faasitasapainon laskeminen.....	10
2.4.1	Tilanyhtälömalli.....	10
2.4.2	Aktiivisuuserroinmalli.....	11
3	Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin syntyminen vetykäsittelyssä.....	14
3.1	Fossiilinen öljy raaka-aineena	14
3.1	Uusiutuva materiaali vetykäsittelyn raaka-aineena	15
3.1	Vetykäsittely	16
4	Liukoisuuden esitysmuodot ja liukoisuuksia kirjallisuudessa	19
4.1	Liukoisuuden esitysmuodot.....	19
4.2	Hiilidioksidin liukoisuus	20
4.2.1	Hiilidioksidin liukoisuus kevyisiin hiilivetyihin.....	20
4.2.2	Hiilidioksidin liukoisuus heksadekaaniin ja pentadekaaniin	21
4.2.3	Hiilidioksidin liukoisuus raakaöljyyn.....	22
4.3	Hiilimonoksidin liukoisuus	24
4.3.1	Hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin.....	24
4.3.2	Hiilimonoksidin liukoisuus dodekaaniin	24
4.3.3	Hiilimonoksidin liukoisuus eikosaaniin ja oktakosaaniin.....	25
	SOVELTAVA OSA.....	26
5	Öljynäytteet, kaasut ja mittauslaitteisto.....	26
5.1	Öljynäytteet.....	26
5.2	Kaasut ja mittauksissa käytetty vesi	28
5.3	Jatkuvatoiminen virtauslaitteisto	28
6	Mittausperiaate ja liukoisuuden määrittäminen	31
6.1	Mittauksen suoritus ja mittausperiaate	31
6.2	Kuplapisteen havaitseminen vesimittauksissa	32

6.3	Liukoisuuden ja suhteellisen virheen laskeminen	33
6.3.1	Näytteen massan laskeminen	33
6.3.2	Hiilidioksidin ainemäärän laskeminen	34
6.3.3	Hiilimonoksidin ainemäärän laskeminen	34
6.3.4	Henryn vakion määrittäminen	35
6.3.5	Suhteellinen virhe	35
6.4	Laitteiston toiminnan varmistaminen	35
6.4.1	Hiilidioksidin liukoisuus 2-propanoliin	36
6.4.2	Hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin.....	37
7	Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	39
7.1	Hiilidioksidin liukoisuus näytteisiin.....	39
7.2	Hiilimonoksidin liukoisuus näytteisiin	44
7.3	Veden vaikutus hiilidioksidin ja hiilimonoksidin kuplapisteisiin.....	49
7.3.1	Veden vaikutus hiilidioksidin kuplapisteisiin.....	49
7.3.2	Veden vaikutus hiilimonoksidin kuplapisteisiin	50
7.4	Tulosten vertaaminen kirjallisuusarvoihin	51
7.4.1	Hiilidioksidin liukoisuusvertailu.....	51
7.4.2	Hiilimonoksidin liukoisuusvertailu	52
7.5	Henryn vakion määrittäminen.....	52
7.5.1	Henryn vakiot hiilidioksidin liukoisuudelle.....	53
7.5.2	Henryn vakiot hiilimonoksidin liukoisuudelle	56
7.6	Virheen arvioiminen tuloksissa ja mittauksissa	60
7.6.1	Liukoisuuden virheen arviointi logaritmisella kokonaisdifferentiaalilla	60
7.6.2	Mittauspaineen epävarmuuden arviointi	62
7.6.3	Henryn vakion arviointi	63
7.6.4	Muita virhelähteitä	63
8	Johtopäätökset.....	65
	Lähdeluettelo	67

LIITE 1 Riskienarviointi

LIITE 2 Painemittarin kalibrointi

LIITE 3 Massavirtasäätimen kalibrointi

LIITE 4 Hiilidioksidimittauksien tulokset

LIITE 5 Hiilimonoksidimittauksien tulokset

LIITE 6 Vesimittauksien tulokset

LIITE 7 Hiilidioksidin liukoisuustulokset

LIITE 8 Hiilimonoksidin liukoisuustulokset

Merkinät

Symbolit

a, b, c, d	eri öljyalaadut kirjallisuudessa
C	molaarisuus, konsentraatio (mol m^{-3})
f	fugasiteetti (MPa)
g	Gibbsin energian partiaalinen moolisuure (J mol^{-1})
H_{ij}	Henryn vakio ($\text{MPa mol}_i^{-1} \text{kg}_j$)
M	moolimassa (g mol^{-1})
m	massa (g)
m	molaalisuus (mol kg^{-1})
n	ainemäärä (mol)
P	paine (MPa)
R	kaasuvakio ($8,31446 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
T	lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)
V	tilavuusvirtaus ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)
x	aineen mooliosuus nestefaasissa
y	aineen mooliosuus höyryfaasissa

Kreikkalaiset kirjaimet

Δ	suureen absoluuttinen virhe
γ	aktiivisuuskerroin
μ	kemiallinen potentiaali
ρ	tiheys (kg m^{-3})
φ	fugasiteettikerroin

Yläindeksit

O	puhdas komponentti
I, II, III	faasi I, II ja III
H	Henryn laki
L	nestefaasi
R	Raoultin laki
V	höyryfaasi

Alaindeksit

1f	1-faasialue
2f	2-faasialue
i	komponentti i tai liuennut aine
j	komponentti j tai liuotin
n	normaaliolosuhteet
mvs	massavirtasäädin
tpk	tasapainokenno
CO ₂	hiilidioksidi
CO	hiilimonoksidi

1 Johdanto

Uusiutuvista materiaaleista tuotetut polttoaineet ovat olleet tutkimuksien kohteena jo vuosikymmenten ajan. Tekijät bioperäisten polttoaineiden kiinnostuksen takana ovat öljyvarojen rajallisuus ja hiilidioksidipäästöjen vaikutus ilmastoon. Tällä hetkellä eniten kiinnostusta keräävä menetelmä on vetykäsittely (hydrotreatment). Vetykäsittely on tehokas tapa valmistaa biomassasta uusiutuvaa polttoainetta, mutta se tarjoaa myös mahdollisuuden käsitellä biomassaa yhdessä fossiilisen öljyn jakeiden kanssa (co-processing). (Bezergianni ja Dagonikou 2015, Jeczmiónek & Porzycka-Semczuk 2014, Pinheiro et al. 2011)

Teollisuuden prosessien suunnittelussa simulointi ja mallinnus ovat tärkeässä osassa. Hyvien simulointien ja mallien avulla pystytään muun muassa optimoimaan käyttöä, arvioimaan prosessin suorituskykyä ja tuotteiden laatua, parantamaan turvallisuutta sekä laskemaan prosessivirtojen suuruuksia, koostumuksia ja päästöjä. Prosessin optimoitu toteutus ja käyttö on tärkeää, jotta sekä tuotanto että tuotteet vastaavat vaatimuksia ja säännöksiä. Simulointiin käytetyt mallit sekä niiden tarkkuus ovat riippuvaisia mitatusta datasta sekä sen laadusta. (Gmehling 2012, s. 1-3; Riazi 2005, s. 10-13)

Öljynjalostuksen tuotteille on olemassa tarkat laatuvaatimukset, mutta niin myös itse prosessille sekä sen tuottamille päästöille. Vetykäsittelyssä syntyvien kaasujen ollessa kosketuksissa nestemäisen öljytuotteen kanssa liukenee kaasuja nesteeseen. Tämä opinnäyte tutki hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuutta kolmeen erilaatuisen öljynäytteeseen. Näiden kahden kaasun liukoisuutta tutkittiin erikseen ja mittaukset suoritettiin lämpötiloissa 25 °C - 250 °C ja paineissa 1,5 MPa – 3,5 MPa. Lisäksi tutkittiin, miten veden lisääminen öljynäytteeseen vaikuttaa kaasun liukoisuuteen. Tarkoituksena oli saada kattava määrä mittaustuloksia mallinnusta varten.

Tämän työn kirjallisuusosassa perehdytään aiheen kannalta oleelliseen termodynamiikkaan, esitellään raakaöljy ja biomassan polttoainetuotannon lähtöaineina ja esitetään työssä käsiteltävien kaasujen syntyminen vetykäsittelyssä. Liukoisuuden

kirjallisuuskatsaus perehtyy liukoisuuden esitysmuotoihin ja tutkittavien kaasujen liukoisuuteen öljyjakeita vastaaviin hiilivetyihin ja raakaöljyyn. Soveltavassa osassa perehdytään työssä käytettyyn laitteistoon, mittausperiaatteeseen ja laitteiston toimintavarmuuteen. Tulokset ja tulosten tarkastelu -luvussa esitetään tulokset ja verrataan niitä kirjallisuuden arvoihin. Tuloksiin sisältyy myös Henryn vakion määrittäminen mittauslämpötiloissa. Virhetarkastelussa on laskettu liukoisuuden ja paineen suhteellinen virhe. Lisäksi on tarkasteltu koko mittausprosessin epävarmuustekijöitä.

KIRJALLISUUSOSA

2 Termodynaamiset lähtökohdat

Termodynamiikka tutkii aineiden, yhdisteiden ja seosten tiloissa tapahtuvia muutoksia olosuhteiden muuttuessa. Termodynamiikan keskeisiä tutkimuskohteita ovat etenkin aineiden ja yhdisteiden olomuodot ja niiden väliset tasapainot. (Sandler 2006, s. 4-6; Walas 1985, s. 130) Tässä luvussa esitetään tämän työn kannalta oleellisia termodynamiikan perusteita ja perehdytään faasitasapainoon.

2.1 Faasit ja termodynaaminen tasapaino

Aineen tunnetuimmat olomuodot ovat kiinteä, neste ja höyry/kaasu. Aineen olomuotoaluetta kutsutaan faasiksi. Kahden tai useamman faasin tullessa kosketuksiin toistensa kanssa ne vaihtavat ainesosiaan, kunnes jokaisen faasin pitoisuus saavuttaa vakiopitoisuuden. Vakiopitoisuudessa, -paineessa ja -lämpötilassa, kun kaikki taipumus muutokseen on loppunut, faasien sanotaan olevan tasapainossa keskenään. Eri faasien tasapainopitoisuudet eroavat usein toisistaan ja tämä ero voi olla huomattava. Faasien pitoisuudet riippuvat monesta tekijästä, kuten lämpötilasta, paineesta, kemiallisesta luonteesta ja seoksen koostumuksesta. (Prausnitz 1986, s. 1-2)

Eri faasien (I, II, III) välillä esiintyvälle termodynaamiselle tasapainolle on asetettu kolme ehtoa. Lämpötilan, T (kaava 1), paineen, P (kaava 2) ja komponentin i kemiallisen potentiaalin, μ (kaava 3) tulee olla jokaisessa faasissa yhtä suuri. (Gmehling 2012, s. 160)

$$T^I = T^{II} = T^{III} \quad (1)$$

$$P^I = P^{II} = P^{III} \quad (2)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} \quad (3)$$

Gibbs-Duhem-yhtälön avulla on osoitettavissa, että komponentin kemiallinen potentiaali on yhtä suuri kuin sen Gibbsin energian partiaalinen moolisuure (g). Gibbs-Duhem-yhtälöstä saadaan johdettua kaava 4, jonka ansiosta tasapainoehto (kaava 3) voidaan esittää kaavan 5 osoittamassa muodossa. (Gmehling 2012, s. 153-154, 161)

$$\mu_i = g_i \quad (4)$$

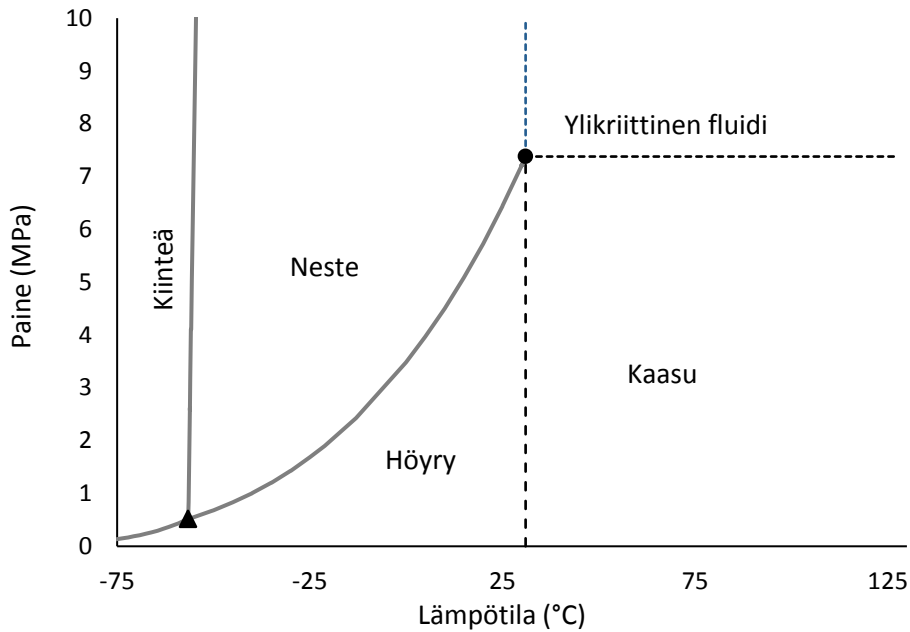
$$g_i^I = g_i^{II} = g_i^{III} \quad (5)$$

Gibbsin energian partiaalinen moolisuure voidaan edelleen johtaa fugasiteetiksi (f). Fugasiteetti on Gibbsin energian monotoninen funktio. Fugasiteetin avulla tasapainoehdoksi saadaan kaava 6, joka on lähtökohta useille faasitasapainolaskuille. (Gmehling 2012, s. 20, 161)

$$f_i^I = f_i^{II} = f_i^{III} \quad (6)$$

2.2 Puhtaiden aineiden ja yhdisteiden faasitasapaino

Puhtaiden aineiden sekä vakiokoostumuksen ja vakio-ominaisuudet omaavien yhdisteiden faasikäyttäytymistä voidaan kuvata kullekin aineelle tai yhdisteelle ominaisella faasidiagrammilla. Faasidiagrammissa aineen tai yhdisteen olomuodon muutos on esitetty paineen ja lämpötilan suhteen. Kuvassa 1 on esitetty esimerkkinä hiilidioksidin faasidiagrammi. (Gmehling 2012, s. 9; IUPAC 1997)



Kuva 1. Hiilidioksidin faasidiagrammi. ▲, Kolmoispiste (Schneider 1977) ●, kriittinen piste (Suehiro et al. 1996); kiinteä-höyryfaasiraja (Fernandez-Fassnacht 1984); neste-höyryfaasiraja (Meyers 1933) ja kiinteä-nestefaasiraja (Michels 1942).

Faasidiagrammissa höyrynpainekäyrä erottaa toisistaan neste- ja höyryfaasin, sulamiskäyrä kiinteä- ja nestefaasin ja sublimaatiokäyrä kiinteä- ja höyryfaasin. Faasirajat ovat kaksifaasialueita, joilla aineen kaksi eri olomuotoa esiintyvät tasapainossa keskenään. Faasirajojen pisteissä aineen eri olomuodoilla on tasapainon edellytyksen mukaisesti sama lämpötila ja paine. Höyrynpaine-, sulamis- ja sublimaatiokäyrät kohtaavat kolmoispisteessä, jossa kaikki kolme olomuotoa esiintyvät samanaikaisesti tasapainossa. (Gmehling 2012, s. 9, 23)

Höyrynpainekäyrä päättyy kriittiseen pisteeseen. Kriittisen pisteen jälkeen, kun sekä paine että lämpötila ylittävät kriittiset arvot, on nesteen ja höyryn yhtäaikainen esiintyminen mahdotonta. Olomuotoa kriittisen pisteen jälkeen kutsutaan ylikriittiseksi fluidiksi. Lämpötilan ylittäessä kriittisen lämpötilan, mutta paineen pysyessä sen alapuolella, aineen olomuotoa kutsutaan kaasuksi. Kaasun ja höyryn erottaa toisistaan höyryn kyky tiivistyä nesteeksi painetta nostamalla. Kaasua ei voi nesteyttää painetta nostamalla vakio lämpötilassa. (Gmehling 2012, s. 5, 6, 8; Sandler 2006, s. 575)

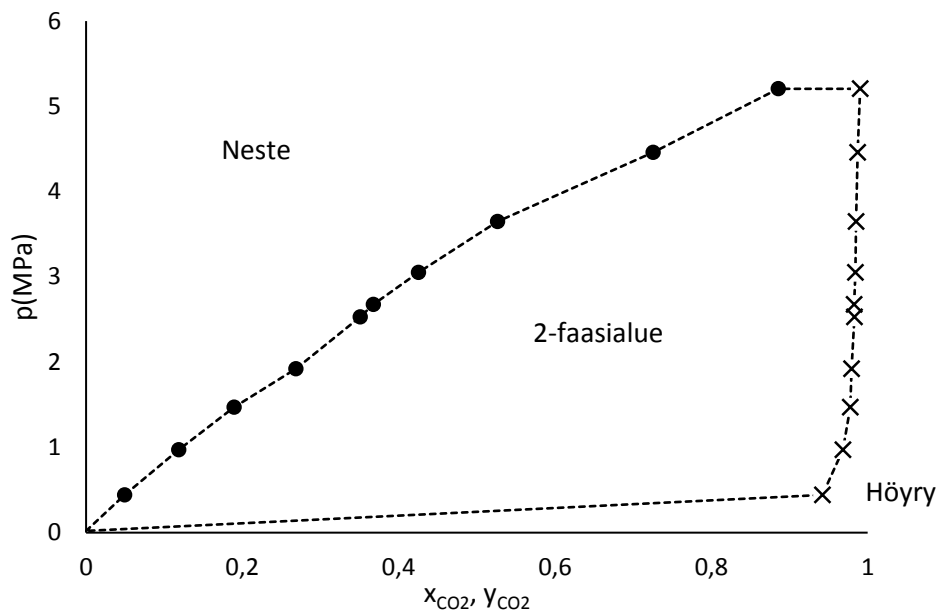
Faasirajoilla on suuri merkitys termodynamiikan sovelluksissa ja ne ovat edellytys monille erotusprosesseille (Gmehling 2012, s. 9, 23). Aineen tai yhdisteen tiettyä lämpötilaa vastaavaa painetta höyrynpainekäyrällä kutsutaan höyrynpaineeksi (Sandler 2006 s. 286). Höyrynpaine kuvaa haihtuvuutta ja se on eksponentiaalinen lämpötilan funktiona. Höyrynpainetta tarvitaan esimerkiksi faasitasapainolaskuissa kuplapisteen ja kastepisteen laskemiseksi. (Gmehling 2012, s. 82; Riazi 2005 s. 11)

2.3 Seosten faasitasapainot

Puhtaiden aineiden ja yhdisteiden kohdalla aineen olomuoto on riippuvainen paineesta ja lämpötilasta. Seosten kohdalla myös seoksen koostumus, eli seoksessa olevien komponenttien pitoisuudet, vaikuttaa olomuotoon ja tasapainoon. Seokset voivat esiintyä yhdessä tai useammassa faasissa ja faasit voivat saavuttaa tasapainon keskenään. Seosten faasitasapainossa komponentit voivat olla jakautuneena eri faasien kesken, yleensä faasien koostumukset eivät ole samat. Kahden komponentin seoksia ja niiden tasapainoja on tutkittu hyvin paljon, kolmen tai useamman komponentin systeemejä on tutkittu vähemmän. Samat, seuraavaksi esiteltävät tasapainosäännöt ja -lait pätevät riippumatta komponenttien määrästä seoksessa. (Gmehling 2012, s. 147, 186-187)

2.3.1 Neste-höyrytasapaino

Kahden komponentin välillä esiintyvää neste-höyrytasapainoa voidaan kuvata seokselle ominaisella paine-pitoisuusdiagrammilla. Diagrammi on kahden komponentin faasidiagrammi vakiolämpötilassa, jossa paine on y-akselilla ja komponentin i mooliosuus (x nestefaasissa ja y höyryfaasissa) on x-akselilla. (Gmehling 2012; s. 179-180) Esimerkkinä kuvassa 2 on hiilidioksidin ja heksaanin neste-höyryfaasidiagrammi lämpötilassa 25 °C.



Kuva 2. Hiilidioksidi-heksaaniseoksen faasidiagrammi lämpötilassa 25 °C. Hiilidioksidin mooliosuus: ●, nestefaasissa ja x, höyryfaasissa (Ohgaki 1976). Tasapainopisteitä yhdistävä katkoviiva havainnollistaa kaksifaasialuetta.

Kuvassa nähdään neste-, 2-faasi ja höyryalueet, joita erottaa kuplapiste- sekä kastepistekäyrä. Kuplapiste on se lämpötila, paine ja koostumus, jossa nesteestä muodostuu ensimmäinen höyrykupla. Tämä jokaiselle koostumukselle tunnusomainen olosuhdepiste määrittää siirtymisen nesteestä 2-faasialueelle. Vastaavasti kastepisteessä höyrystä tiivistyy ensimmäinen pisara nesteeksi. (Sandler 2006, s. 497)

Kuten tasapainoilla yleensä, niin myös neste-höyrytasapainolla lähtökohtana on tasapainokriteeri vakio lämpötilassa ja paineessa (kaava 7). Kaavassa yläindeksi L viittaa nestefaasiin ja V höyryfaasiin. (Sandler 2006, s. 491)

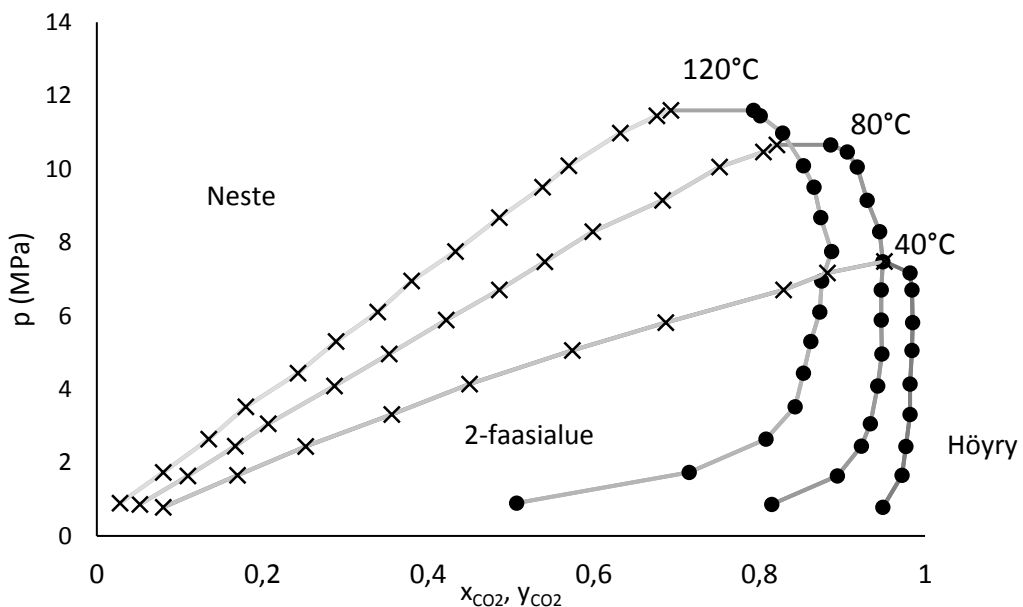
$$f_i^L = f_i^V \quad (7)$$

2.3.2 Kaasun liukoisuus nesteeseen

Seoksen lämpötilan ylittäessä ainakin yhden komponentin kriittisen lämpötilan on kyseessä kaasu-nestetasapaino. Tutkittaessa kaasun ja nesteen välistä tasapainoa puhutaan usein kaasun liukoisuudesta nesteeseen. (Sandler 2006, s. 576) Tasapainoehto (kaava 3) on voimassa myös kaasu-nestetasapainolle. Kaasun fugasiteetti merkitään usein

höyryyn viittaavalla yläindeksillä V, jolloin se saa kaavassa 8 esitetyn muodon. (Gmehling 2012, s.261)

Kuvassa 2 hiilidioksidi-heksaaniseoksen lämpötila oli alle molempien yhdisteiden kriittisen lämpötilan, jolloin sekä höyry että neste esiintyivät koko pitoisuusalueella. Kuvan 3 kuvaajissa lämpötila ylittää hiilidioksidin kriittisen lämpötilan (31 °C), jolloin puhdas hiilidioksidi tai seos, jonka hiilidioksidipitoisuus on korkea, ei voi enää esiintyä nesteenä. Kaksifaasialue kapenee ja mitä korkeampi lämpötila on, sitä kapeampi on pitoisuusalue, jolla seos voi esiintyä nesteenä. (Gmehling 2012, s. 180-181; Sandler 2006, s. 556-557)

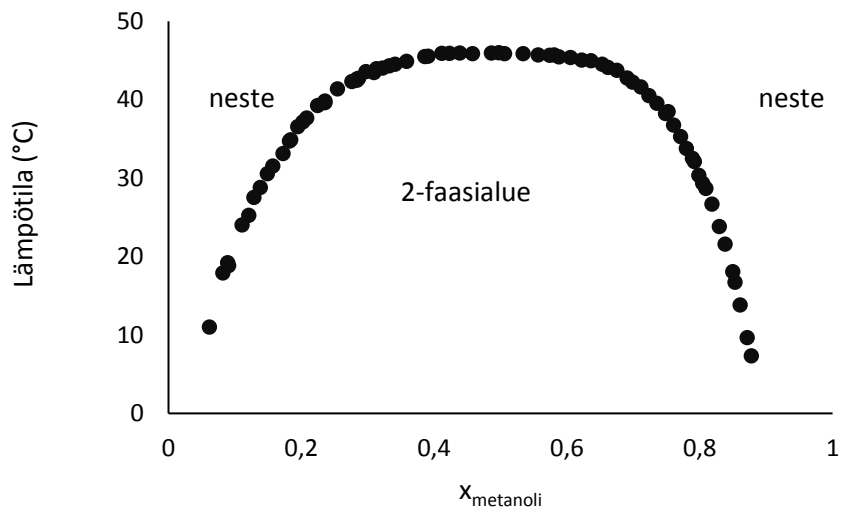


Kuva 3. Hiilidioksidi-heksaaniseoksen neste-höyrytasapainokuvaajat eri lämpötiloissa. Hiilidioksidin mooliosuus: •, höyryfaasissa ja x, nestefaasissa (Li 1981).

2.3.3 Neste-nestetasapaino

Tietyillä lämpötila-alueilla ja pitoisuuksilla kahden komponentin nesteseokset muodostavat kaksi nestefaasia sen sijaan, että täydellisesti liukenisivat toisiinsa muodostaen yhden nestefaasin. Myös neste-nestetasapainossa komponenttien pitoisuudet faaseissa eroavat usein toisistaan huomattavasti. (Sandler 2006, s. 593)

Kuvassa 4 on jokseenkin tyypillinen neste-nestetasapainokuvaaja. Kuvaajassa on esitetty lämpötila metanolin mooliosuuden funktiona. Kuvassa vasemmanpuoleisella nestealueella sykloheksaanin osuus liuoksessa on suurempi, ja metanoli on kokonaan liuenneena siihen. Vakiolämpötilassa metanolin osuuden kasvaessa saavutetaan tasapainokäyrä, jolloin ensimmäiset pisarat metanolia erottuvat liuoksessa omana faasinaan. Faasirajan sisällä on muodostuneena kaksi nestefaasia, jotka ovat tasapainossa keskenään. Faasirajan jälkeen oikealla kaikki liuoksessa oleva sykloheksaani on liuenneena metanoliin ja on jälleen vain yksi nestefaasi. Kuvasta nähdään myös, kuinka lämpötilan noustessa aineiden liukoisuudet toisiinsa lisääntyvät. Tietyn lämpötilan jälkeen saavutetaan homogeenisuus, jolloin aineet ovat toisiinsa täysin liukenevia kaikissa pitoisuussuhteissa. Harvinaisemmissa tapauksissa komponenttien liukoisuus toisiinsa nousee lämpötilan laskiessa ja toisinaan esiintyy molemmat edellä mainitut ominaisuudet. (Gmehling 2012, s. 275; Sandler 2006, s. 596)



Kuva 4. Metanoli-sykloheksaani neste-nestetasapainokuvaaja. ●, metanolin mooliosuus (Matsuda 2003).

Kuten muissakin faasitasapainoissa, niin myös neste-nestetasapainolla eri faasien fugisiteetit ovat yhtä suuret (kaava 8). (Gmehling 2012, s. 273; Sandler 2006, s.597)

$$f_i^{L,I} = f_i^{L,II} \quad (8)$$

2.3.4 Kolmen komponentin faasitasapaino

Keskenään tasapainossa olevien faasien korkein mahdollinen lukumäärä on seoksessa olevien aineiden lukumäärä (Walas 1985, s. 370). Kahden nesteen ollessa toisiinsa ainakin osittain liukenevia niiden keskinäinen liukoisuus vaikuttaa kolmannen aineen liukoisuuteen. Toisen nesteen lisääminen voi vähentää tai lisätä kahden alun perin sekoittuvan aineen tasapainoliukoisuutta. Lisättävän komponentin ollessa suola tai elektrolyytti kutsutaan lisääntyntä liukoisuutta termillä *salting in* ja vähentyntä liukoisuutta kutsutaan termillä *salting out*. (Sandler 2006, s. 610)

Useamman faasin tasapainossa tasapainoehto (kaava 3) pätee. Kaavassa 9 on esimerkkinä kahden nesteen ja yhden höyryn välinen tasapainoehto. (Sandler 2006, s. 625)

$$f_i^{L,I} = f_i^{L,II} = f_i^V \quad (9)$$

2.4 Faasitasapainon laskeminen

Tasapainoehto fugasiteettien yhtäsuuruudesta eri faaseissa ei ole kovinkaan käyttökelpoinen, sillä siitä puuttuu yhteys mitattaviin suureisiin. Faasitasapainojen laskemiseksi on otettu käyttöön fugasiteettikerroin φ ja aktiivisuuserroin γ . Faasitasapainojen laskemiseksi on yleisesti käytössä kaksi menetelmää: fugasiteettikertoimiin perustuva tilanyhtälömalli (φ - φ -malli) ja aktiivisuuserroinmalli (γ - φ -malli). (Gmehling 2012, s. 178; Sandler 2006, s. 491; Carroll 1999)

2.4.1 Tilanyhtälömalli

Tilanyhtälömallia käytetään erityisesti neste-höyrytasapainon laskemiseksi. Mallissa tasapainossa olevien neste- ja höyryfaasien fugasiteetit lausutaan tilanyhtälön avulla (Sandler 2006, s. 491). Tilanyhtälö on yhteys tilavuuden, paineen, lämpötilan ja koostumuksen välillä ja se voidaan lausua fugasiteettikertoimen avulla. Fugasiteettikerroin on laskettavissa oleva suure, joka kuvaa poikkeamaa ideaalisesta kaasukäyttäytymisestä. Kaasu- ja nestefaasin fugasiteetit (f_i^V ja f_i^L) lausuttuna fugasiteettikertoimen avulla on esitetty kaavoissa 10 ja 11. Neste-höyrytasapainoehdosta seuraa kaava 12. (Gmehling 2012 s. 188; Sandler 2006, s. 491; Prausnitz 1986, s. 124)

$$f_i^L = \varphi_i^L x_i P \quad (10)$$

$$f_i^V = \varphi_i^V y_i P \quad (11)$$

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i \quad (12)$$

Tilanyhtälömallia voidaan käyttää neste- ja höyryfaasien fugasiteettien laskemiseksi kaikissa lämpötiloissa ja paineissa, myös kriittisen pisteen alueella. Tilanyhtälömallilla laskeminen on kuitenkin monimutkaista. Faasitasapainon laskemiseksi matalissa paineissa voidaan tilanyhtälömallin sijaan käyttää aktiivisuuskerroinmallia. (Sandler 2006, s.492, 556 ja 561)

2.4.2 Aktiivisuuskerroinmalli

Aktiivisuuskerroinmallissa nestefaasin fugasiteetti lausutaan aktiivisuuskertoimen avulla ja höyryfaasin fugasiteetti fugasiteettikertoimen avulla (Sandler 2006 s. 491). Aktiivisuuskerroin kuvaa koostumuksen vaikutusta fugasiteettiin. Aktiivisuuskerrointa käyttämällä nestefaasin fugasiteetti esitetään kaavan 13 mukaisesti. Kaavassa f_i^0 on referenssifugasiteettina käytetty puhtaan nesteen fugasiteetti. (Carroll, 1999)

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (13)$$

Neste-nestetasapainoilla puhtaiden aineiden fugasiteetit ovat samat, jolloin neste-nestetasapainoa kuvaamaan saadaan seuraava yhtälö (kaava 14). (Gmehling 2012, s. 273; Sandler 2006, s. 597)

$$x_i^{L,I} \gamma_i^{L,I} = x_i^{L,II} \gamma_i^{L,II} \quad (14)$$

Muilla kuin neste-nestetasapainoilla aktiivisuuskerroinmallin referenssitilana käytetään joko puhtaan aineen fugasiteettia, jolloin puhutaan Raoultin laista, tai äärettömän laimennuksen fugasiteettia, jolloin puhutaan Henryn laista. Yksinkertaistettuna puhtaan aineen fugasiteetti voidaan esittää puhtaan nesteen höyrynpaineena P_i^0 tutkitussa

lämpötilassa, jolloin nestefaasin fugasiteetti saadaan kaavan 15 esittämään muotoon. Kaavassa γ_i on aktiivisuuskerroin. Raoultin lain referenssitilassa aktiivisuuskertoimen raja-arvo on kaavan 16 mukainen (Carroll 1999, 1991).

$$f_i^L = \gamma_i x_i P_i^0 \quad (15)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (16)$$

Henryn lakia käytetään olosuhteissa, joissa puhdasta referenssitilaa ei ole, kuten laskettaessa kaasun liukoisuutta nesteeseen (Carroll 1999, 1991). Henryn laissa referenssifugasiteetin tilalla käytetään Henryn vakiota. Vakio on lämpötilasta epälineaarisesti riippuva kerroin, joka on ominainen liuennut aine (i)-liuotin (j) –parille. (Smith 2007, Carroll 1991) On huomioitava, että Henryn vakion yhtäsuuruus referenssifugasiteetin kanssa pätee ainoastaan äärettömässä laimennuksessa (Carroll 1991).

Henryn lain mukainen fugasiteetti on esitetty kaavassa 17 ja referenssitilan aktiivisuuskertoimen raja-arvo kaavassa 18 (Carroll, 1999). Kaavoissa 17 ja 18 γ_i^* on Henryn lain aktiivisuuskerroin, ja H_{ij} on Henryn vakio.

$$f_i^L = \gamma_i^* x_i H_{ij} \quad (17)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1 \quad (18)$$

Kaasu-nestetasapainoehto Henryn vakion avulla on esitetty kaavassa 19.

$$\gamma_i^* x_i H_{ij} = \varphi_i^V y_i P \quad (19)$$

Kaasun liukoisuuden ollessa vähäistä ($x_i < 0,03$) ja liuennan aineen osapaineen ollessa matala kaava 19 yksinkertaistuu Henryn lakina yleisesti tunnettuun muotoon (kaava 20). Lain mukaan kaasun liukoisuus nesteeseen on suoraan verrannollinen kaasun osapaineeseen kaasufaasissa. (Prausnitz 1986, s. 586)

$$x_i H_{ij} = y_i P \quad (20)$$

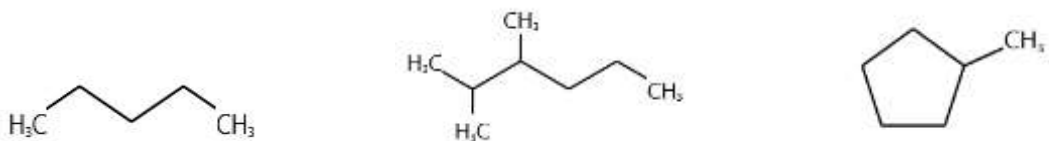
3 Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin syntyminen vetykäsittelyssä

Vetykäsittelyllä tuotettavan uusiutuvan polttoaineen valmistusta on tutkittu useita vuosia (Perego 2012). Co-processing:ksi kutsuttavassa menetelmässä vetykäsittellään samanaikaisesti fossiilista öljyä ja bioperäisiä rasvoja. Tässä luvussa perehdytään fossiiliseen öljyyn ja biomassaan polttoaineen raaka-aineina. Viimeisessä kappaleessa esitetään hiilidioksidin ja hiilimonoksidin syntyminen vetykäsittelyssä.

3.1 Fossiilinen öljy raaka-aineena

Fossiilinen raakaöljy on nestemäistä maaöljyä, josta jalostetaan erilaisia öljytuotteita. Raakaöljyn koostumus on monimutkainen ja vaihteleva sekoitus sadoista eripituisista ja erirakenteisista hiilivedyistä. Hiilivetyjen lisäksi raakaöljy sisältää asfalteeneja sekä pieniä määriä rikkiä, typpeä ja happea. Rikin osuus vaihtelee välillä 0,05–6 m-%. Typen ja hapen pitoisuudet ovat tyypillisesti pienemmät. Lisäksi raakaöljy sisältää metalleja, joiden osuus on alle 0,1 m-%. (Gunter et al. 2007, s. 211-212; Riazi 2005, s. 1-5, 373)

Hiilivedyt jaetaan rakenteidensa perusteella neljään ryhmään: alkaaneihin, sykloalkaaneihin, olefiineihin ja aromaattisiin hiilivetyihin. Raakaöljy koostuu lähinnä suoraketjuisista ja haaroittuneista alkaaneista ja sykloalkaaneista. Olefiinit ovat hiilihiilikaksoissidoksia sisältäviä eli tyydyttymättömiä hiilivetyjä. Olefiineja ei juurikaan esiinny raakaöljyssä, sillä ne tyydyttyvät helposti alkaaneiksi. Aromaattiset hiilivedyt ovat rengasrakenteisia, tyydyttymättömiä, karsinogeeniksi luokiteltuja hiilivetyjä. Aromaattisia hiilivetyjä esiintyy raakaöljyssä, mutta laatustandardit rajoittavat niiden osuutta öljytuotteissa. Kuvassa 5 on esimerkkejä raakaöljyn sisältämien alkaanien erilaisista rakenteista. (Riazi 2005, s. 3-5)



Kuva 5. Vasemmalla suoraketjuinen pentaani (C₅H₁₂), keskellä haaroittunut alkaani, 2,3-dimetyyliheksaani (C₈H₁₈) ja oikealla sykloalkaani, metyyliisyklopentaani (C₆H₁₂).

Raakaöljyn jalostus voidaan karkeasti jakaa kolmeen tärkeään vaiheeseen: erotukseen, konvertointiin ja viimeistelyyn. Öljynjalostuksen tärkein erotusprosessi on tislaukseen. Tislauksessa eripituiset hiilivetyketjut erottuvat jakeiksi kiehumispisteiden perusteella. (Riazi 2005, s. 8; Wauquier 1995, s. 1, 367) Taulukossa 1 on esimerkkijako öljytuotteisiin kiehumispisteiden perusteella.

Taulukko 1. Öljyjakeet kiehumisalueiden perusteella (Riazi 2005, s.8).

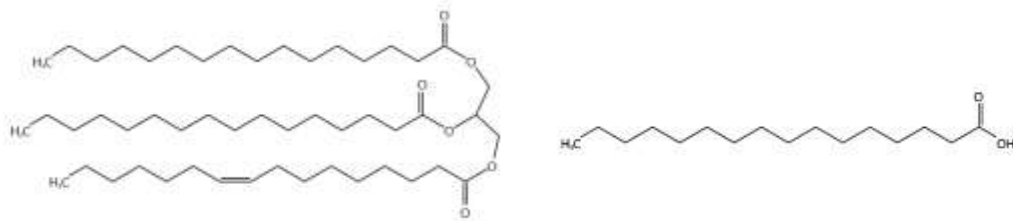
Öljyjake	Hiiliatomien lukumäärä	Kiehumisalue (°C)
Kevyet kaasut	C ₂ -C ₄	-90 - 1
Bensiini	C ₄ -C ₁₀	-1 - 200
Petrolit	C ₆ -C ₁₆	15 - 255
Diesel	C ₁₁ -C ₁₆	205 - 290
Kaasuöljyt	C ₁₆ -C ₅₅	255 - 600
Pohjaöljy	> C ₅₅	> 600

Konvertoinnin tarkoituksena on pilkkoa isoimpia ja raskaimpia hiilivetyjä pienemmiksi, kevyemmiksi ja arvokkaammiksi hiilivedyiksi. Tärkein konvertointimenetelmä on krakkaus. Viimeistelyvaiheessa hiilivedyt puhdistetaan epäpuhtauksista ja stabilisoidaan. Sekä krakkausta, että viimeistelyä tehdään vetykäsittelyllä. (Riazi 2005, s. 7-8; Wauquier 1995, s. 371)

3.1 Uusiutuva materiaali vetykäsittelyn raaka-aineena

Bioperäiset polttoaineet on jaettu tuotantoprosessiltaan ensimmäisen ja toisen sukupolven polttoaineisiin. Myös bioperäisen polttoaineen valmistamiseen käytetty biomassa voidaan jakaa ensimmäiseen ja toiseen sukupolveen. Ensimmäisen sukupolven biomassaksi kutsutaan ruoantuotannon kanssa kilpailevaa materiaalia. Toisen sukupolven materiaali ei kilpaile ruoantuotannon kanssa. Toisen sukupolven biomassana käytetään muun muassa hakkuu-, eläinrasva- ja kalarasvajätettä sekä ruokateollisuuden jäteöljyä. Kokonaan uusiutuvista materiaaleista vetykäsittelyllä valmistettua polttoainetta kutsutaan uusiutuvaksi polttoaineeksi. (Hilbers 2015, Perego 2012)

Bioperäiset kasvi- ja eläinrasvat ovat noin 97 % triglyseridejä. Triglyseridit ovat kolmesta rasvahaposta ja yhdestä glyserolimolekyylistä muodostuvia yhdisteitä. Bioperäisten triglyseridien hiilivetyketjun pituus vaihtelee 4-24 hiilen pituisiin hiilivetyketjuihin. Triglyseridien lisäksi bioperäiset rasvat sisältävät mono- ja diglyseridejä sekä pieniä pitoisuuksia muita ainesosia kuten vapaita rasvahappoja. Kuvassa 6 on esitetty triglyseridi ja vapaa rasvahappo. Fossiiliseen öljyyn verrattuna bioperäiset rasvat sisältävät huomattavan määrän happea. (Thomas et al. 2000, s. 2-4)

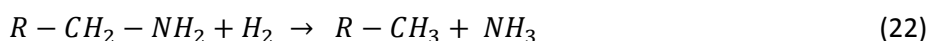
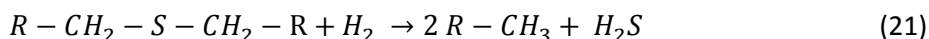


Kuva 6. Vasemmalla triglyseridi ja oikealla vapaa rasvahappo.

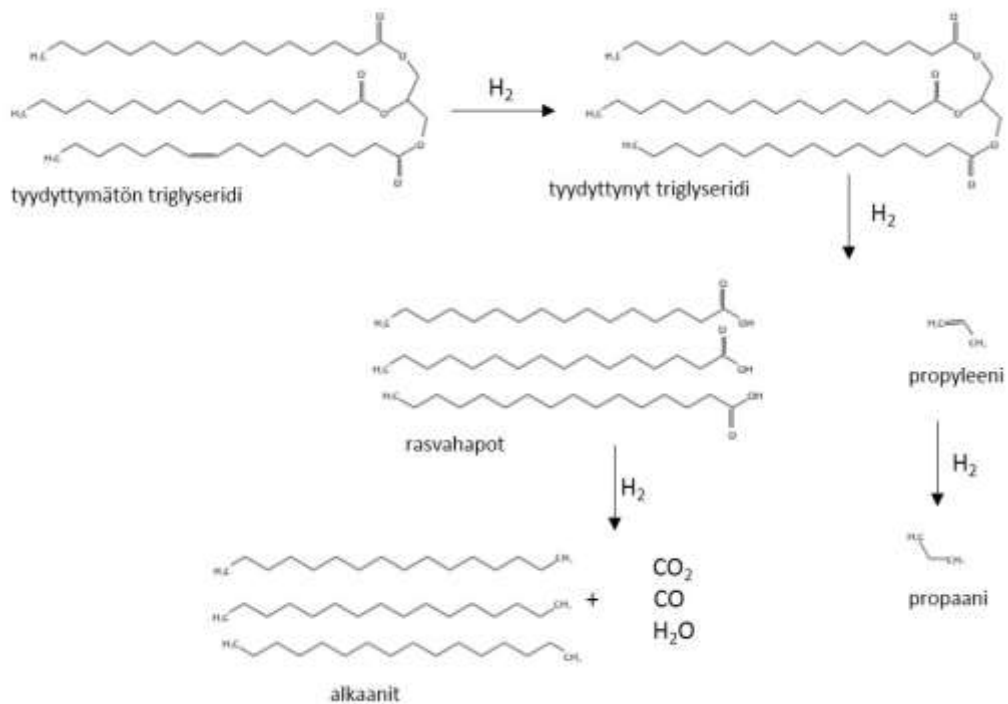
Uusiutuvan polttoaineen valmistus sisältää vetykäsittelyn lisäksi esikäsittely- ja erotusvaiheen. Esikäsittelyssä massasta poistetaan epäpuhtauksia ja metalleja, jotka voivat olla haitallisia tuotteessa tai prosessissa. Erotusvaiheessa vetykäsittelyssä syntyneet neste- ja kaasufaasit erotetaan toisistaan. (Hilbers 2015)

3.1 Vetykäsittely

Bioperäisten rasvojen ja raakaöljyn jakeiden yhtäaikaisen vetykäsittelyn aikana raakaöljyn hiilivety-yhdisteiden sisältämää rikkiä poistuu rikkivetyinä (kaava 21) tyyppiä reagoi ammoniakiksi (kaava 22) ja suuri osa aromaattisista yhdisteistä tyydyttyy sykloalkaaneiksi (kaava 23). Lisäksi suuria hiilivetymolekyylejä pilkkoutuu pienemmiksi molekyyleiksi ja vettä sekä metalleja poistuu. (Rana et al. 2013; Leprince 2001, s. 538-540)

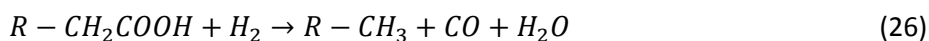
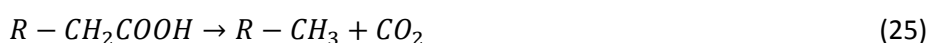
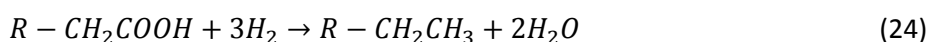


Biomassan glyseridien hajoaminen alkaaneiksi on monivaiheinen prosessi. Kuvassa 7 on esitetty yksinkertaistetusti triglyseridin hajoaminen alkaaneiksi ja sivutuotteiksi vetykäsittelyssä. Ensimmäiseksi triglyseridin rasvahappoketjujen kaksoissidokset tyydyttyvät. Seuraavaksi triglyseridi hajoaa kolmeksi rasvahapoksi ja propyleeniksi. Propyleeni reagoi edelleen olosuhteiden salliessa propaniksi. Rasvahappoketjut hajoavat alkaaneiksi, hiilidioksidiksi, hiilimonoksidiksi ja vedeksi. (Jeczmiönk & Porzycka-Semczuk 2014; Perego 2012)



Kuva 7. Triglyseridin hajoaminen alkaaneiksi ja sivutuotteiksi.

Kaavoissa 24-26 on esitetty reaktioyhtälöt hiilidioksidin, hiilimonoksidin ja veden syntymiselle rasvahapoista. Reaktiot ovat samanaikaisia ja keskenään kilpailevia. Reaktioiden esiintymissuhde riippuu käytetystä katalyytistä ja reaktio-olosuhteista. (Perego 2012)



Fossiilisen öljyn ja bioperäisen rasvan yhteisen vetykäsittelyn jälkeen nestefaasi sisältää lähes yksinomaan alkaaneja. Sivutuotteet hiilidioksidi, hiilimonoksidi, vesi, rikkivety, ammoniakki ja propaani sijaitsevat kaasufaasissa. (Perego 2012) Puhtaasti uudistuvasta raaka-aineesta vetykäsittelyllä saatava polttoaine koostuu käytännössä kokonaan suoraketjuisista ja haaroittuneista alkaaneista. Myös fossiilinen polttoaine koostuu alkaaneista, mutta sisältää lisäksi huomattavan määrän ei-toivottuja aromaattisia yhdisteitä. (Engman et al. 2016)

4 Liukoisuuden esitysmuodot ja liukoisuuksia kirjallisuudessa

Tässä luvussa esitetään liukoisuuden erilaisia esitysmuotoja. Lisäksi tutustutaan kirjallisuuteen, jossa käsitellään hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuutta erilaatuisiin hiilivetyihin.

4.1 Liukoisuuden esitysmuodot

Seosten yhteydessä puhutaan pitoisuuksista. Liukoisuuden kohdalla pitoisuudella tarkoitetaan liuenneen aineen määrää nesteessä. Pitoisuudelle on käytössä kolme tyypillistä esitystapaa: mooliosuus, molaarisuus ja molaalisuus. (Carroll 1999)

Mooliosuus on liuenneen aineen moolimäärä suhteutettuna koko liuoksen moolimäärään. Mooliosuus voidaan ilmoittaa myös mooliprosentteina (mol-%) (kaava 27). (Carroll 1999)

$$\text{mol} - \% = \frac{n_i}{n} \cdot 100\% \quad (27)$$

Molaarisuus, usein konsentraatio (C), on kaavan 28 mukaisesti liuenneen aineen moolimäärä seoksen tilavuutta (V) kohti. Molaarisuuden yksikkö on mol m⁻³. (Carroll 1999)

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (28)$$

Molaalisuus (m) on liuenneen aineen moolimäärä (n) liuottimen massaa (m) kohti (kaava 29). Molaalisuuden kohdalla tulee huomioida, että liuennut ainemäärä suhteutetaan ainoastaan liuottimen massaan, eikä koko nesteen massaan. Molaalisuuden yksikkö on mol kg⁻¹. (Carroll 1999)

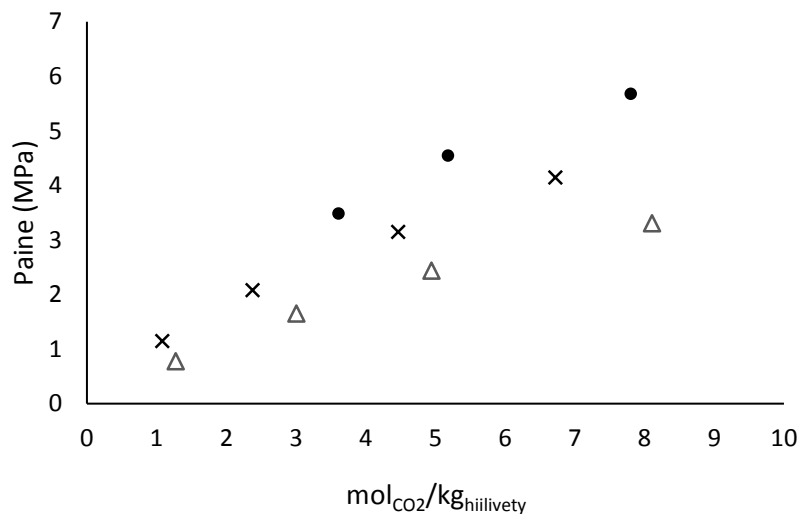
$$m = \frac{n_i}{m_j} \quad (29)$$

4.2 Hiilidioksidin liukoisuus

Hiilidioksidin liukoisuutta öljyjakeisiin ei juurikaan ole tutkittu. Liukoisuutta raakaöljyyn on tutkittu, sillä hiilidioksidia voidaan käyttää apuna öljynporauksessa. (Rostami 2017) Hiilidioksidin liukoisuutta erilaisiin hiilivetyihin on kuitenkin tutkittu laajasti.

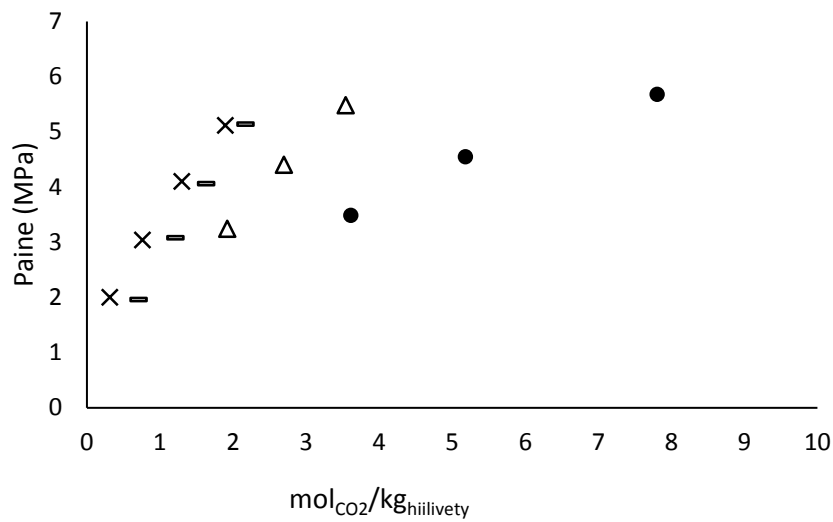
4.2.1 Hiilidioksidin liukoisuus kevyisiin hiilivetyihin

Hiilidioksidin liukoisuutta kevyisiin hiilivetyihin kuten heksaaniin (C_6H_{14}), oktaaniin (C_8H_{18}) ja dekaaniin ($C_{10}H_{22}$) on tutkinut mm. Jimenez-Gallegos (2006), Yu (2006), Li (1981) ja Sebastian (1980). Kuvassa 8 on esitetty hiilidioksidin liukoisuus kolmeen eri hiilivetyyn lämpötilassa 40-46 °C. Kuvasta nähdään kuinka liukoisuus kasvaa paineen kasvaessa ja kuinka samassa paineessa hiilidioksidin liukoisuus on suurempaa kevyempään hiilivetyyn.



Kuva 8. Hiilidioksidin liukoisuus: Δ, heksaaniin (Li 1981); x, oktaaniin (Yu, 2006) ja ●, dekaaniin (Jimenez-Gallegos 2006).

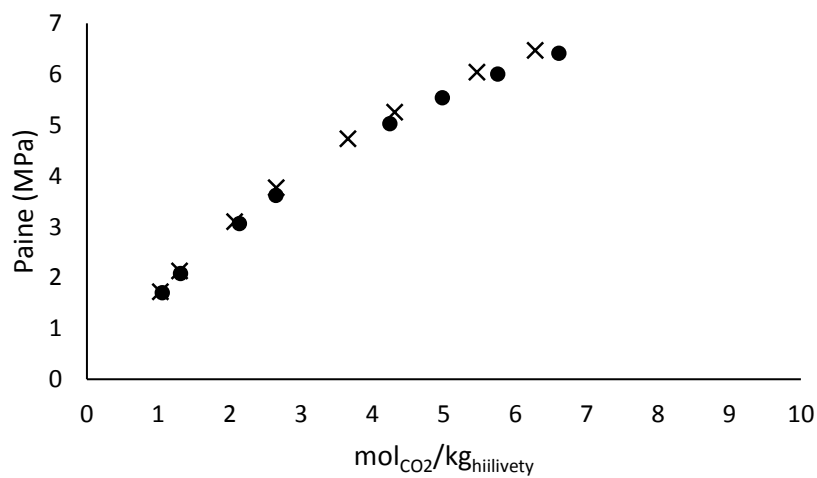
Kuvassa 9 on esitetty hiilidioksidin liukoisuus dekaaniin eri lämpötilassa. Kuvassa on nähtävissä, kuinka hiilidioksidin liukoisuus pienenee lämpötilan noustessa.



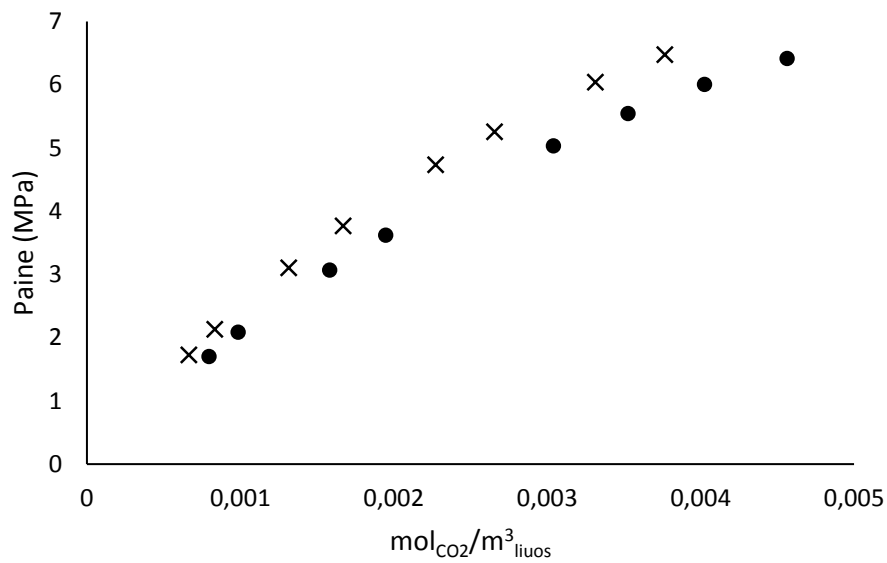
Kuva 9. Hiilidioksidin liukoisuus dekaaniin: x, 311 °C ja –, 189 °C (Sebastian 1980) sekä Δ, 100 °C ja ●, 46 °C (Jimenez-Gallegos 2006).

4.2.2 Hiilidioksidin liukoisuus heksadekaaniin ja pentadekaaniin

Kuvassa 10 on vertailtu hiilidioksidin liukoisuuksia molaalisuutena heksadekaaniin C₁₆H₃₄ ja pentadekaaniin C₁₅H₃₂ lämpötilassa 40 °C. Voidaan huomata, että liukoisuus on hyvin samankaltaista molempiin hiilivetyihin. Kuvassa 10 on sama vertailu kuin kuvassa 11, mutta liukoisuuden yksikkönä on käytetty molaarisuutta. Kuvat 10 ja 11 havainnollistavat kuinka suuri merkitys valitulla pitoisuuden esitysmuodolla voi olla.



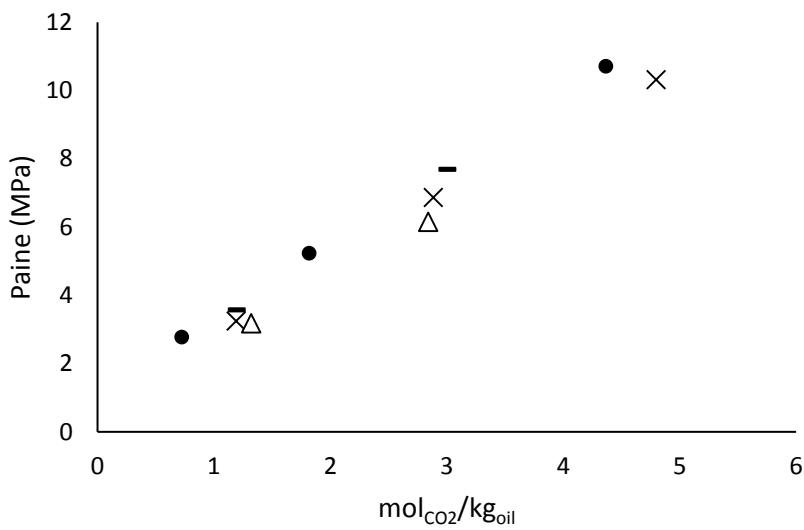
Kuva 10. Hiilidioksidin liukoisuus molaalisuutena: x, heksadekaaniin ja ●, pentadekaaniin lämpötilassa 40 °C. (Tanaka 1993)



Kuva 11. Hiilidioksidin liukoisuus molaarisuutena: x, heksadekaaniin ja •, pentadekaaniin lämpötilassa 40 °C. (Tanaka 1993)

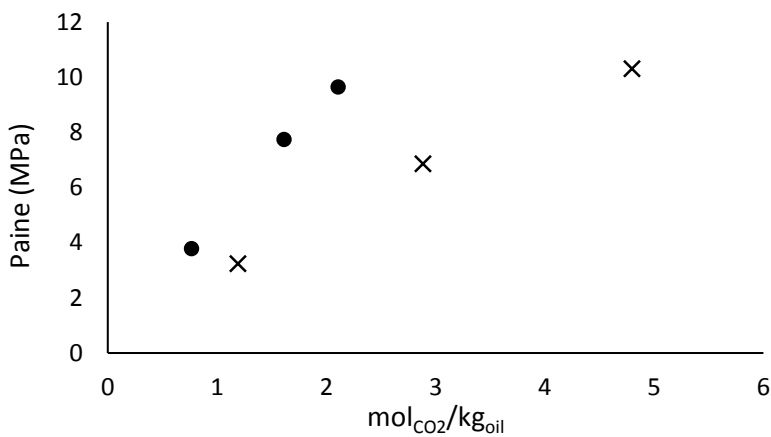
4.2.3 Hiilidioksidin liukoisuus raakaöljyyn

Hiilidioksidin liukoisuutta raakaöljyyn on tutkittu laajasti. Kuten luvussa 3 on kerrottu, raakaöljyn koostumus vaihtelee runsaasti jopa saman alkuperän sisällä. Simon (1965) tutki hiilidioksidin liukoisuutta erilaatuisiin öljyihin. Öljyt a ja b ovat moolimassoiltaan (M) raskaampia raakaöljyjä (M_a : 463 g mol⁻¹; M_b : 358 g mol⁻¹). Öljyt c (M_c : 345 g mol⁻¹) ja d (M_d : 330 g mol⁻¹) ovat moolimassaltaan kevyempiä jalostamoöljyjä. Kuvassa 12 on esitetty hiilidioksidin liukoisuus öljyihin a, b, c ja d lämpötilassa 49 °C. Tutkittujen öljyjen moolimassalla ei ole selvää yhteyttä siihen kuinka paljon hiilidioksidia öljyyn liukenee.



Kuva 12. Hiilidioksidin liukoisuus: ●, öljyyn a; x, öljyyn b ja Δ, öljyyn c ja –, öljyyn d lämpötilassa 49 °C (Simon 1965).

Kuvassa 13 on esitetty hiilidioksidin liukoisuus öljyyn b kahdessa eri lämpötilassa. Kuvasta voidaan nähdä liukoisuuden pienenevän lämpötilan noustessa, aivan kuten kevyemmilläkin hiilivedyillä.



Kuva 13. Hiilidioksidin liukoisuus öljyyn b, lämpötiloissa: x, 49 °C ja ●, 121 °C (Simon 1965).

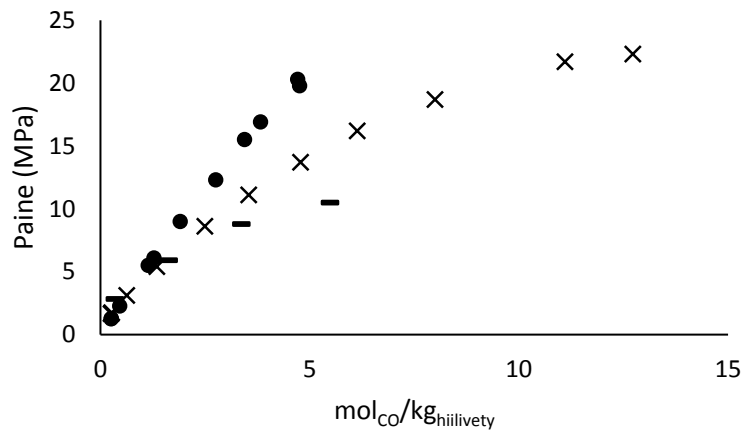
Yhteenvedona hiilidioksidin liukoisuudesta voi todeta liukoisuuden nousevan paineen noustessa ja vähentyvän lämpötilan noustessa ja hiiliketjun pidentyessä.

4.3 Hiilimonoksidin liukoisuus

Hiilimonoksidin liukoisuustietoja öljyyn tai öljyjakeisiin ei ole saatavilla. Hiilimonoksidin liukoisuutta hiilivetyihin on tutkittu jonkin verran.

4.3.1 Hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin

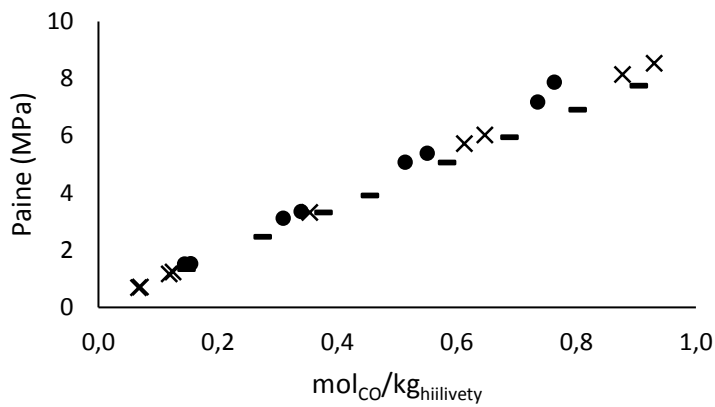
Kuvassa 14 on hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin kolmessa eri lämpötilassa. Kuvasta huomataan, kuinka liukoisuus lisääntyy paineen ja lämpötilan kasvaessa.



Kuva 14. Hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin. ●, 20 °C; x, 150 °C ja -, 200 °C (Koelliker 1993).

4.3.2 Hiilimonoksidin liukoisuus dodekaaniin

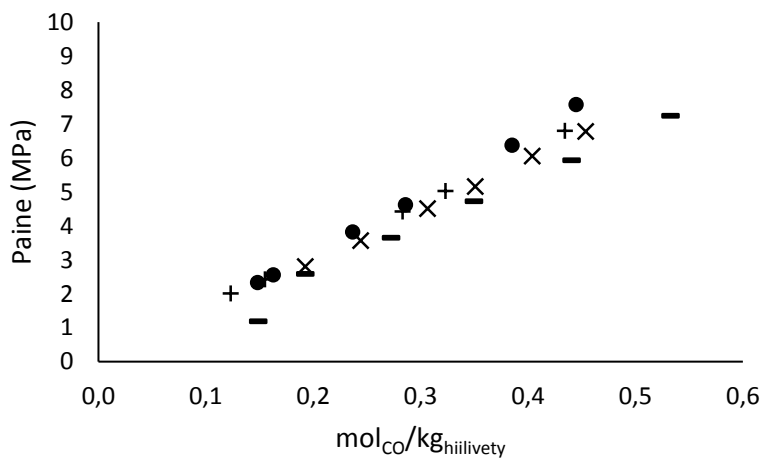
Kuva 14 osoitti hiilidioksidin liukoisuuden olevan riippuvainen lämpötilasta ja kasvavan lämpötilan noustessa. Kuvassa 15 ero eri lämpötilojen välillä ei ole aivan yhtä selkeä kuin heksaanin kohdalla johtuen kapeammasta lämpötilavälisestä.



Kuva 15. Hiilimonoksidin liukoisuus dodekaaniin. ●, 71 °C; x, 104 °C ja -, 138 °C (Gao 1999).

4.3.3 Hiilimonoksidin liukoisuus eikosaaniin ja oktakosaaniin

Hiilimonoksin liukoisuutta on tutkittu eikosaaniin $C_{20}H_{42}$ ja oktakosaaniin $C_{28}H_{58}$ lämpötiloissa 50 ja 100 °C (Srivatsan 1995). Kuvasta 16 voidaan todeta hiiliketjun pituuden vähentävän liukoisuutta ja kuten aiemminkin lämpötilan lisäävän sitä.



Kuva 16. Hiilimonoksidin liukoisuus eikosaaniin: x, 50 °C ja -, 100°C sekä oktakosaaniin: ●, 50 C° ja +, 100 °C (Srivatsan 1995).

Yhteenvetona hiilimonoksidin liukoisuudesta voidaan todeta liukoisuuden kasvavan lämpötilan ja paineen noustessa. Hiiliketjun pidentyessä liukoisuuden huomataan vähentyvän.

SOVELTAVA OSA

5 Öljynäytteet, kaasut ja mittauslaitteisto

Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuutta tutkittiin kolmeen erilaatuisen öljynäytteeseen. Tähän lukuun on koottu öljynäytteiden ominaispiirteet sekä niistä mitatut tiheydet. Öljynäytteiden lisäksi käytetyistä kaasuista ja vedestä on tässä luvussa esitetty tarvittavat tiedot. Lisäksi tässä luvussa esitellään mittauksiin käytetty laitteisto. Laitteiston, näytteiden ja kaasujen käyttöturvallisuus on huomioitu riskienhallinnassa liitteessä 1.

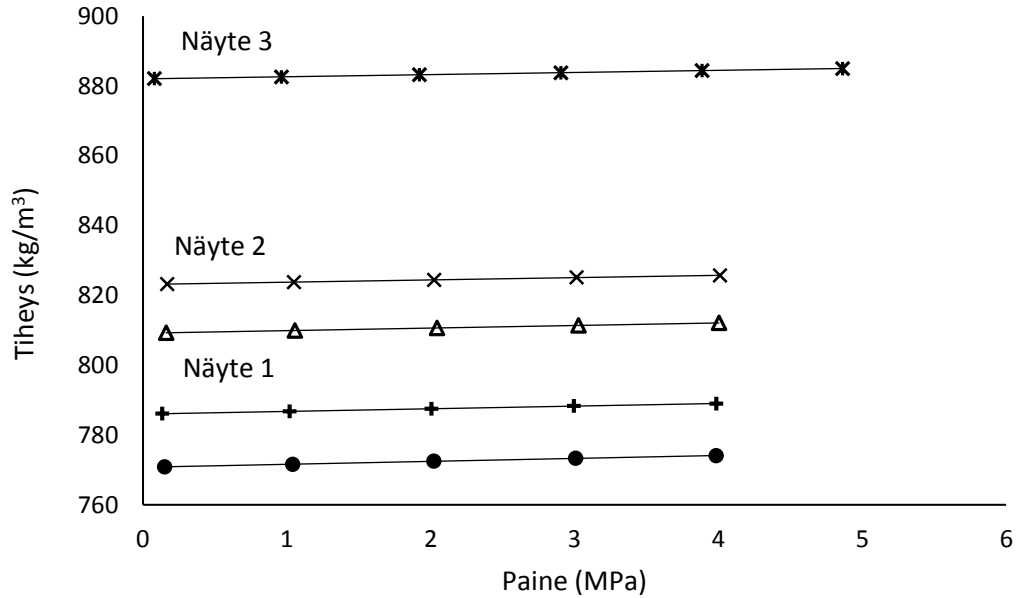
5.1 Öljynäytteet

Öljynäytteet olivat Nesteen öljynjalostuksen virtoja, joiden koostumuksista ei ollut tarkkaa tietoa. Näytteistä kaksi oli huoneenlämmössä nesteitä, joista ensimmäinen oli selkeästi kevyttä ja väritöntä. Toinen oli huoneenlämmössä hieman viskoosisempaa ja väriltään kellertävää, mutta kirkasta. Kolmas näyte oli selkeästi raskasta, huoneenlämmössä kiinteää ja väriltään ruskeaa. Näytteet numeroitiin yhdestä kolmeen, kevyimmästä raskaimpaan. Näytteet kevyimmästä raskaimpaan on esitetty kuvassa 17.



Kuva 17. Näytteet vasemmalta oikealle: näyte 1, näyte 2 ja näyte 3.

Näytteiden tiheyksien mittaamiseen käytettiin tiheysmittaria (Anton Paar, DMA 500M). Tiheydet mitattiin näytteistä 1 ja 2 lämpötiloissa 25 ja 45 °C, viidessä eri paineessa välillä 0,1 ja 4,0 MPa. Kolmannen öljynäytteen tiheys mitattiin lämpötilassa 45 °C, kuudessa eri paineessa välillä 0,1 ja 5 MPa. Kuvassa 18 on näytteiden mitatut tiheydet paineen funktiona.



Kuva 18. Öljynäytteiden tiheydet paineen funktiona. Näyte 1: ●, 45 °C; +, 25 °C; näyte 2: Δ, 45 °C; x, 25 °C ja *, näyte 3, 45 °C.

Näytteen 1 tiheys lämpötilassa 25 °C saadaan kaavalla 30 ja lämpötilassa 45 °C kaavalla 31. Näytteen 2 tiheys lämpötilassa 25 °C saadaan kaavalla 32 ja lämpötilassa 45 °C kaavalla 33. Näytteen 3 tiheyden laskemista varten lämpötilassa 45 °C on kaava 34.

$$\rho_{\text{Näyte 1, 25}^\circ\text{C}} = 0,7591P + 785,99 \quad (30)$$

$$\rho_{\text{Näyte 1, 45}^\circ\text{C}} = 0,8427P + 770,76 \quad (31)$$

$$\rho_{\text{Näyte 2, 25}^\circ\text{C}} = 0,6534P + 823,12 \quad (32)$$

$$\rho_{\text{Näyte 2, 45}^\circ\text{C}} = 0,7341P + 809,16 \quad (33)$$

$$\rho_{\text{Näyte 3, 45}^\circ\text{C}} = 0,6118P + 882,02 \quad (34)$$

Taulukossa 2 on esitetty näytteiden tunnistetietoja ja niiden tunnettuja ominaisuuksia.

Taulukko 2. Näytteiden tunnistet ja ominaisuuksia.

Näyte	Pullo	Jae	Tiheys 45°C (kg m ⁻³)
1	14264079A01 14264079A02	Kevyt	771-775
2	14264065A01 14264069A01	Keski	809-812
3	14243595A04 14243595A05	Raskas	882-885

5.2 Kaasut ja mittauksissa käytetty vesi

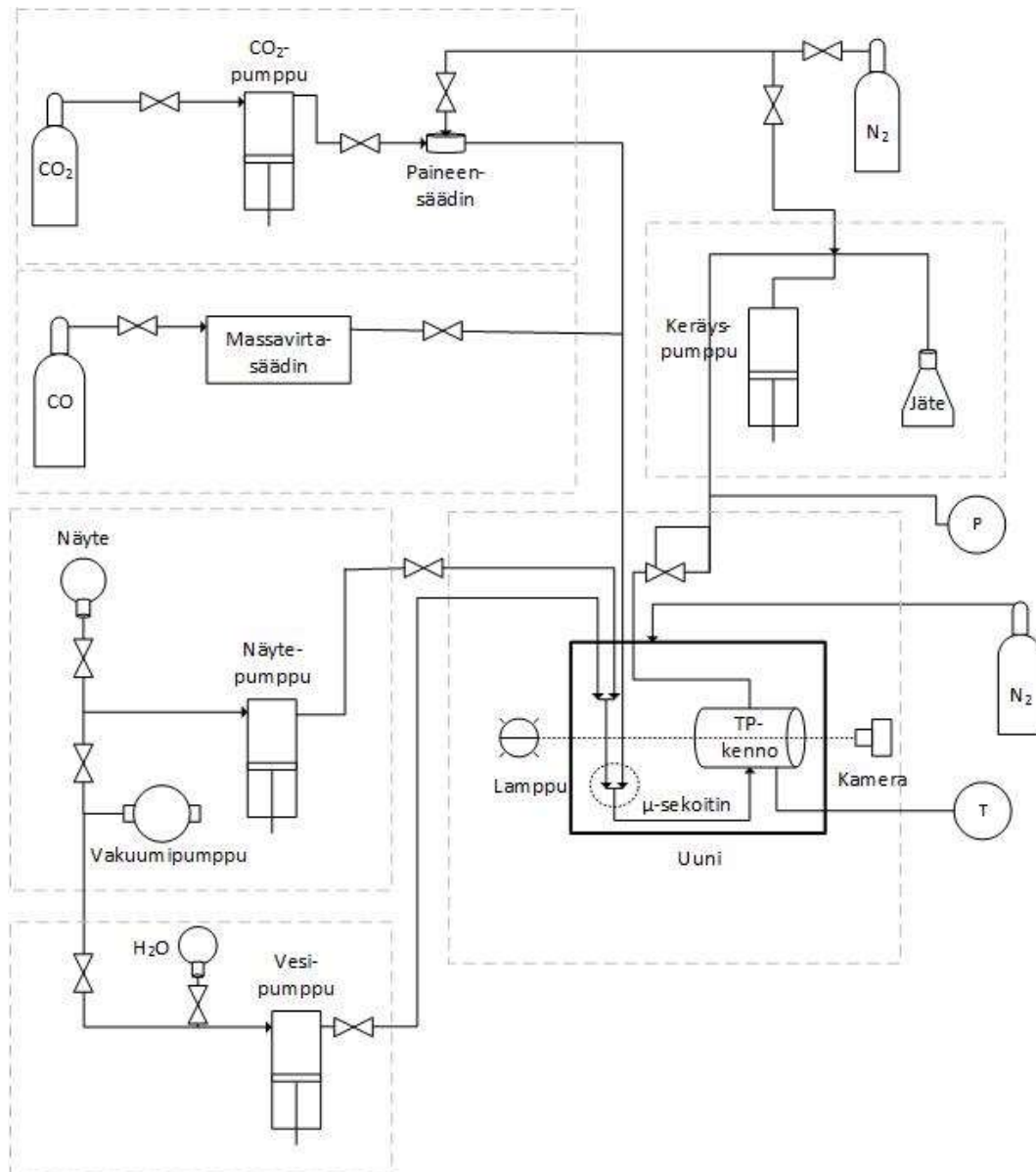
Mittauksissa käytettyjen kaasujen tiedot on kerätty taulukkoon 3. Mittauksissa käytetty vesi oli ionivaihdettua vettä.

Taulukko 3. Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin tiedot.

Komponentti	Toimittaja	CAS-numero	Puhtaus (%)
Hiilidioksidi	AGA	124-38-9	99,99
Hiilimonoksidi	AGA	630-08-0	> 99

5.3 Jatkuvatoinen virtauslaitteisto

Kaasun liukoisuuden mittaamiseksi käytettiin jatkuvatoimista virtauslaitteistoa, jonka perustana oli Qureshi et al. (2017) käyttämä laitteisto. Jatkuvatoinen virtauslaitteisto koostuu viidestä osiosta: kaasun-, näytteen- ja vedensyötöstä sekä mittausosasta ja vastaanottavasta osasta. Virtauslaitteiston osiot ja niiden sisältämät laitteet on kuvattu virtauskaaviossa kuvassa 19. Kuvassa on vaihtoehtoiset osiot hiilidioksidin ja hiilimonoksidin syötölle. Lämpötila mitattiin kaasun-, näytteen- ja vedensyötöistä sekä uunin sisältä että tasapainokennon pinnalta. Paine mitattiin ruiskupumpuista, näytteen syöttölinjasta sekä tasapainokennon jälkeisestä linjasta. Kuvaan on merkitty tasapainokennon lämpötilan ja paineen mittauspisteet. Tasapainokennon painemittarin kalibrointi on esitetty liitteessä 2.



Kuva 19. Jatkuvatoinen virtauslaitteiston kaaviokuva.

Hiilidioksidin syöttämiseen käytettiin vesikiertoisella termostaatilla (Lauda Ecoline, RE206) varustettua ruiskupumppua (Isco, 260D). Hiilidioksidimittauksissa pumpppua käytettiin hiilidioksidin nesteyttämiseen sekä hiilidioksidin syöttämiseen säädetyllä virtausnopeudella. Hiilidioksidivirtauksen paine säädettiin painekalvotoimisella painesäätimellä (Equilibar, EB1ZF1-HC276). Hiilimonoksidimittauksissa virtaus säädettiin massavirtasäätimellä (Bronkhorst, F-230MI-AAD-AA-V). Massavirtasäätimen kalibrointi on esitetty liitteessä 3.

Öljynäytteen sekä veden syöttö halutulla virtausnopeudella suoritettiin ruiskupumppujen (Isco, 260D) avulla. Vastaanottava osio sisälsi ruiskupumpun (Isco, model 260D), jonka tehtävänä oli säätää linjaston paine sekä kerätä jäte. Raskaimman öljynäytteen mittauksissa näytepumppu sekä vastaanottava pumppu olivat varustettuina vesikiertoisella termostaatilla (Lauda Ecoline, 003). Lisäksi putkilinjassa käytettiin lämmitystä.

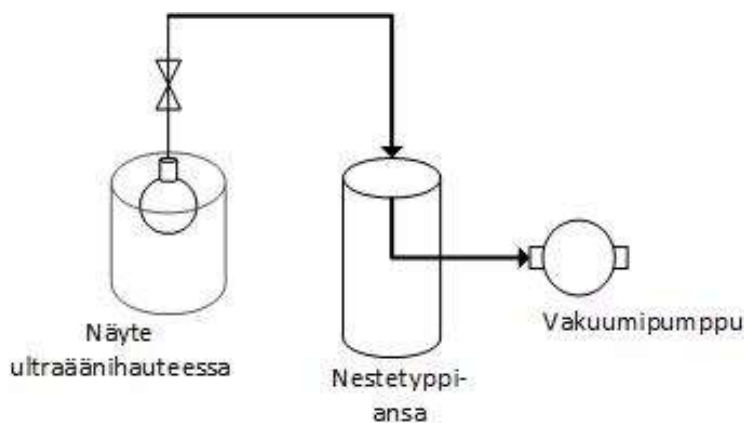
Mittausosio koostui uunista (HP, 5890 Series II) uuniin sijoitetuista mikrosekoittajasta ja T-liittimestä sekä safiirilasilla varustetusta kennosta (Sitec-Sieber, <673 K, <30 MPa). Lisäksi mittausosioon kuului uunin ulkopuolelle sijoitettu kamera (Nikon EX Sigma DGMacro) ja lamppu (Moritex, MHAB-150W).

6 Mittausperiaate ja liukoisuuden määrittäminen

Tässä luvussa esitetään mittauksen suoritus ja kuplapisteen havaitsemiseen perustuva mittausperiaate. Lisäksi tämä luku sisältää liukoisuuden laskemiseen käytettävät kaavat, Henryn vakion määrittämisen periaatteen ja suhteellisen virheen laskemiseksi käytetyn logaritmisen kokonaisdifferentiaalilin kaavan. Lopuksi tutustutaan kirjallisuuteen, jossa käsitellään hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuutta erilaatuisiin hiilivetyihin.

6.1 Mittauksen suoritus ja mittausperiaate

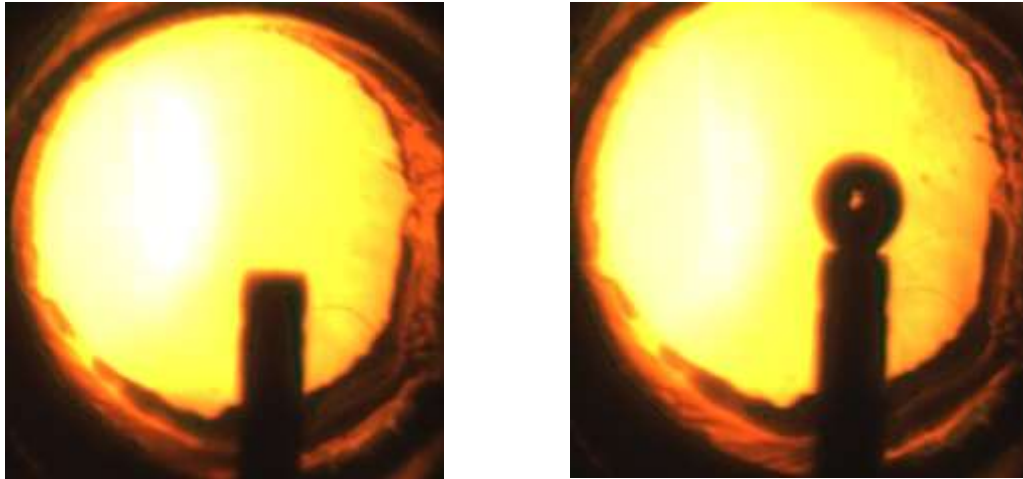
Mittaukset aloitettiin suorittamalla ajettavalle näytteelle kaasun poisto ennen sen syöttämistä mittauslaitteistoon. Kaasun poisto tapahtui vakuumpumpulla näytteen ollessa ultraäänihauteessa (kuva 20).



Kuva 20. Kaasun poistoon käytetty laitteisto.

Uuni asetettiin haluttuun lämpötilaan hyvissä ajoin ennen mittausta, jotta myös tasapainokennon lämpötila vastaisi uunille asetettua lämpötilaa. Näytepumpun täyttämiseksi linjastot alipaineistettiin vakuumpumpun avulla. Pumpun täytyttyä näytteen syöttö aloitettiin halutulla virtausnopeudella. Kun linjasto ja tasapainokenno olivat täyttyneet näytteellä ja paine oli noussut halutulle tasolle, käynnistettiin vastaanottava pumppu paineen säätämiseksi. Paineen tasoituttua aloitettiin kaasun syöttö, minkä jälkeen systeemin annettiin vakautua noin 30 minuutin ajan.

Mittausta suorittaessa näytteen syöttö ja tasapainokennon lämpötila sekä paine pidettiin vakioina. Kaasun tilavuusvirtausta muutettiin kuplapisteen löytämiseksi. Kuplapiste etsittiin tarkkailemalla videokuvaa. Kuvassa 21 vasemmalla kaasu on kokonaan liuenneena näytteeseen. Oikealla syötettävän kaasun määrä on suurempi eikä se enää kokonaisuudessaan liukene näytteeseen. Kapillaarin päässä näkyy kaasukupla.



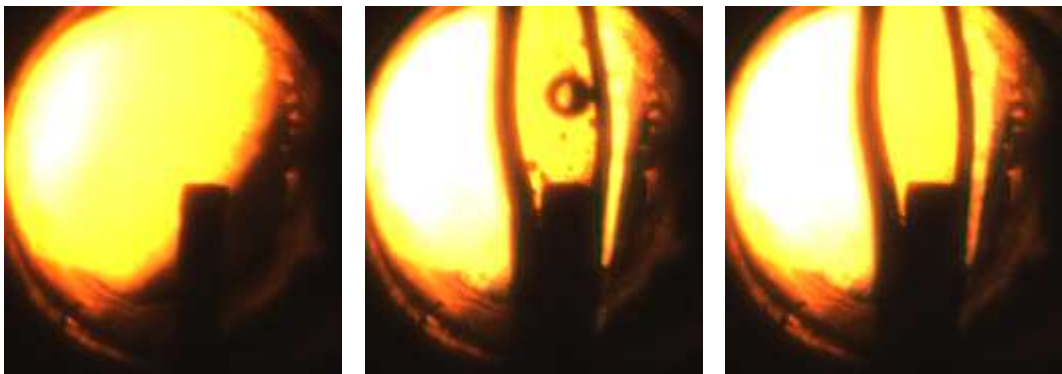
Kuva 21. Vasemmalla tasapainokenno on yksifaasialueella ja oikealla näkyy kaasukupla.

Ajo aloitettiin oletettua kuplapistettä alhaisemmalla kaasuvirtauksella. Virtauksen annettiin tasoittua 10 minuuttia, jonka jälkeen havaittiin vallitseva olomuoto. Tarkoituksena oli, että aloitusvirtauksessa systeemi olisi nestefaasialueella eikä kuplia esiintyisi. Seuraava virtaus pyrittiin asettamaan selkeästi kaksifaasialueelle. Tämän jälkeen kaasuvirtausta vuorotellen laskettiin kaksifaasialueelta ja kasvatettiin aloitusvirtauksesta, kunnes löytyi virtausväli, jolla kupla juuri muodostuu. Videokuva sekä mitatut lämpötilan, paineen ja virtauksien arvot tallennettiin liukoisuuden laskemiseksi.

6.2 Kuplapisteen havaitseminen vesimittauksissa

Kaasun liukoisuutta öljyjakeeseen tutkittiin myös veden läsnäollessa. Vesimittauksissa öljynäyte- ja vesivirta yhdistettiin toisiinsa uuniin sijoitetussa mikrosekoittajassa. Sekoittimen jälkeen näyte-vesiseos yhdistettiin kaasuvirtaan T-haaralla ja johdettiin tasapainokennon.

Veden syöttö aloitettiin linjaston täytyttyä näytteellä ja paineen tasoituttua. Veden liukoisuuden yksifaasialue etsittiin pitämällä näytteen virtausta vakiona ja muuttamalla veden syötön nopeutta, kunnes löydettiin virtaus, jolla vesi liukeni kokonaisuudessaan näytteeseen. Kuvassa 22 vasemmalla on näytteellä täytetty tasapainokenno. Keskimmäisessä kuvassa veden syöttö on aloitettu ja näyte-vesiseos näkyy selvänä kaistaleena keskellä. Näytteeseen liukenematon vesi erottuu pisarana ja seos on neste-nestefaasialueella. Oikeanpuoleisessa kuvassa vesisyöttöä on pienennetty niin, että kaikki syötettävä vesi liukenee näytteeseen ja seos on yksifaasialueella.



Kuva 22. Näyte-vesiseos tasapainokennossa.

Näyte-vesiseoksen saavutettua yksifaasialueen aloitettiin kaasun syöttö. Kaasun liukoisuuden ylittyessä kaasukupla havaittiin samanlaisena kuin kuvassa 21. Kuplapiste etsittiin kuten ilman vettä suoritetuissa mittauksissa.

6.3 Liukoisuuden ja suhteellisen virheen laskeminen

Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuus öljyjakeisiin laskettiin mitatuista suureista yksikköön $\text{mol}_{\text{kaasu}} \text{kg}_{\text{näyte}}^{-1}$. Mitattuihin arvoihin sisältyy aina virhettä. Virheen suuruutta lasketussa liukoisuudessa arvioitiin laskemalla sille suhteellinen virhe.

6.3.1 Näytteen massan laskeminen

Näytteen massan laskemiseksi tarvittiin tilavuusvirtaus, V (ml/min), paine (MPa) ja lämpötila ($^{\circ}\text{C}$). Syöttölämpötilan ja paineen avulla laskettiin näytteen tiheys luvussa 5.1

esitettyjen kaavojen 30, 32 ja 34 avulla. Näytteen massa laskettiin tiheydestä ja tilavuusvirtauksesta kaavalla 35.

$$m = \rho \cdot V \quad (35)$$

6.3.2 Hiilidioksidin ainemäärän laskeminen

Tilavuusvirtaus kuplapisteessä vakiopaineessa ja vakioämpötilassa laskettiin korkeimman havaitun yksifaasivirtauksen V_{1f} ja matalimman havaitun kaksifaasivirtauksen V_{2f} keskiarvona (kaava 36).

$$V = \frac{V_{1f} + V_{2f}}{2} \quad (36)$$

Hiilidioksidin ainemäärä laskettiin tilavuusvirtauksen, lämpötilan ja paineen avulla. Hiilidioksidin tiheys saatiin NIST-tietokannasta (Linstrom & Mallard), kun paine ja lämpötila tunnettiin. Tiheyden ja tilavuusvirtauksen avulla laskettiin massa kaavan 35 mukaisesti. Massasta saadaan laskettua ainemäärä kaavan 37 mukaisesti, jossa M on moolimassa (g/mol).

$$n = \frac{m}{M} \quad (37)$$

6.3.3 Hiilimonoksidin ainemäärän laskeminen

Tilavuusvirtaus kuplapisteessä määritettiin kuten hiilidioksidille (kaava 36). Massavirtasäätimen näyttämä arvo korjattiin kalibroinnin mukaan (liite 2) kaavalla 38.

$$V_n = 0,8584V_{mvs} + 0,0285 \quad (38)$$

Kaavalla 38 saadaan tilavuusvirtaus normaaliolosuhteissa ($T=0^\circ\text{C}$ ja $P=0,101325$ MPa). Koska ainemäärä (n) on olosuhteista riippumaton, saadaan hiilidioksidin ainemäärä mittaolosuhteissa laskettua kaavalla 39, jossa alaindeksi n viittaa normaaliolosuhteisiin, z on kompressibiliteetti ja R on kaasuvakio.

$$n = \frac{P_n V_n}{RT_n z_n} \quad (39)$$

6.3.4 Henryn vakion määrittäminen

Henryn vakio saadaan määritettyä mitatuista liukoisuuspisteistä sovittamalla mittauspisteisiin suoran yhtälö, kun lämpötila on esitettyä liukoisuuden funktiona. Suoran yhtälö sovitetään siten, että liukenevan aineen mooliosuuden ollessa 0,00 mol-% systeemin paine on puhtaan liuottimen höyrynpaine tutkitussa lämpötilassa. Tällöin suoran yhtälö saa kaavassa 40 esitetyn muodon. Liukoisuuden yksikkö voi mooliosuuden sijaan olla molaarisuus tai molaalisuus. Henryn vakion yksikkö vaihtelee käytetyn liukoisuuden mukaan.

$$P = H_{ij} x_i + P_j^0 \quad (40)$$

6.3.5 Suhteellinen virhe

Liukoisuuden suhteellinen virhe laskettiin logaritmissen kokonaisdifferentiaalilla avulla. Logaritmissa kokonaisdifferentiaalia voidaan käyttää laskettavan yhtälön sisältäessä ainoastaan kerto- ja jakolaskuja (JCGM 2008). Mitattujen suureiden absoluuttisten virheiden ollessa esitettyä prosentteina virheen arviointi yksinkertaistuu edelleen. Logaritmissen kokonaisdifferentiaalilla yhtälö on esitetty kaavassa 41, jossa Δ_i on mitatun suureen absoluuttinen virhe.

$$\left| \frac{\Delta f}{f} \right| \leq \left| \frac{\partial(\ln f)}{\partial x} \Delta x \right| + \left| \frac{\partial(\ln f)}{\partial y} \Delta y \right| + \left| \frac{\partial(\ln f)}{\partial z} \Delta z \right| + \dots \quad (41)$$

6.4 Laitteiston toiminnan varmistaminen

Jatkuvatoimisen virtauslaitteiston toimintavarmuus ja kelpoisuus tutkittaville systeemeille varmistettiin ajamalla koesarjat. Koesarjoissa mitattiin hiilidioksidin liukoisuus 2-propanoliin ja hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin. Mittaukset suoritettiin varsinaisten mittausten tavoin, kuten on esitetty luvussa 6.1.

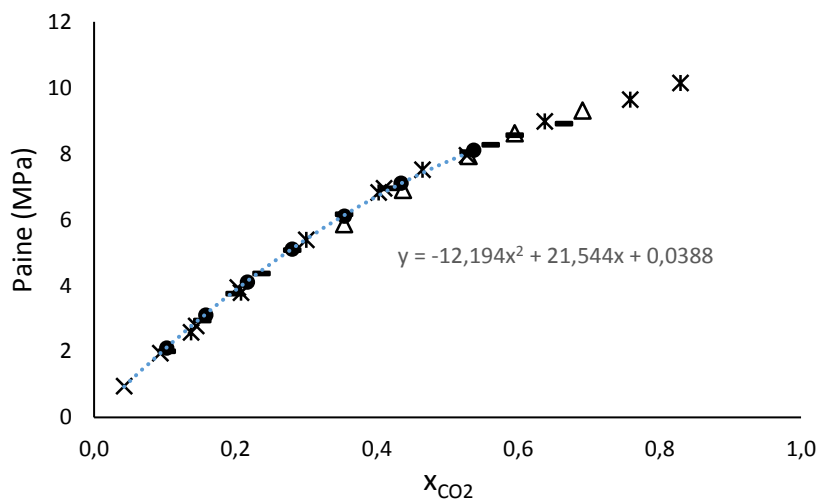
6.4.1 Hiilidioksidin liukoisuus 2-propanoliin

Hiilidioksidisyötön toimivuus varmistettiin mittaamalla hiilidioksidin liukoisuus 2-propanoliin. Komponentit valittiin niiden edullisuuden, saatavuuden ja turvallisuuden perusteella. Lisäksi hiilidioksidin liukoisuudesta 2-propanoliin on saatavilla kirjallisuusarvoja, joihin mitattuja arvoja verrattiin. Taulukossa 4 on käytettyjen komponenttien tuotetiedot.

Taulukko 4. Mittauksissa käytettyjen komponenttien tuotetiedot.

Komponentti	Toimittaja	CAS-numero	Puhtaus (%)
2-Propanoli	VWR Chemicals	67-63-0	≥ 99,7
Hiilidioksidi	AGA	124-38-9	99,99

Hiilidioksidin liukoisuus mitattiin lämpötilassa 60 °C, painevälillä 1,0-8,0 MPa. Alla olevassa kuvaajassa (kuva 23) on esitetty paine hiilidioksidin mooliosuuden (x_{CO_2}) funktiona. Kuvassa on sekä tämän työn puitteissa mitatut tulokset, että kirjallisuusarvoja. Mitattujen pisteiden kuvaajaan on sovitettu toisen asteen yhtälö, joka leikkaa y-akselin 2-propanolin höyrynpaineessa 0,03883 MPa (DIPPR 801). Yhtälön avulla saadaan laskettua mitattujen arvojen poikkeama kirjallisuusarvoista.



Kuva 23. Hiilidioksidin mooliosuus nestefaasissa, lämpötilassa 60 °C. x, mitattu arvo; x, Galicia-Luna (2010); •, Lim (2007); •, Bamberger (2000); Δ Radosz (1986).

Taulukossa 5 on esitetty mitattujen pisteiden mooliosuudet. Lisäksi taulukossa on kirjallisuusarvot ja laskennallisten arvojen poikkeama-% niihin kirjallisuuslähteisiin joihin poikkeama oli suurin ja pienin.

Taulukko 5. 2-Propanolin liukoisuus hiilidioksidiin ja poikkeamat kirjallisuuden arvoihin.

Paine (MPa)	Mitattu		Galicia-Luna (2010)			Bamberger (2000)		
	x_{CO_2}	poikkeama-%	P (MPa)	x_{CO_2}	poikkeama-%	P (MPa)	x_{CO_2}	poikkeama-%
0,95	0,042	-1,8 %	2,58	0,137	7,2 %	2,10	0,103	1,3 %
1,94	0,094	0,6 %	3,78	0,208	5,4 %	3,10	0,158	1,2 %
2,77	0,144	4,4 %	5,38	0,300	0,4 %	4,10	0,217	0,9 %
3,94	0,203	-0,4 %	6,82	0,402	-1,3 %	5,10	0,280	0,4 %
6,95	0,410	-1,7 %	7,51	0,465	-1,3 %	6,10	0,354	0,6 %
7,95	0,528	0,8 %	8,97	0,638	-1,7 %	7,10	0,434	-0,1 %

Poikkeama-% = (laskettu arvo - kirjallisuusarvo) · kirjallisuusarvo⁻¹

Mitatut pitoisuudet vastaavat hyvin kirjallisuusarvoja. Laitteisto todettiin hiilidioksidimittauksiin soveltuvaksi.

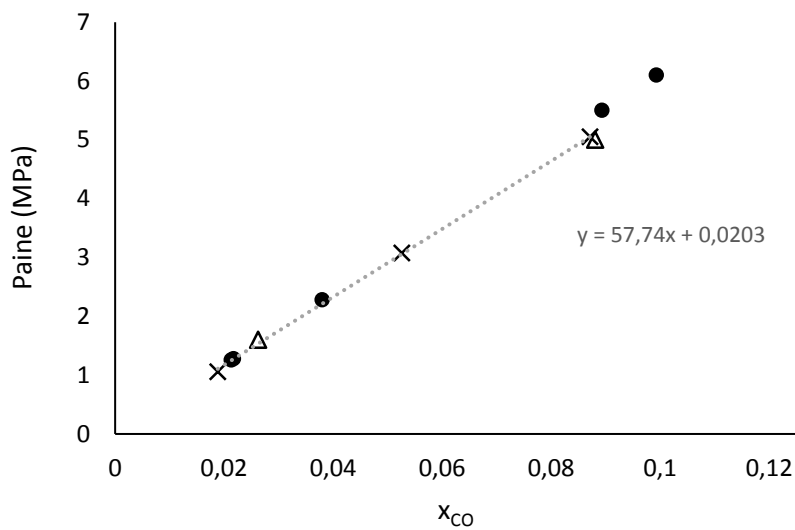
6.4.2 Hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin

Massavirtasäätimen toimivuus hiilimonoksidilla varmistettiin mittaamalla hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin ja vertaamalla saatuja tuloksia kirjallisuusarvoihin. Taulukossa 6 on käytettyjen komponenttien tuotetiedot.

Taulukko 6. Mittauksissa käytettyjen komponenttien tiedot.

Komponentti	Toimittaja	CAS-numero	Puhtaus (%)
Heksaani	Sigma-Aldrich	110-54-3	> 99
Hiilimonoksidi	AGA	630-08-0	> 99

Hiilimonoksidin liukoisuus mitattiin lämpötilassa 24 °C, painevälillä 1,0-5,0 MPa. Kuvassa 24 on esitetty paine hiilimonoksidin mooliosuuden (x_{CO}) funktiona. Kuvassa on sekä mitatut arvot että kahden kirjallisuuslähteen arvot hiilimonoksidin liukoisuudelle. Kuvaajaan on sovitettu suora, joka leikkaa y-akselin heksaanin höyrynpaineessa 0,02027 MPa (DIPPR 801). Taulukossa 7 on esitetty mitattujen pisteiden mooliosuudet. Lisäksi taulukossa on kirjallisuusarvot ja laskennallisten arvojen poikkeama-% kirjallisuusarvoista.



Kuva 24. Hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin. x, 24°C mitattu arvo, Δ, 22 °C (Vogelpohl 2013) ja ●, 20 °C (Koelliker 1993).

Taulukko 7. Heksaanin liukoisuus hiilimonoksidiin ja poikkeamat kirjallisuuden arvoihin.

Paine (MPa)	Mitattu		Vogelpohl et al. (2013)			Koelliker ja Thies (1993)		
	x_{CO}	Poikkeama-%	P(Mpa)	x_{CO}	Poikkeama-%	P(Mpa)	x_{CO}	Poikkeama-%
1,06	0,02	4,8 %	1,60	0,026	-4,2 %	1,26	0,021	-0,8 %
3,07	0,05	-0,5 %	5,00	0,088	2,1 %	1,28	0,022	-0,5 %
5,05	0,09	0,0 %	8,60	0,144	-3,2 %	2,28	0,038	-2,9 %
						5,50	0,089	-5,9 %
						6,10	0,099	-5,7 %

Poikkeama-% = (laskettu arvo - kirjallisuusarvo) · kirjallisuusarvo⁻¹

Mitatut pitoisuudet vastaavat suhteellisen hyvin kirjallisuusarvoja varsinkin matalimmissa paineissa. Massavirtasäätimen todettiin soveltuvan hiilimonoksidimittauksille.

7 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tässä luvussa esitetään hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuudet öljynäytteisiin sekä veden läsnäolon vaikutus kuplapisteisiin. Lisäksi liukoisuustuloksia verrataan kirjallisuuteen ja määritetään hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuuksien Henryn vakiot. Lopuksi arvioidaan tulosten ja mittausten virheet ja virhelähteet. Liitteissä 4-6 on esitetty raakatulokset, joita on käytetty tässä luvussa esitettyjen tulosten laskemiseen. Liitteissä 7 ja 8 on esitetty yhteenedot hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuustuloksista kaikissa olosuhteissa.

7.1 Hiilidioksidin liukoisuus näytteisiin

Hiilidioksidin liukoisuus laskettiin liitteessä 4 esitetystä tuloksista. Esimerkkinä on laskettu hiilidioksidin liukoisuus molaalisuutena (m) näytteeseen 1 lämpötilassa 39,7 °C korkeimmassa mittauspaineessa. Liitteen 4 tasapainokennon paine korjataan kalibroinnilla liitteen 2 kaavan 1 mukaan.

$$P_u = 0,9989P_s + 0,0342 = 0,9989 \cdot 2,23 \text{ MPa} + 0,0342 = 2,26 \text{ MPa}$$

Hiilidioksidin kuplapistevirtaus lasketaan kaavan 36 mukaan 1-faasivirtauksen (1f) ja kaksifaasivirtauksen (2f) keskiarvona.

$$V_{CO_2} = \frac{V_{1f} + V_{2f}}{2} = \frac{0,08 \frac{ml}{min} + 0,081 \frac{ml}{min}}{2} = 0,0805 \frac{ml}{min}$$

Hiilidioksidin ainemäärä lasketaan kuplapistevirtauksesta kaavojen 35 ja 37 avulla. Näytteiden tiheydet lasketaan kaavojen 30, 32 ja 34 avulla. Näytteen massa lasketaan tilavuusvirtauksesta kaavan 35 mukaan. Hiilidioksidin liukoisuus molaalisuutena (m) saadaan laskemalla hiilidioksidin ainemäärän ja näytteen massan osamäärä kaavan 29 mukaan.

$$m_{CO_2} = \frac{\frac{\rho_{CO_2} V_{CO_2}}{M_{CO_2}}}{\rho_{näyte} V_{näyte}} = \frac{0,87072 \frac{g}{ml} \cdot 0,0805 \frac{ml}{min}}{44,0095 \frac{g}{mol}} = 2,271 \frac{mol}{kg}$$

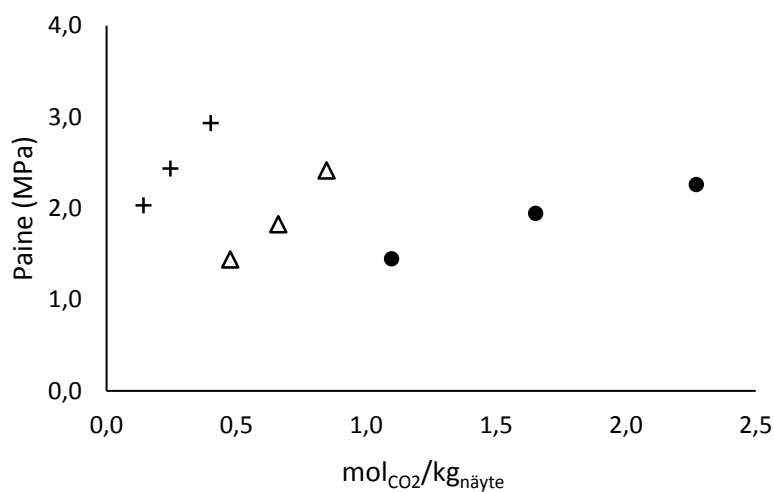
$$= \frac{0,87072 \frac{g}{ml} \cdot 0,0805 \frac{ml}{min}}{0,788 \frac{g}{ml} \cdot 0,890 \frac{ml}{min}} = 2,271 \frac{mol}{kg}$$

Taulukossa 8 on hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 1 kaikissa mittauslämpötiloissa ja paineissa.

Taulukko 8. Hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 1.

Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO ₂) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)
39,7	1,44	1,64	1,50	1,098
	1,95	1,20	0,72	1,652
	2,26	1,59	0,70	2,271
161,6	1,44	0,37	0,78	0,477
	1,82	0,51	0,77	0,661
	2,41	0,65	0,77	0,847
252,4	2,03	0,11	0,77	0,142
	2,43	0,19	0,77	0,246
	2,93	0,31	0,77	0,401

Kuvassa 25 on esitetty hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 1 eri lämpötiloissa. Hiilidioksidin liukoisuus on selvästi suurempaa alhaisemmassa lämpötilassa ja korkeammassa paineessa.



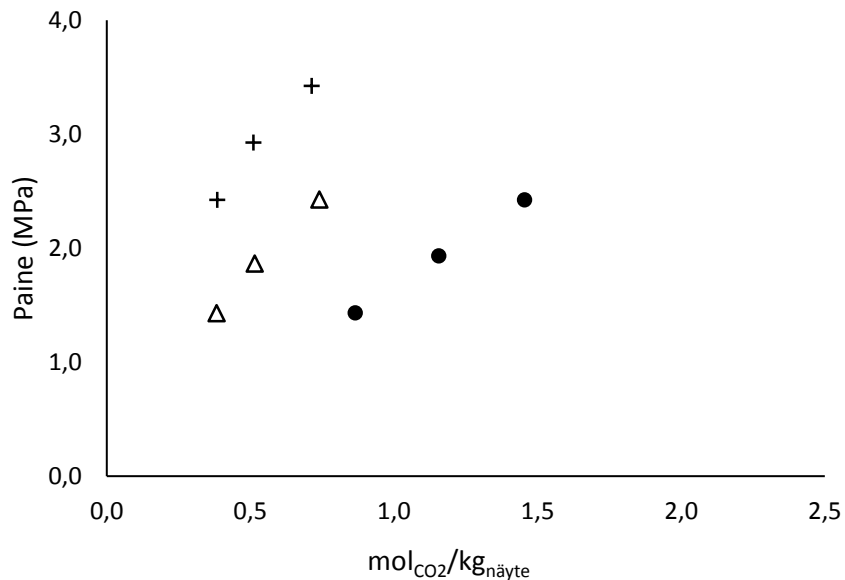
Kuva 25. Hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 1 lämpötiloissa: ●, 39,7 °C; Δ, 161,6 °C ja +, 252,4 °C.

Taulukossa 9 on esitetty hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 2 mittauslämpötiloissa.

Taulukko 9. Hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 2

Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO ₂) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)
39,7	1,43	0,69	0,80	0,865
	1,93	0,91	0,79	1,156
	2,43	1,13	0,78	1,454
161,6	1,43	0,31	0,81	0,382
	1,86	0,41	0,79	0,515
	2,43	0,59	0,80	0,740
252,4	2,42	0,31	0,81	0,384
	2,93	0,41	0,80	0,511
	3,42	0,57	0,80	0,713

Kuvassa 26 on esitetty paine liukoisuuden funktiona näytteelle 2. Liukoisuudet eri lämpötiloissa eroavat selvästi toisistaan. Mitatulla alueella liukoisuus vaikuttaa olevan paineen suhteen lineaarista kaikissa mittauslämpötiloissa.



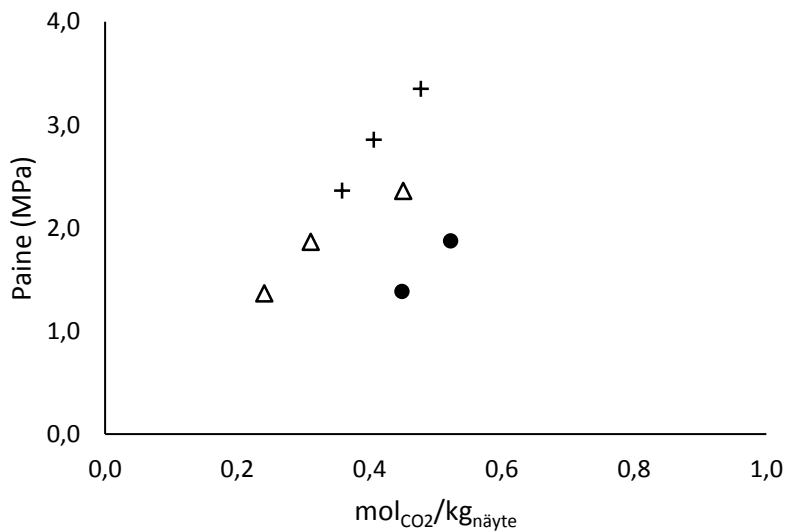
Kuva 26. Hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 2 lämpötiloissa: ●, 39,7 °C; Δ, 161,6 °C ja +, 252,4°C.

Taulukossa 10 ja kuvassa 27 on esitetty hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 3.

Taulukko 10. Hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 3.

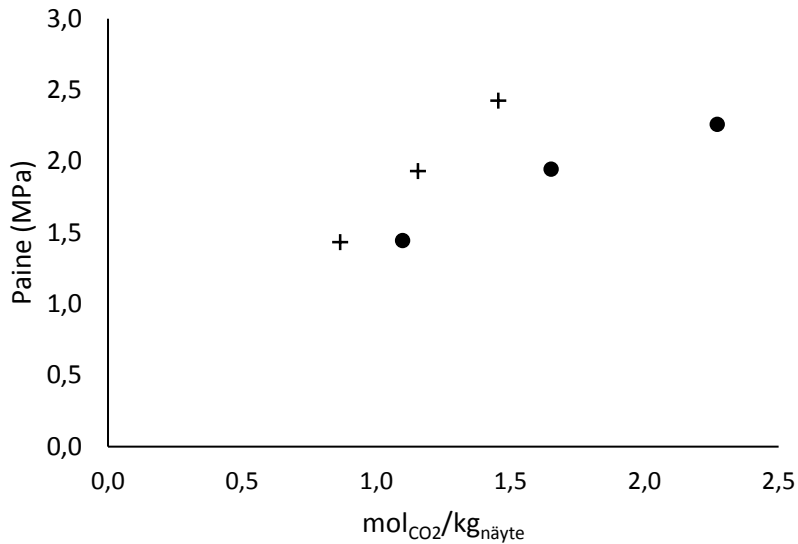
Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO ₂) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)
69,5	1,38	0,39	0,87	0,449
	1,87	0,45	0,86	0,522
161,6	1,36	0,21	0,87	0,241
	1,87	0,27	0,87	0,311
	2,36	0,39	0,86	0,451
252,4	2,36	0,31	0,86	0,358
	2,86	0,35	0,86	0,406
	3,35	0,41	0,86	0,478

Kuvasta 27 huomataan kuinka liukoisuudet lämpötiloissa 160 °C ja 250 °C matalammassa paineessa lähenevät toisiaan. Kun hiilidioksidia ei ole liuenneena näytteeseen kuplapiste todetaan puhtaan näytteen höyrynpaineessa. Näytteelle 3 puhtaan aineen höyrynpaineen voidaan olettaa olevan 0 kaikissa mittauslämpötiloissa. Paineen laskiessa liukoisuussuorat lähenevät toisiaan.

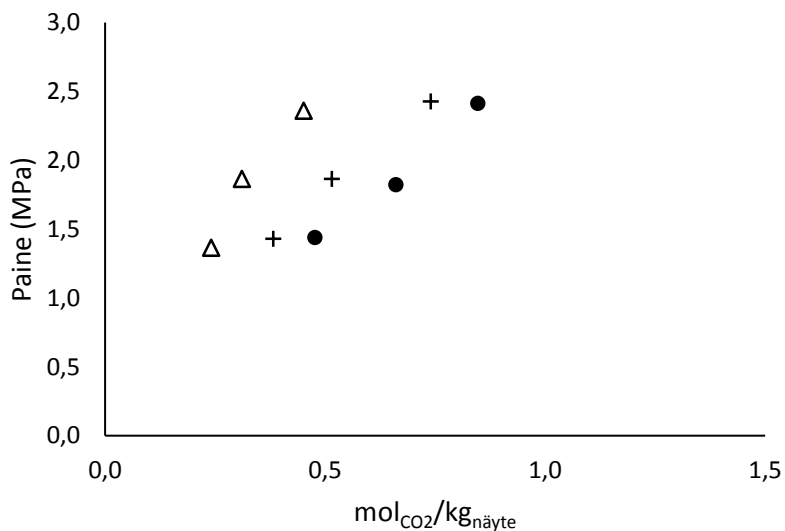


Kuva 27. Hiilidioksidin liukoisuus näytteeseen 3 lämpötiloissa: ●, 69,5 °C; Δ, 161,6 °C ja +, 252,4°C.

Kuvassa 28 verrataan hiilidioksidin liukoisuutta näytteisiin 1 ja 2 lämpötilassa 39,7 °C. Kuvassa 29 verrataan näytteiden 1,2 ja 3 liukoisuutta lämpötilassa 161,3 °C. Kuvista on havaittavissa, että mittausolosuhteissa hiilidioksidin liukoisuus on suurempaa kevyempiin näytteisiin. Kevyemmän näytteen puhtaan aineen höyrynpaine on suurempi kuin raskaamman näytteen, mikä aiheuttaa liukoisuussuorien ekstrapoloitumisen ristiin.



Kuva 28. Hiilidioksidin liukoisuus näytteisiin: •, 1 ja +, 2 lämpötilassa 39,7 °C.



Kuva 29. Hiilidioksidin liukoisuus lämpötilassa 161,6 °C näytteisiin: •, 1; +, 2 ja Δ, 3.

7.2 Hiilimonoksidin liukoisuus näytteisiin

Hiilimonoksidin liukoisuus näytteisiin laskettiin liitteessä 5 esitetystä tuloksista. Esimerkkinä on laskettu hiilimonoksidin liukoisuus molaalisuutena (m) näytteeseen 1 lämpötilassa 23,7 °C matalimmassa mittauspaineessa. Liitteen 5 tasapainokennon paine korjataan kalibroinnilla liitteen 2 kaavan 1 mukaan.

$$P_u = 0,9989P_s + 0,0342 = 0,9989 \cdot 3,09 \text{ MPa} + 0,0342 = 3,12 \text{ MPa}$$

Hiilimonoksidin kuplapistevirtaus lasketaan kaavan 36 mukaan 1-faasivirtauksen (1f) ja kaksifaasivirtauksen (2f) keskiarvona.

$$V_{co} = \frac{V_{1f} + V_{2f}}{2} = \frac{5,3 \frac{\text{ml}}{\text{min}} + \frac{5,47 \text{ml}}{\text{min}}}{2} = 5,385 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$$

Hiilimonoksidin kuplapistevirtaus korjataan normaalivirtaukseksi kaavan 38 mukaan.

$$V_n = 0,8584V_{co} + 0,0285 = 0,8584 \cdot 5,385 \frac{\text{ml}}{\text{min}} + 0,0285 = 4,65 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$$

Hiilimonoksidin ainemäärä lasketaan normaalivirtauksesta kaavan 39 mukaan. Näytteiden tiheydet lasketaan kaavojen 30, 32 ja 34 avulla. Näytteen massa lasketaan tilavuusvirtauksesta kaavan 35 mukaan. Hiilimonoksidin liukoisuus molaalisuutena (m) saadaan laskemalla hiilimonoksidin ainemäärän ja näytteen massan osamäärä kaavan 29 mukaan.

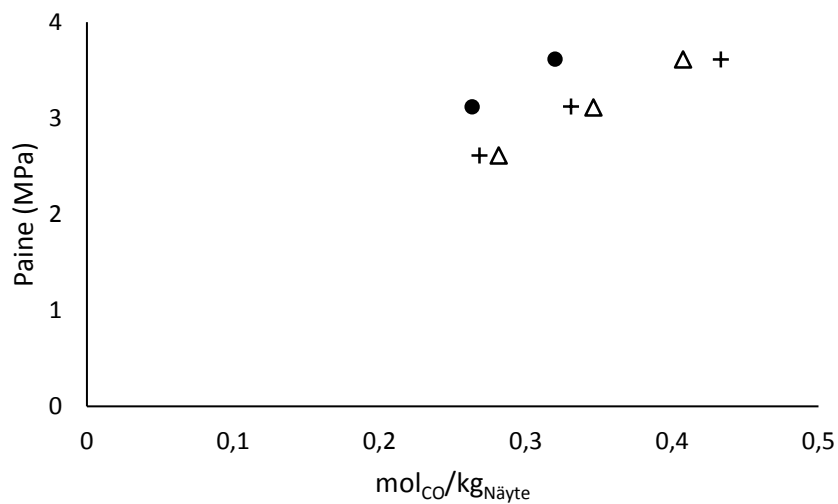
$$m_{co} = \frac{\frac{P_n V_n}{RT_n z_n}}{\rho_{näyte} V_{näyte}} \frac{0,101325 \text{ MPa} \cdot 4,65 \frac{\text{ml}}{\text{min}}}{8,31446 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 0,99902} = 0,263 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Taulukossa 11 ja kuvassa 30 on esitetty hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 1 mittauslämpötiloissa.

Taulukko 11. Hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 1.

Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)
23,7	3,12	0,21	0,79	0,263
	3,62	0,25	0,79	0,320
140,6	2,61	0,22	0,79	0,281
	3,11	0,27	0,79	0,346
	3,61	0,32	0,79	0,408
252,0	2,61	0,21	0,79	0,268
	3,12	0,26	0,79	0,331
	3,61	0,34	0,79	0,433

Kuvasta 30 voidaan todeta hiilimonoksidin liukoisuuden kasvavan lämpötilan kasvaessa. Liukoisuus on kuitenkin mittauksien perusteella saman suuruista lämpötiloissa 140 ja 250 °C mitatulla painealueella.



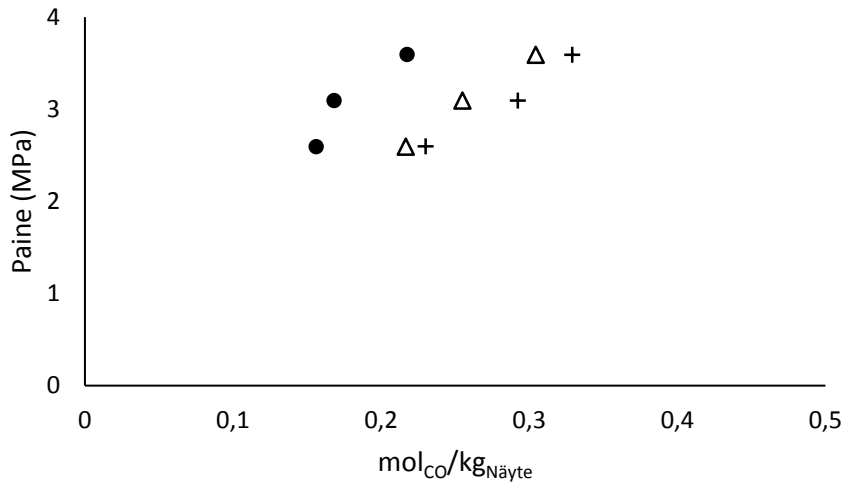
Kuva 30. Hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 1 lämpötiloissa: ●, 23,7 °C; Δ, 140,6 °C ja +, 252,0 °C.

Taulukossa 12 ja kuvassa 31 on esitetty hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 2.

Taulukko 12. Hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 2.

Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)
24,6	2,60	0,13	0,83	0,156
	3,09	0,14	0,83	0,168
	3,60	0,18	0,83	0,217
140,8	2,60	0,18	0,82	0,217
	3,10	0,21	0,83	0,255
	3,59	0,25	0,83	0,304
252,0	2,60	0,19	0,82	0,230
	3,09	0,24	0,83	0,292
	3,59	0,27	0,83	0,329

Kuvasta 31 nähdään, että hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 2 on selvästi pienempää lämpötilassa 25 °C kuin korkeammissa mittauslämpötiloissa. Sama tulos todettiin näytteen 1 kohdalla. Kahdessa korkeamassa lämpötilassa liukoisuus on jälleen saman suuruista mitatulla painealueella.



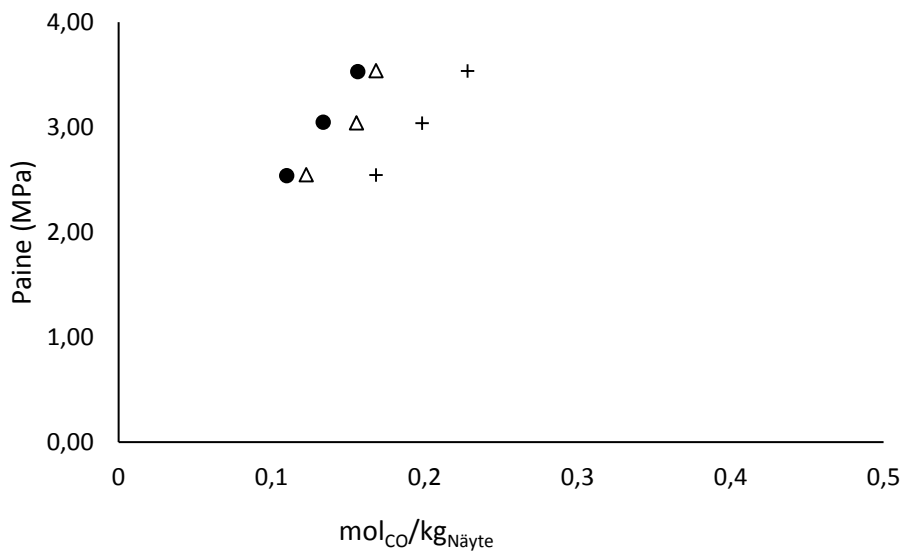
Kuva 31. Hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 2 lämpötiloissa: ●, 24,6 °C; Δ, 140,8 °C ja +, 252,0 °C.

Taulukossa 13 ja kuvassa 32 on hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 3 mittaustilanteissa.

Taulukko 13. Hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 3.

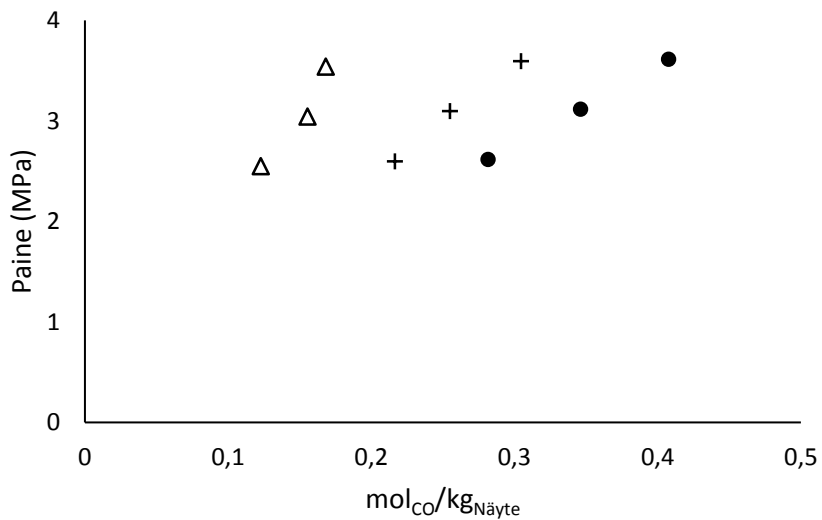
Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)
69,5	2,54	0,10	0,88	0,110
	3,05	0,12	0,88	0,134
	3,53	0,14	0,88	0,156
140,8	2,55	0,11	0,88	0,123
	3,04	0,14	0,88	0,155
	3,54	0,15	0,88	0,168
252,1	2,55	0,15	0,88	0,168
	3,04	0,18	0,88	0,198
	3,54	0,20	0,88	0,228

Kuvasta 32 nähdään kuinka näytteellä 3 liukoisuudet eroavat toisistaan selkeästi lämpötiloissa 140 ja 250°C, toisin kuin kevyemmällä näytteillä. Kaikilla näytteillä, kaikissa mittauspisteissä liukoisuus kasvaa paineen kasvaessa.

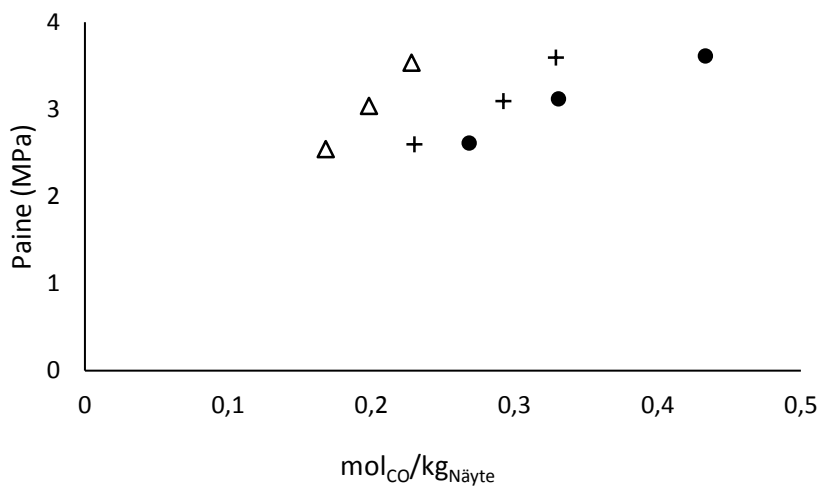


Kuva 32. Hiilimonoksidin liukoisuus näytteeseen 3 lämpötiloissa: ●, 69,5 °C; Δ, 140,8 °C ja +, 252,1 °C.

Kuvissa 33 ja 34 vertaillaan hiilimonoksidin liukoisuutta näytteisiin 1, 2 ja 3 lämpötilassa 140 °C (kuva 33) ja lämpötilassa 250 °C (kuva 35). Molemmassa lämpötiloissa hiilimonoksidin liukoisuus on suurempaa kevyempiin näytteisiin. Eroavaisuus liukoisuuksissa vähenee paineen pienentyessä ja lisääntyy paineen kasvaessa, johtuen kevyemmän näytteen raskaampaa näytettä korkeammasta puhtaan aineen höyrynpaineesta.



Kuva 33. Hiilimonoksidin liukoisuus lämpötilassa 140 °C näytteisiin: ●, 1; +, 2 ja Δ, 3.



Kuva 34. Hiilimonoksidin liukoisuus lämpötilassa 250 °C näytteisiin: ●, 1; +, 2 ja Δ, 3.

7.3 Veden vaikutus hiilidioksidin ja hiilimonoksidin kuplapisteisiin

Vettä lisättäessä näytevirtaan sitä liukenee näytteeseen. Liukenemisen seurauksena systeemi muuttuu eikä kaasujen liukoisuus vesi-näytteseokseen ole suoraan verrattavissa kaasujen liukoisuuteen puhtaisiin näytteisiin. Tässä luvussa puhutaan kuplapisteistä liukoisuuden sijaan. Kun näytteen virtausnopeus pidettiin vakiona (1 ml/min), vettä liukeni näytteeseen 2 noin 0,14 mol.

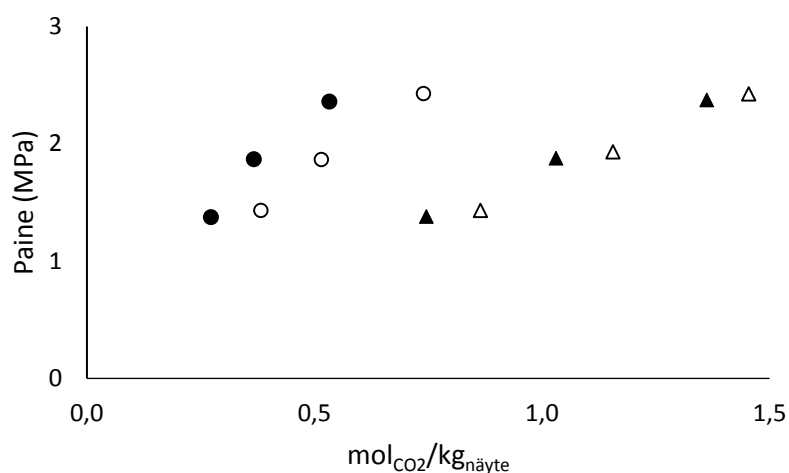
7.3.1 Veden vaikutus hiilidioksidin kuplapisteisiin

Hiilidioksidin kuplapisteet veden läsnäollessa mitattiin näytteeseen 2 lämpötiloissa 40 ja 160 °C. Taulukossa 14 on hiilidioksidin kuplapisteet öljy-vesiliuoksessa sekä veden ainemäärä liuoksessa. Taulukon arvot on laskettu liitteen 6 tuloksista kuten luvussa 7.1. Veden ainemäärä on laskettu kaavalla 35.

Taulukko 14. Hiilidioksidin kuplapisteet öljy-vesiliuoksessa ja veden ainemäärä.

Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO ₂) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)	n(H ₂ O) (mmol)
39,7	1,38	0,63	0,80	0,785	0,06
	1,88	0,87	0,80	1,084	0,06
	2,37	1,15	0,80	1,433	0,06
161,5	1,37	0,23	0,80	0,286	0,06
	1,87	0,31	0,80	0,386	0,06
	2,36	0,45	0,80	0,560	0,06

Kuvassa 35 on kuplapisteet veden kanssa ja ilman vettä molemmissa mittaustilanteissa. Kuvasta nähdään, että veden läsnäolo nostaa kuplapistepainetta. Puhtaan veden höyrynpaine on korkeampi kuin puhtaan näytteen höyrynpaine. Vesi-näytteseoksen kuplapistesuorat ekstrapoloituvat puhtaan veden höyrynpaineeseen, jolloin myös matalammassa paineessa kuplapistepaine on suurempi vettä sisältävälle näytteelle.



Kuva 35. Hiilidioksidin kuplapisteet näytteelle 2. Lämpötilassa 160 °C: ●, veden kanssa ja ○, ilman vettä. Lämpötilassa 40°C: ▲, veden kanssa ja △, ilman vettä.

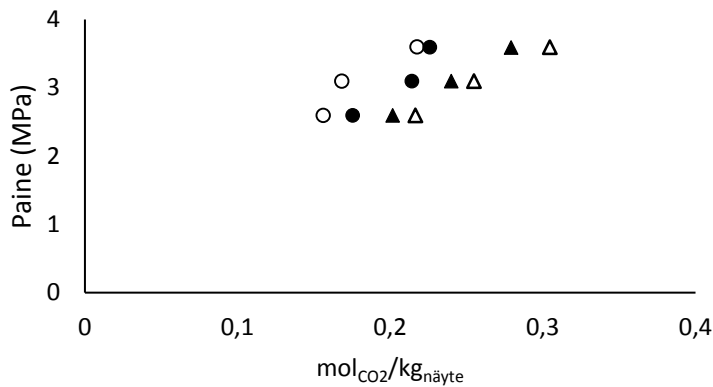
7.3.2 Veden vaikutus hiilimonoksidin kuplapisteisiin

Hiilimonoksidin kuplapisteet veden läsnäollessa mitattiin näytteeseen 2 lämpötiloissa 25 ja 140 °C. Taulukossa 15 on hiilimonoksidin kuplapisteet vesi-näyteliuokseen sekä veden ainemäärä liuoksessa. Taulukon tulokset on laskettu liitteen 6 tuloksista kuten luvussa 7.2. Veden ainemäärä on laskettu kaavalla 35.

Taulukko 15. Hiilimonoksidin kuplapisteet öljy-vesiliuoksessa ja veden ainemäärä.

Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)	n(H ₂ O) (mmol)
24,5	2,60	0,14	0,79	0,175	0,06
	3,09	0,17	0,79	0,214	0,06
	3,59	0,18	0,79	0,226	0,06
140,8	2,60	0,16	0,79	0,202	0,06
	3,10	0,19	0,79	0,240	0,06
	3,59	0,22	0,79	0,279	0,06

Kuplapisteet veden kanssa ja ilman vettä tutkituissa lämpötiloissa on esitetty kuvassa 36. Kuvasta nähdään kuinka lämpötilassa 25 °C kuplapistepaine on suurempi näytteelle ilman vettä kuin veden kanssa. Lämpötilassa 140 °C veden lisääminen nostaa kuplapistepainetta tutkitulla painealueella. Tulokset eivät anna selvää kuvaa veden vaikutuksesta hiilimonoksidin liukoisuuteen näytteeseen 2. Korkeammassa tai matalammassa paineessa kuplapisteet voivat kääntyä toisinpäin.



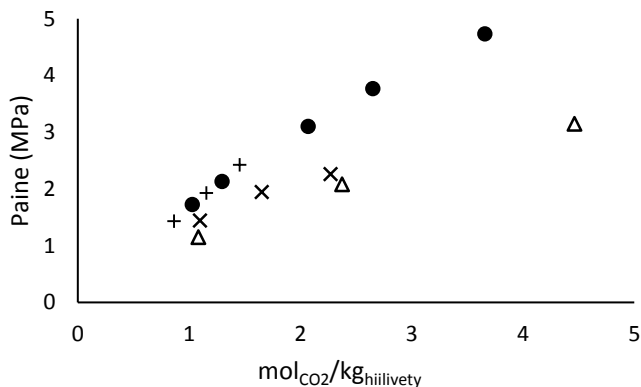
Kuva 36. Hiilimonoksidin kuplapisteet näytteelle 2. Lämpötilassa 25 °C: ●, veden kanssa ja ○, ilman vettä. Lämpötilassa 140°C: ▲, veden kanssa ja △, ilman vettä.

7.4 Tulosten vertaaminen kirjallisuuservoihin

Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin mitattuja liukoisuuksia verrattiin kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuudesta erilaisiin hiilivetyihin.

7.4.1 Hiilidioksidin liukoisuusvertailu

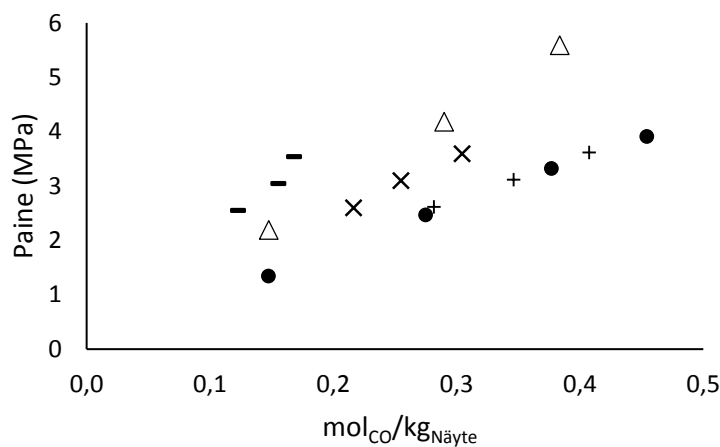
Mitattuja hiilidioksidin liukoisuuksia lämpötilassa 40 °C verrattiin kirjallisuudesta löytyviin arvoihin hiilidioksidin liukoisuudesta oktaaniin ja heksadekaaniin. Vertailu on esitetty kuvassa 37. Kuvasta on nähtävissä, että hiilidioksidin liukoisuus heksadekaaniin on hieman suurempaa kuin näytteeseen 1. Kuvasta nähdään myös, että liukoisuus näytteeseen 2 on saman suuruista kuin heksadekaaniin.



Kuva 37. Hiilidioksidin liukoisuus näytteisiin ja kirjallisuuden hiilivetyihin lämpötilassa 40 °C. x, näyte 1; +, näyte 2; △, oktaani (Yu 1981) ja ●, heksadekaani (Tanaka 1993).

7.4.2 Hiilimonoksidin liukoisuusvertailu

Mitattuja hiilimonoksidin liukoisuuksia lämpötilassa 140 °C verrattiin kirjallisuudesta löytyviin arvoihin hiilimonoksidin liukoisuudesta oktakosaaniin ja dodekaaniin. Vertailu on esitetty kuvassa 38. Kuvassa, nähdään kuinka liukoisuus näytteeseen 1 on hyvin saman suuruista kuin dodekaaniin. Liukoisuus näytteeseen 2 on hieman suurempaa kuin oktakosaaniin. Liukoisuus näytteeseen 3 on suurempaa kuin oktakosaaniin tai dodekaaniin.



Kuva 38. Hiilimonoksidin liukoisuus: +, näyte 1; x, näyte 2 ja -, näyte 3, lämpötilassa 140 °C sekä Δ, oktakosaani lämpötilassa 150 °C (Srivatsan 1995) ja ●, dodekaani lämpötilassa 137 °C (Gao 1999).

7.5 Henryn vakion määrittäminen

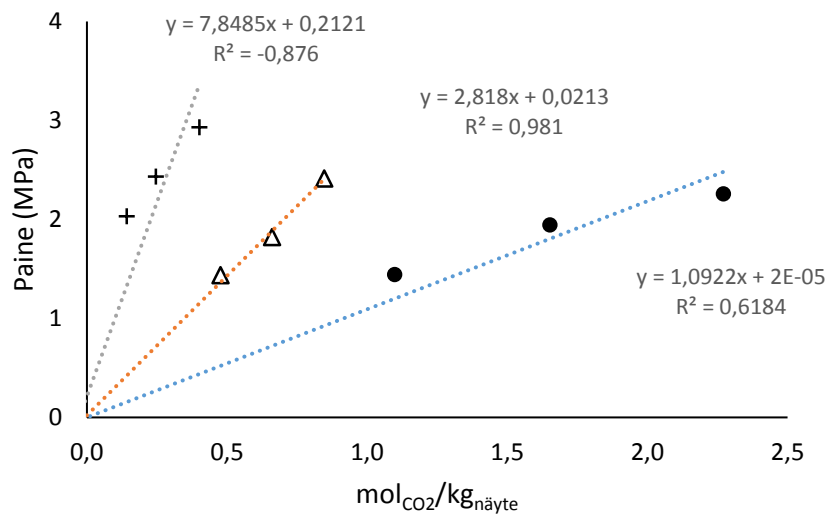
Henryn vakio voidaan määrittää näytteistä, kun tiedetään puhtaan aineen höyrynpaine, kuten on esitetty luvussa 6.3.4. Näytteiden höyrynpaineita ei ollut saatavilla, joten hyväksi käytettiin luvussa 7.4 tehtyjä vertailuja hiilivetyihin. Referenssiyhdisteinä käytettiin näytteelle 1 dodekaania ja näytteelle 2 heksadekaania. Näytteen 3 höyrynpaineen oletettiin olevan kaikissa lämpötiloissa 0,0 MPa. Vesi-näytemittauksissa kuplapisteisiin piirretty suora ekstrapoloituu puhtaan veden höyrynpaineeseen. Dodekaanin, heksadekaanin ja veden höyrynpaineet mittaustilanteissa saatiin DIPPR 801 tietokannasta ja ne on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Dodekaanin, heksadekaanin ja veden höyrynpaineita.

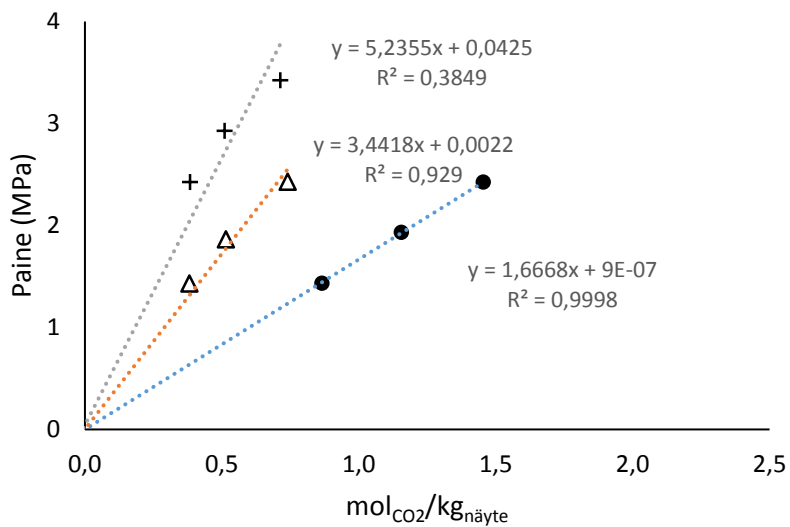
Lämpötila (°C)	Dodekaani Paine (Mpa)	Heksadekaani Paine (Mpa)	Vesi Paine (Mpa)
25	1,79E-05	1,99E-07	3,10E-03
40	5,81E-05	9,35E-07	7,27E-03
140	1,07E-02	8,84E-04	3,68E-01
160	2,13E-02	2,17E-03	6,41E-01
250	2,12E-01	4,25E-02	

7.5.1 Henryn vakiot hiilidioksidin liukoisuudelle

Kuvissa 39-41 mitattuihin liukoisuusasteisiin on sovitettu suora siten, että suora leikkaa y-akselin referenssiyhdisteen puhtaan aineen höyrynpaineessa. Tällöin suoran kulmakertoimen on Henryn vakio. Kuvissa on piirrettyinä sovitetut suorat ja niiden yhtälöt. Kuvissa 39 ja 40 korkeimman lämpötilan mittapisteet eivät asetu höyrynpaineeseen piirretylle suoralle. Pelkästään pisteisiin asetettujen suorien kulmakertoimet olisivat pienemmät kaikissa mittauslämpötiloissa.

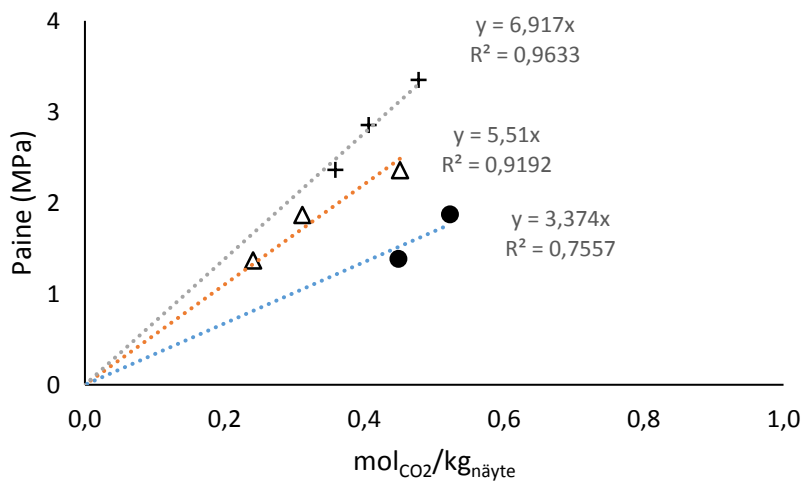


Kuva 39. Suoran yhtälön sovitus näytteen 1 hiilidioksidin liukoisuusasteiden ja dodekaanin höyrynpaineiden mukaan lämpötiloissa: ●, 39,7; Δ, 161,6 ja +, 252,4 °C.



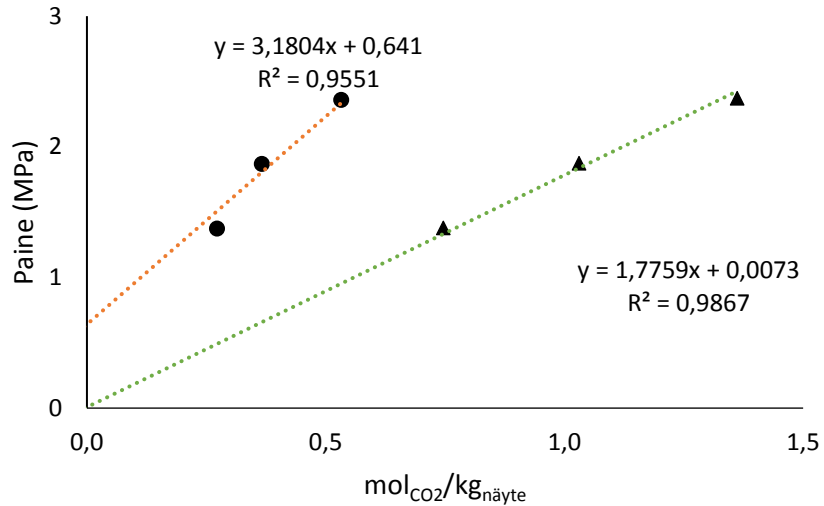
Kuva 40. Suoran yhtälön sovitus näytteen 2 hiilidioksidin liukoisuuspisteiden ja heksadekaanin höyrynpaineiden mukaan lämpötiloissa: ●, 39,7; Δ, 161,6 ja +, 252,4 °C.

Kuvassa 41 korkeimpien lämpötilojen mittapisteet asettuvat hyvin nolnaan asetetuille suorille. Matalimman lämpötilan kaksi mitattua pistettä asettuvat suoran molemmin puolin.



Kuva 41. Suoran yhtälön sovitus näytteen 3 hiilidioksidin liukoisuuspisteiden ja puhtaan aineen höyrynpaineiden mukaan lämpötiloissa: ●, 69,5; Δ, 161,6 ja +, 252,4 °C.

Vesi-näytemittauksissa (kuva 42) mittapisteiden suorat on asetettu puhtaan veden höyrynpaineisiin mittaustiloihin. Pisteet ovat hyvin suorilla molemmissa lämpötiloissa.



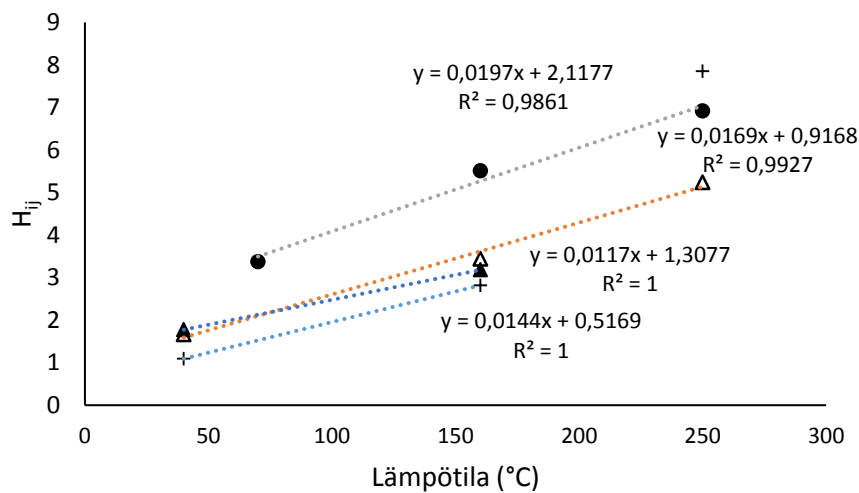
Kuva 42. Suoran sovitus näyte-vesiseokselle veden höyrynpaineen mukaan lämpötiloissa: ▲, 40°C. ja ●, 160 °C.

Taulukossa 17 on esitetty Henryn vakiot hiilidioksidin liukoisuudelle mittaustiloihin.

Taulukko 17. Henryn vakiot mittaustiloihin.

Näyte	Lämpötila (°C)	H_{ij} (MPa mol _i ⁻¹ kg _j)
1	40	1,092
	160	2,818
	250	7,849
2	40	1,667
	160	3,442
	250	5,236
3	70	3,374
	160	5,510
	250	6,917
2 + vesi	40	1,776
	160	3,180

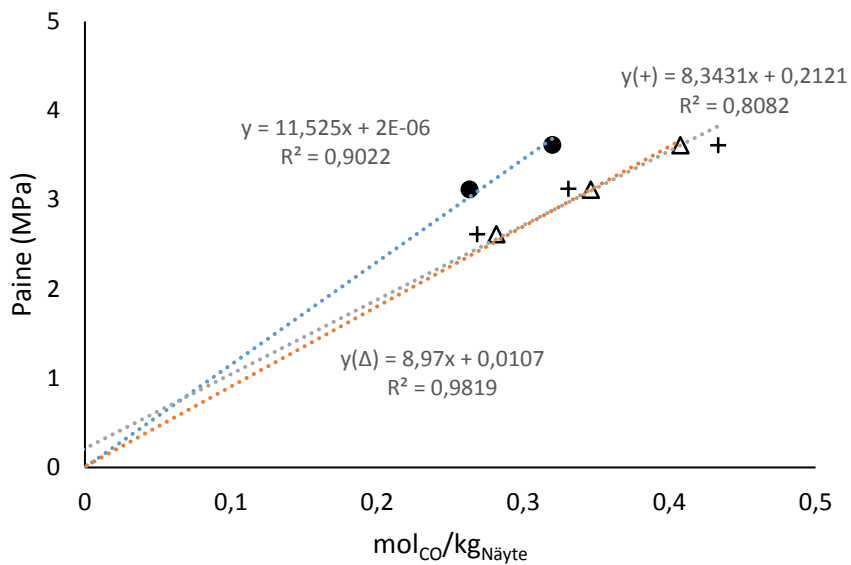
Kuvassa 43 on esitetty hiilidioksidin liukoisuuden Henryn vakiot lämpötilan funktiona. Pisteisiin on sovitettu suorat, joiden avulla pystytään arvioimaan kullekin näytteelle Henryn vakio halutussa lämpötilassa. Henryn lain avulla pystytään edelleen laskemaan liukoisuus tietyssä paineessa tai koostumuksessa käyttämällä Henryn vakiota. Kuvassa 39 lämpötilassa 250 °C dodekaanin höyrynpaineeseen asetetun suoran kulmakerroin on suurempi kuin pelkästään mitattujen pisteiden. Tämän vuoksi näytteen 1 Henryn vakio lämpötilassa 250 °C on jätetty huomiotta piirtäessä suora kuvaan 42.



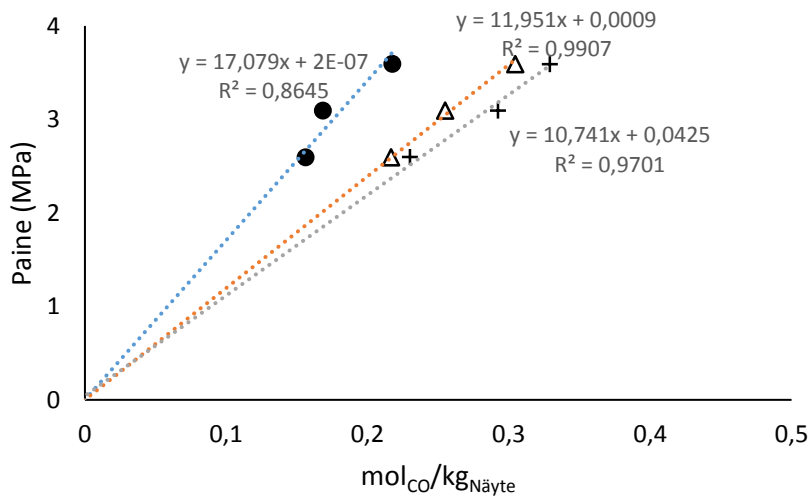
Kuva 43. Hiilidioksidin liukoisuuden Henryn vakio lämpötilan funktiona. +, näytteelle 1; Δ, näytteelle 2; ● näytteelle 3 ja ▲, vesi-näyte 2-seokselle.

7.5.2 Henryn vakiot hiilimonoksidin liukoisuudelle

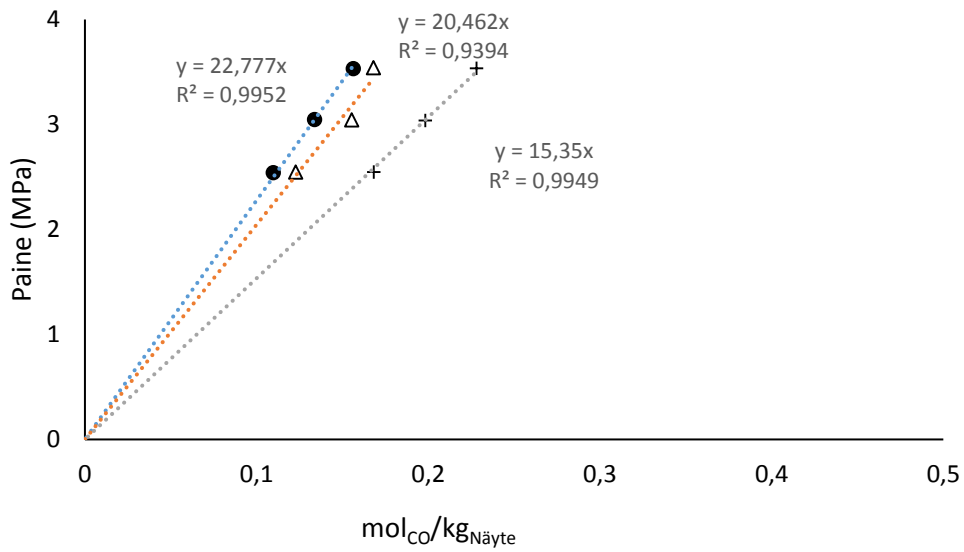
Kuvissa 44-46 liukoisuuspisteisiin on sovitettu suora siten, että suora leikkaa y-akselin puhtaan aineen höyrynpaineessa. Kuvissa on piirrettyinä sovitetut suorat ja niiden yhtälöt. Kaikilla näytteillä mittapisteet ovat hyvin asetetuilla suorilla.



Kuva 44. Suoran yhtälön sovitus näytteen 1 hiilimonoksidin liukoisuuspisteiden ja dodekaanin höyrynpaineiden mukaan lämpötiloissa: ● 23,7 °C; Δ, 140,6 °C ja +, 252,0 °C.

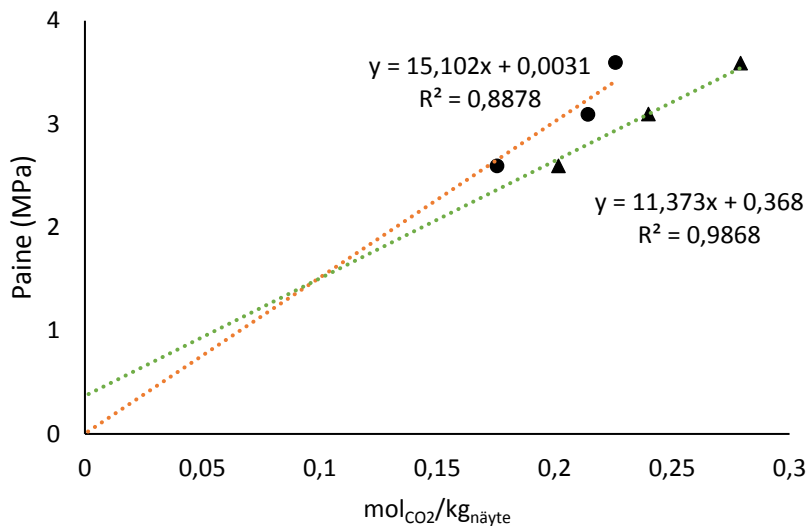


Kuva 45. Suoran yhtälön sovitus näytteen 2 hiilimonoksidin liukoisuuspisteiden ja heksadekaanin höyrynpaineiden mukaan lämpötiloissa: ● 24,6 °C; Δ, 140,8 °C ja +, 252,0 °C.



Kuva 46. Suoran yhtälön sovitus näytteen 3 hiilimonoksidin liukoisuuspisteiden ja puhtaan aineen höyrynpaineiden mukaan lämpötiloissa: ●, 69,5 °C; △, 140,8 °C ja +, 252,1 °C.

Vesi-näytemittauksissa (kuva 47) mittapisteiden suorat on asetettu puhtaan veden höyrynpaineisiin mittaustempötiloissa. Pisteet ovat hyvin suorilla molemmissa lämpötiloissa.



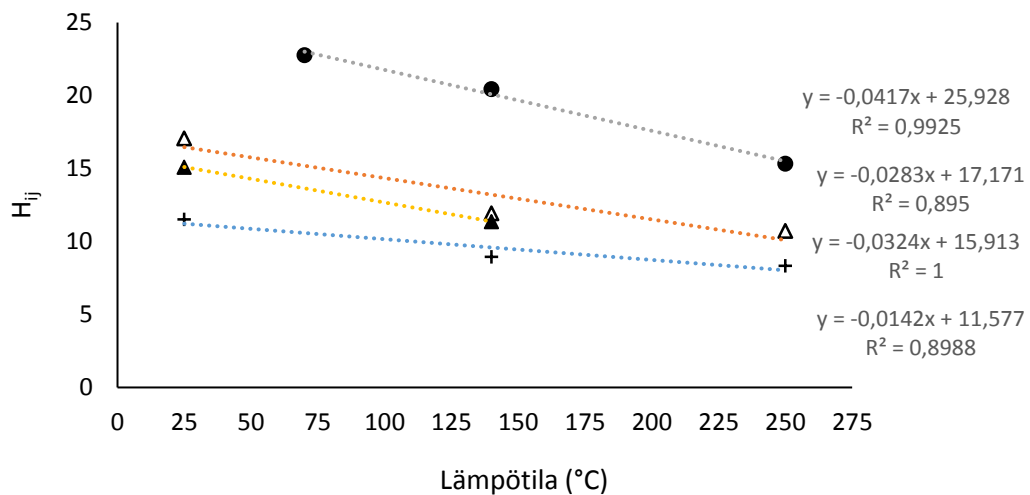
Kuva 47. Suoran sovitus näyte-vesiseokselle veden höyrynpaineen mukaan lämpötiloissa: ●, 25 °C ja ▲, 140°C.

Taulukossa 18 on esitetty Henryn vakiot hiilimonoksidin liukoisuudelle mittaustilapötiloissa.

Taulukko 18. Henryn vakiot mittaustilapötiloissa.

Näyte	Lämpötila (°C)	H_{ij} (MPa mol _i ⁻¹ kg _j)
1	25	11,525
	140	8,970
	250	8,343
2	25	17,079
	140	11,951
	250	10,741
3	70	22,777
	140	20,462
	250	15,350
Näyte 2 + vesi	25	15,102
	140	11,373

Kuvassa 48 on esitetty hiilimonoksidin liukoisuuden Henryn vakio lämpötilan funktiona. Pisteisiin on piirretty suorat Henryn vakion määrittämiseksi halutuissa lämpötiloissa. Henryn vakio kuvaa liukoisuutta ja vakion kasvaessa liukoisuus vähenee.



Kuva 48. Hiilimonoksidin liukoisuuden Henryn vakio lämpötilan funktiona. +, näytteelle 1; Δ, näytteelle 2; ●, näytteelle 3 ja ▲, vesi-näyte 2-seokselle.

7.6 Virheen arvioiminen tuloksissa ja mittauksissa

Mittauksissa esiintyvät virhelähteet on pyritty minimoimaan. Systemaattista virhettä minimoitiin kalibroinneilla ja testimittausarjoilla. Liukoisuuden suhteellinen virhe on laskettu mittalaitteiden absoluuttisista virheistä.

7.6.1 Liukoisuuden virheen arviointi logaritmisella kokonaisdifferentiaalilla

Liukoisuuden virheen arviointi koostuu mitattujen suureiden virheistä. Lisäksi liukoisuuksien tarkkuuteen vaikuttaa kuplapisteen havaintovälin tarkkuus. Hiilidioksidilla havaintoväli oli 0,001 ml/min, joka oli keskimäärin 5,3 % kuplapistevirtauksesta. Hiilimonoksidilla havaintoväli oli keskimäärin 0,265 ml_n/min ja 5,8 % kuplapistevirtauksesta.

Mitattujen ja käytettyjen suureiden laitevalmistajien ilmoittamat absoluuttiset virheet on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19. Suureiden absoluuttiset virheet.

Suure	Virhe (%)
$\left \frac{\Delta T}{T} \right $	0,75
$\left \frac{\Delta V}{V} \right $	0,5
$\left \frac{\Delta P_{tpk}}{P_{tpk}} \right $	0,3
$\left \frac{\Delta P_{CO_2}}{P_{CO_2}} \right $	0,5
$\left \frac{\Delta P_{Näyte}}{P_{Näyte}} \right $	0,5

Yhtälö hiilidioksidin liukoisuuden (molaalisuuden, m) laskemiseksi saadaan kaavoista 35 ja 37.

$$m_{CO_2} = \frac{\frac{\rho_{CO_2} V_{CO_2}}{M_{CO_2}}}{\rho_{näyte} V_{näyte}}$$

Hiilidioksidin liukoisuuden suhteellinen virhe saadaan kaavasta 41 ja taulukon 19 absoluuttisista virheistä.

$$\left| \frac{\Delta m_{CO_2}}{m_{CO_2}} \right| = \left| \frac{\Delta V_{CO_2}}{V_{CO_2}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{Näyte}}{V_{Näyte}} \right| = 0,5 \% + 0,5 \% = 1 \%$$

Hiilimonoksidin liukoisuuden yhtälö saadaan kaavoista 35 ja 39.

$$m_{CO} = \frac{\frac{P_n V_n}{T_n z_n}}{\rho_{näyte} V_{näyte}}$$

Taulukosta 19 saadaan suureiden absoluuttiset virheet ja hiilimonoksidin liukoisuudelle saadaan laskettua suhteellinen virhe kaavan 41 mukaan.

$$\left| \frac{\Delta m_{CO}}{m_{CO}} \right| = \left| \frac{\Delta V_{CO}}{V_{CO}} \right| + \left| \frac{\Delta V_{Näyte}}{V_{Näyte}} \right| = 0,5 \% + 0,5 \% = 1 \%$$

Veden ainemäärän yhtälö saadaan kaavoista 35 ja 37.

$$n_{H_2O} = \frac{V_{H_2O} \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

Veden ainemäärän suhteellinen virhe kaavan 41 ja taulukon 19 virtausmäärän absoluuttisen virheen mukaan.

$$\left| \frac{\Delta n_{H_2O}}{n_{H_2O}} \right| = \left| \frac{\Delta V_{H_2O}}{V_{H_2O}} \right| = 0,5\%$$

Mittauspaineen suhteellinen virhe on sen absoluuttinen virhe taulukosta 19.

$$\left| \frac{\Delta P_{tpk}}{P_{tpk}} \right| = 0,3 \%$$

7.6.2 Mittauspaineen epävarmuuden arviointi

Tasapainokennon haluttu paine säädettiin vastaanottavalla pumpulla. Tasapainokennon paine mitattiin linjasta, joka oli uunin ulkopuolella tasapainokennon jälkeen. Syötön painetta mitattiin linjasta syöttöpumpun jälkeen. Ideaalilanteessa koko linjaston paine syötöstä tasapainokennon paineen mittauspisteeseen olisi yhtenevä. Todellisuudessa syöttölinjan paine oli kuitenkin korkeampi kuin tasapainokennon paine ja ero oli tietyissä tapauksissa huomattava. Taulukossa 20 on esitetty mitattavaa näytettä ja lämpötilaa vastaavat paine-erot linjastossa.

Taulukko 20. Paine-erot linjastossa näytteillä eri lämpötiloissa.

Näyte	Hiilidioksidi			Hiilimonoksidi		
	Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	Paine-ero (%)	Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	Paine-ero (%)
1	40	15	7,09	25	30	3,3
		20	3,18		35	2,9
		25	10,94			
	160	15	5,51	140	25	5,2
		20	9,95		30	6,0
		25	3,28		35	2,8
	250	20	2,02	250	25	1,1
		25	1,73		30	1,1
		30	1,64		35	1,0
2	40	15	13,74	25	25	11,1
		20	8,95		30	9,8
		25	5,78		35	8,3
	160	15	9,03	140	25	3,4
		20	3,17		30	2,9
		25	5,07		35	2,8
	250	25	2,56	250	25	1,5
		30	1,95		30	1,4
		35	1,75		35	1,3
3	70	15	34,95	70	25	27,3
		20	23,86		30	22,2
					35	19,7
	160	15	8,52	140	25	7,2
		20	6,29		30	6,2
		25	5,00		35	5,4
	250	25	3,07	250	25	3,5
		30	2,75		30	3,1
		35	2,32		35	2,7

Taulukosta nähdään, kuinka paine-ero on suurimmillaan näytteellä kolme matalimmassa mittauslämpötilassa. Tämän oletetaan johtuvan näytteen viskoosisuudesta, joka pienenee kaikilla näytteillä lämpötilan kasvaessa vähentäen paine-eroa. Lisäksi paine-eron oletetaan johtuvan pitkästä linjastosta, mikrosekoittajasta ja T-haarasta.

Edellä esitettyjen seikkojen perusteella tasapainokennon paineen katsotaan olevan paine, joka on mitattu linjastosta tasapainokennon jälkeen. Tätä oletusta tukee lisäksi se, että paine-ero vaihtelee näytteiden, lämpötilojen ja mittauspaineiden välillä, mutta mitatut liukoisuusasteet ovat paineen suhteen lineaarisia.

7.6.3 Henryn vakion arviointi

Henryn vakioiden määrittäminen on tässä työssä suoritettu hyvin yksinkertaistetusti. Henryn laki on pätevä, kun kaasun liukoisuus on vähäistä ja liuenneen aineen osapaine on matala. Tarkempi Henryn vakioiden määrittäminen olisi vaatinut matalampia mittauspaineita ja useampia mittauspisteitä. Näytteistä pyrittiin määrittämään puhtaan aineen höyrynpaineet, jotka olisivat tarkentaneet Henryn vakioita. Määrittäminen ei kuitenkaan onnistunut käytetyllä menetelmällä johtuen näytteen monimutkaisesta koostumuksesta. Liukoisuussuorien asettaminen dodekaanin ja heksadekaanin höyrynpaineisiin vaikutti kulmakertoimien arvoihin. Henryn vakioiden epätarkkuuteen vaikuttaa lisäksi sekä lasketun liukoisuuden että mitatun paineen tarkkuus.

7.6.4 Muita virhelähteitä

Testimittauksilla ja kalibroinneilla pyrittiin eliminoimaan systemaattista virhettä ja satunnaisvirhettä. Testimittausten onnistuminen ei kuitenkaan sulje pois virheen mahdollisuutta. Satunnaisvirheen lähde oli kuplapisteen visuaalinen havainnointi. Vaikka systeemille annettiin riittävästi aikaa tasapainottua, kuplapisteen havaitseminen oli aina subjektiivista. Kuplapisteen havainnointiin liittyvää virhettä pystyisi pienentämään toistamalla mittauksia.

Karkeita virheitä mittauksissa esiintyi kaksi. Hiilidioksidin liukoisuuden mittaaminen näytteeseen 3 lämpötilassa 70 °C ja paineessa 2,5 MPa oli selvästi virheellinen, eikä sitä otettu mukaan tuloksiin. Hiilimonoksidin liukoisuudesta näytteeseen 1 lämpötilassa 25 °C ja paineessa 2,5 MPa ei ollut tallennettua tietoa.

8 Johtopäätökset

Diplomityön tarkoituksena oli mitata hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuutta öljyjakeisiin. Hiilidioksidia, hiilimonoksidia sekä muita kaasuja syntyy raakaöljyjakeiden ja bioperäisten rasvojen samanaikaisessa vetykäsittelyssä. Tässä työssä mitatut arvot ovat vetykäsittelyn liukoisuusmallien kehittämisen ja validoinnin kannalta tarpeellisia ja arvokkaita. Lisäksi tässä työssä selvitettiin miten veden lisääminen öljynäytteeseen vaikuttaa tutkittavien kaasujen liukoisuuteen.

Ennen varsinaisia mittauksia suoritettiin testimittaussarjat, joissa mitattiin hiilidioksidin liukoisuus 2-propanoliin ja hiilimonoksidin liukoisuus heksaaniin. Testimittaussarjojen tarkoituksena oli varmistaa ja todentaa käytettävän tutkimuslaitteiston sopivuus tutkittaville systeemeille. Testimittaussarjat vastasivat todella hyvin kirjallisuusarvoja ja näin ollen varmistivat laitteiston sopivuuden ja toimivuuden hiilidioksidi- ja hiilimonoksidimittauksiin.

Kvantitatiivisia tuloksia hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuudelle mitattiin kolmesta eri öljynäytteestä, kolmessa eri lämpötilassa ja kolmessa eri paineessa. Veden lisäämisen vaikutusta tutkittiin keskimmaisella öljynäytteellä kahdessa lämpötilassa. Tuloksena todettiin hiilidioksidin liukoisuuden olevan suurempaa matalissa lämpötiloissa ja korkeammassa paineissa. Lisäksi todettiin liukoisuuden olevan suurempaa kevyempiin öljynäytteisiin. Veden lisäys öljynäytteeseen nosti hiilidioksidin kuplapistepainetta. Hiilimonoksidin liukoisuuden todettiin olevan suurempaa korkeammassa lämpötiloissa ja paineissa. Lisäksi todettiin liukoisuuden olevan suurempaa kevyempiin öljynäytteisiin. Veden lisäys öljynäytteeseen nosti hiilimonoksidin kuplapistepainetta korkeammassa mittauslämpötilassa, mutta matalammassa mittauslämpötilassa kuplapistepaine oli korkeampi puhtaalla näytteellä.

Kaiken kaikkiaan hiilidioksidin liukoisuuden öljynäytteisiin todettiin olevan suurempaa kuin hiilimonoksidin liukoisuuden. Mittauspisteiden liukoisuuden lisäksi kaasuliuotinpareille laskettiin Henryn vakiot mittauslämpötiloissa. Henryn vakioiden määrittäminen mahdollistaa liukoisuuden arvioimisen laajemmalla lämpötila- ja painealueella. Öljynäytteiden tuntemattomasta koostumuksesta johtuen saatuja

liukoisuustuloksia ei pystytty suoraan vertaamaan kirjallisuusarvoihin. Liukoisuustulokset vastasivat kuitenkin hyvin kirjallisuudesta löytyviä hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuustrendejä, joten mittaustuloksia voidaan pitää luotettavina. Molempien kaasujen liukoisuuksien suhteelliseksi virheeksi arvioitiin $\pm 1\%$.

Prosessiolosuhteista riippuen kaasujen liukoisuutta olisi hyödyllistä tutkia korkeammissa lämpötiloissa ja laajemmalla painealueella. Tarkempaa Henryn vakioiden määrittämistä varten näytteistä voisi mitata niiden puhtaan aineen höyrynpaineet. Veden lisäämisen vaikutuksesta hiilidioksidin ja hiilimonoksidin liukoisuuteen jäi vaillinainen kuva. Jotta veden vaikutuksesta voidaan tehdä suurempia johtopäätöksiä, tarvitaan lisää mittauksia laajemmalla lämpötila-alueella. Vetykäsittelyssä syntyvän seoksen koostumus on monimuotoinen eikä sen käyttäytymistä voida kuvailla ainoastaan tässä työssä saavutetuilla tuloksilla. Tarkemman mallin luominen edellyttää, että kaikkien syntyvien komponenttien liukoisuudet on mitattu. Tässä työssä mitatut arvot kuitenkin auttavat termodynaamisen mallin luomisessa.

Lähdeluettelo

- Bamberger, A. 2000, High-pressure (vapour plus liquid) equilibria in (carbon dioxide plus acetone or 2-propanol) at temperatures from 293 K to 333 K, *Journal Of Chemical Thermodynamics*, vol. 32:5, S. 685-700.
- Bezergianni, S. & Dagonikou, V. 2015, Effect of CO₂ on catalytic hydrotreatment of gas-oil, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 93:6, S. 1017-1023.
- Carroll, J.J. 1999, Henry's law revisited, *Chemical Engineering Progress*, vol. 95:1, S. 49-56.
- Carroll, J.J. 1991, What is Henry's Law?, *Chemical Engineering Progress*, vol. 87:9, S. 48-52.
- DIPPR, Design Institute for Physical Property Data (U.S.) 2005, DIPPR Project 801, full version : evaluated standard thermophysical property values, BYU DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory, Provo, Utah.
- Engman, A., Hartikka, T., Honkanen, M., Kiiski, U., Kuronen, M., Lehto K., Mikkonen S., Nortio J., Nuottimäki, J., Saikkonen P. 2016, Neste Renewable Diesel Handbook, Neste Corporation, saatavissa: <https://www.neste.com/fi/fi/puhtaammat-ratkaisut/tuotteet/uusiutuvat-polttoaineet/neste-my-uusiutuva-diesel>, luettu 27.3.2018.
- Fernández-Fassnacht, E. 1984, The vapour pressure of CO₂ from 194 to 243 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 16:5, S. 469-474.
- Galicia-Luna, L.A. 2010, New analytic apparatus for experimental determination of vapor-liquid equilibria and saturation densities, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 296:1, S. 46-52.
- Gao, W. 1999, High-pressure solubilities of hydrogen, nitrogen, and carbon monoxide in dodecane from 344 to 410 K at pressures to 13.2 MPa, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 44:1, S. 130-132.
- Gmehling, J. 2012, *Chemical thermodynamics for process simulation*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Goodwin, R.D. 1985, Carbon Monoxide Thermophysical Properties from 68 to 1000 K at Pressures to 100 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 14:4, S. 849-932.
- Gunter, A., Irion, W.W. & Neuwirth, O.S. 2007, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Oil Refining. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

- Hilbers, T.J. 2015, Green Diesel from Hydrotreated Vegetable Oil Process Design Study, *Chemical Engineering & Technology*, vol. 38:4, S. 651-657.
- IUPAC 1997, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book").
Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- JCGM 2008, Evaluation of measurement data, Guide to the expression of uncertainty in measurement. Joint Committee for Guides in Metrology
- Jęczmionek, Ł. & Porzycka-Semczuk, K. 2014, Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part I: Thermal effects – Theoretical considerations, *Fuel*, vol. 131, S. 1-5.
- Jimenez-Gallegos, R. 2006, Experimental vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide plus octane and carbon dioxide plus decane systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 51:5, S. 1624-1628.
- Koelliker, R. 1993, Solubility of carbon monoxide in n-hexane between 293 and 473 K and CO pressures up to 200 bar, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 38:3.
- Leprince, P. 2001, *Petroleum Refining, Volume 3 - Conversion Processes*, Editions Technip.
- Li, Y. 1981, Vapor-liquid phase equilibrium for carbon dioxide-n-hexane at 40, 80, and 120°C, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 26:1, S. 53-55.
- Linstrom, P.J. ja Mallard, W.G. , Eds., *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, doi:10.18434/T4D303, (retrieved May 8, 2018).
- Lim, J. 2007, High-pressure vapor-liquid equilibria for the binary mixtures of carbon dioxide plus isopropanol (IPA), *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 52:6, S. 2405-2408.
- Matsuda, H., Ochi, K. & Kojima, K. 2003, Determination and correlation of LLE and SLE data for the methanol plus cyclohexane, aniline plus heptane, and phenol plus hexane system, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 48:1, S. 184-189.
- Meyers, C.H. 1933, The vapor pressure of liquid and solid carbon dioxide, *Bureau of Standards Journal of Research*, vol. 10:3, S. 381.
- Michels, A. 1942, The melting line of carbon dioxide up to 2800 atmospheres, *Physica*, vol. 9:6, S. 565-573.
- NIST, National Institute of Standards and Technology 2017, *NIST Chemistry WebBook, SRD 69*

- Ohgaki, K. 1976, Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems Containing Carbon Dioxide at High Pressures: Methanol–Carbon Dioxide, n-Hexane–Carbon Dioxide, and Benzene–Carbon Dioxide Systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 21:1, S. 53-55.
- Perego, C. 2012, Diesel fuel from biomass, *Catalysis Science & Technology*, vol. 2:9, S. 1776-1786.
- Pinheiro, A., Dupassieux, N., Hudebine, D. & Geantet, C. 2011, Impact of the presence of carbon monoxide and carbon dioxide on gas oil hydrotreatment: Investigation on liquids from biomass cotreatment with petroleum cuts, *Energy and Fuels*, vol. 25:2, S. 804-812.
- Prausnitz, J.M. 1986, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Qureshi, M.S., Le Nedelec, T., Guerrero-Amaya, H., Uusi-Kyyny, P., Richon, D. & Alopaeus, V. 2017, Solubility of carbon monoxide in bio-oil compounds, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 105, S. 296-311.
- Radosz, M. 1986, Vapor-Liquid Equilibrium for 2-Propanol and Carbon Dioxide, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 31:1, S. 43-45.
- Rana, B. S. 2013, Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures, *Biomass and Bioenergy*, vol. 56, S. 43-52.
- Riazi, M.R. 2005, *Characterization and properties of petroleum fractions*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Rostami, A. 2017, Modeling of CO₂ solubility in crude oil during carbon dioxide enhanced oil recovery using gene expression programming, *Fuel*, vol. 210, S. 768-782.
- Sandler, S.I. 2006, *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*, 4th ed., John Wiley, Hoboken, N.J.
- Schneider, G.M. 1977, Carbon Dioxide – International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Bd. 3. Von S. Angus, B. Armstrong und K. M. de Rerrck. Pergamon Press Ltd., Oxford–New York 1976. 1. Aufl., XXVII, 385 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb., DM 172,50, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 49:7, S. 594-594.
- Sebastian, H.M. 1980, Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of Carbon Dioxide + N-Decane and Carbon Dioxide + N-Hexadecane, *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 25:2, S. 138-140.
- Simon, R. 1965, Generalized Correlations for Predicting Solubility, Swelling and Viscosity Behavior of CO₂ -Crude Oil Systems, *Journal of Petroleum Technology*, vol. 17:1, S. 102-106.

- Smith, F. 2007, Avoid Common Pitfalls When Using Henry's Law, Chemical Engineering Progress, vol. 103:9, S. 33-39.
- Srivatsan, S. 1995, Solubilities of carbon monoxide in heavy normal paraffins at temperatures from 311 to 423 K and pressures to 10. 2 MPa, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 40:1.
- Suehiro, Y., Nakajima, M., Yamada, K. & Uematsu, M. 1996, Critical parameters of $\{x\text{CO}_2+(1-x)\text{CHF}_3\}$ for $x= (1.0000, 0.7496, 0.5013, \text{ and } 0.2522)$, Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 28:10, S. 1153-1164.
- Tanaka, H. 1993, Solubility of carbon-dioxide in pentadecane, hexadecane, and pentadecane plus hexadecane, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 38:3, S. 386-388.
- Thomas, A., Matthäus, B. & Fiebig, H. 2000, Fats and Fatty Oils in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Vogelpohl, C. 2013, High-pressure gas solubility in multicomponent solvent systems for hydroformylation. Part I: Carbon monoxide solubility, Journal of Supercritical Fluids, vol. 81, S. 23-32.
- Walas, S.M. 1985, Phase equilibria in chemical engineering, Butterworths, Boston, MA.
- Wauquier, J. 1995, Petroleum Refining, Volume 1 - Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets, Editions Technip.
- Yu, J. 2006, Experimental determination and calculation of thermodynamic properties of CO_2 + octane to high temperatures and high pressures, Fluid Phase Equilibria, vol. 246:1, S. 6-14.

Riskienarviointi

Riski	Vaara, vaaratekijä	Vaikutus, kohde	Ehkäisevät toimenpiteet
Syttyvät nesteet: Hiilimonoksidi Kaasuöljy	Syttyminen	Tulipalo/räjähdyk/vamma	-Vuototestaus
Korkea paine	Äkillinen, tahaton paineen vapautus	Altistus kemikaaleille/vahinko/vamma	-Vuototestaus -Avoimien päiden sulkeminen -Henkilökohtaiset suojavarusteet (suojalasit, laboratoriotakki ja hengityssuojain tarvittaessa)
	Ylipaine	Laitteen rikkoutuminen	-Oikeat painerajoitukset pumpuissa painesäätimien käyttö
Vaaralliset kemikaalit: Hiilimonoksidi Kaasuöljy	Höyryn/kaasun hengittäminen Ihokontakti nesteiden kanssa	Altistus kemikaaleille Vahinko/vamma	-Kemikaalien käsittely käyttöturvallisuustiedotteiden mukaisesti -Kemikaalien käsittely vetokaapissa - Henkilökohtaiset suojavarusteet (asianmukaiset käsinet, suojalasit, laboratoriotakki ja hengityssuojain sekä kaasun detektointilaitteen käyttäminen tarvittaessa)
Korkea lämpötila	Syttyminen	Tulipalo/räjähdyk/vahinko	-Vuotojen testaus
	Palovamma	Vamma	-Linjojen lämpöeristys

Vaaratilanteen sattuessa

1. Kemikaaleille altistuminen
→Toiminta käyttöturvallisuustiedotteen mukaisesti
2. Paineeseen vaikuttavia osia vaihdettu
→Vuototestaus
3. Toiminta ylipaineessa tai -lämpötilassa
→Kiireetön laitteen jäähdytys ja vuototestaus

Painemittarin kalibrointi

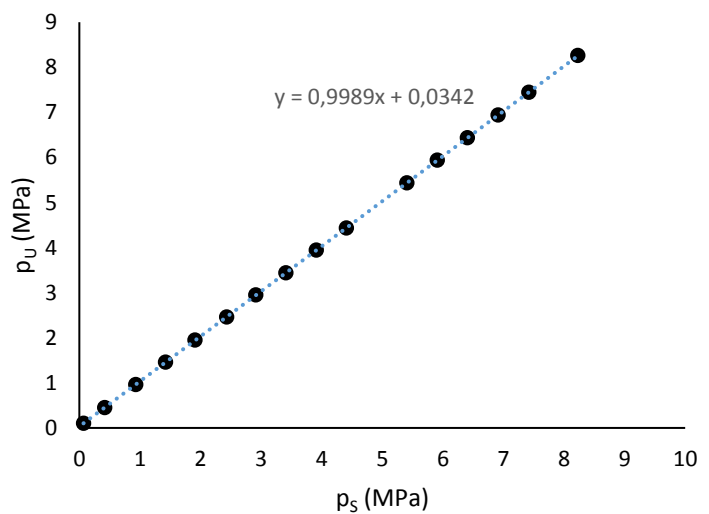
Laitteiston tasapainokennon painemittarin kalibrointi suoritettiin ulkoisella painemittarilla (Beamex, MC2). Kalibrointi suoritettiin muuttamalla laitteiston painetta vastaanottavan pumpun avulla ja havainnoimalla sekä tasapainokennon painemittarin antama arvo, että ulkoisen painemittarin antama arvo. Tulokset on esitetty taulukossa 1, jossa P_U viittaa ulkoisen ja P_S sisäisen painemittarin antamaan paineen arvoon yksikössä MPa.

Kuvassa 1 ulkoisen mittarin antama paine on esitetty sisäisen mittarin osoittaman paineen funktiona. Tuloksena saadaan suoran yhtälö, jonka avulla pystytään laskemaan tasapainokennon painemittarin näyttämästä arvosta todellinen arvo.

$$P_u = 0,9989P_s + 0,0342 \quad (1)$$

Taulukko 1. Mitatut paineet.

p_U (MPa)	p_S (MPa)
0,103	0,068
0,451	0,420
0,962	0,930
1,455	1,420
1,945	1,910
2,459	2,430
2,945	2,910
3,440	3,410
3,940	3,910
4,436	4,410
5,436	5,408
5,936	5,910
6,435	6,406
6,936	6,910
7,441	7,420
8,260	8,230



Kuva 1. Ulkoisen mittarin paine sisäisen mittarin paineen funktiona.

Massavirtasäätimen kalibrointi

Massavirtasäädin (mvs) on tehdaskalibroitu vedylle normaaliolosuhteissa (0,00°C ja 0,101325 MPa). Säädin kalibroitiin hiilimonoksidille mittaamalla hiilimonoksidin todellinen virtausnopeus V_t . Todellinen virtausnopeus muunnettiin virtausnopeudeksi normaaliolosuhteissa V_n , jota verrattiin massavirtasäätimen näyttämään normaalivirtaukseen V_{mvs} .

Kalibrointi suoritettiin syöttämällä säätimen kautta hiilimonoksidia Isco pumppuun noin 30 minuutin ajan ja havaitsemalla sinä aikana pumppuun kertynyt hiilimonoksidin tilavuus. Kalibrointi suoritettiin lämpötilassa 24 °C ja paineessa 5,0 MPa. Ainemäärä (n) saadaan laskettua kompressibiliteetillä (z) täydennetystä ideaalikaasulaista (kaava 1).

$$PV = nRTz \quad (1)$$

Ainemäärä (n) on olosuhteista riippumaton, jolloin ainemäärä normaaliolosuhteissa n_n vastaa ainemäärää todellisissa olosuhteissa n_t (kaava 2).

$$n_t = n_n \quad (2)$$

Yhdistämällä kaavat 1 ja 2 saadaan hiilimonoksidin mitattu virtausnopeus normaaliolosuhteissa (kaava 3).

$$n_t = n_n \rightarrow \frac{P_n V_n}{T_n z_n} = \frac{P_t V_t}{T_t z_t} \rightarrow V_n = \frac{P_t T_n z_n}{P_n T_t z_t} V_t \quad (3)$$

Taulukossa 1 on esitetty normaali- ja kalibrointiolosuhteet ja kompressibiliteetit.

Taulukko 1. Normaali- ja kalibrointiolosuhteet

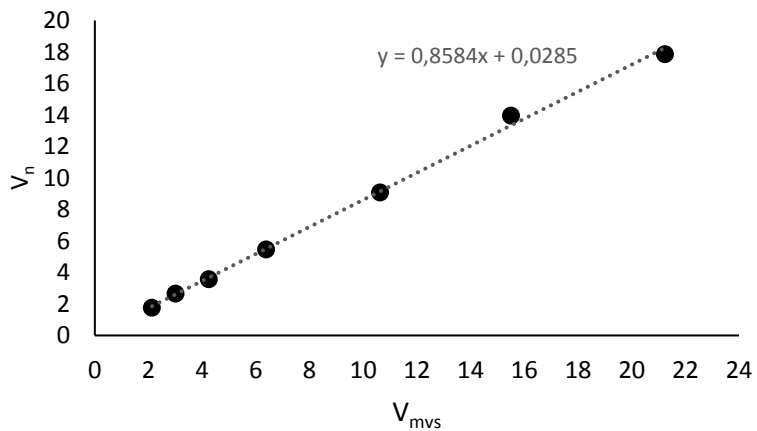
	Normaaliolosuhteet	Kalibrointiolosuhteet
Paine (MPa)	0,101325	5,0
Lämpötila (K)	273,15	296,55
Kompressibiliteetti	0,99902	0,99335
(Goodwin 1985, s. 871,901)		

Taulukossa 2 on tilavuusvirtauksen todellinen mitattu arvo V_t , laskettu arvo normaaliolosuhteissa V_n ja massavirtasäätimen näyttämä arvo V_{mvs} .

Taulukko 2. Massavirtasäätimen virtausnopeudet.

V_t (ml/min)	V_n (ml _n /min)	V_{mvs} (ml _n /min)
0,391	17,868	21,237
0,305	13,949	15,500
0,199	9,087	10,620
0,120	5,469	6,374
0,078	3,566	4,246
0,058	2,656	3,000
0,039	1,770	2,127

Kuvassa 1 on hiilimonoksidin laskettu virtausnopeus normaaliolosuhteissa massavirtasäätimen näyttämän normaalivirtausnopeuden funktiona.



Kuva 1. Laskettu virtausnopeus säätimen näyttämän arvon funktiona.

Kuvasta saadaan suoran yhtälö (kaava 4). Suoran yhtälöä käyttämällä saadaan massavirtasäätimen näyttämästä arvosta laskettua kalibroitu virtausnopeus normaaliolosuhteissa.

$$V_n = 0,8584V_{mvs} + 0,0285 \quad (4)$$

Kalibroinnissa ilmeni pieniä haasteita. Alkuperäinen tarkoitus oli suorittaa kalibrointi kahdessa eri paineessa (2,5 ja 5,0 MPa). Kalibrointi matalammassa paineessa antoi lineaarisen tuloksen, mutta ero säätimen näyttämän arvon ja lasketun arvon välillä oli suuri.

Pumpussa tai linjastossa ei havaittu vuotoja. On mahdollista, että Isco pumpun kyky mitata kaasun tilavuutta pienessä paineessa on heikko ja siksi kalibrointi korkeammassa paineessa (5,0 MPa) onnistui. Havaittiin myös, että Isco pumpun kyky säädellä ja ylläpitää painetta on parempi sen ollessa hieman täydempi.

Massavirtasäätimen todettiin kuitenkin toimivan luotettavasti ajojen aikana. Säätimen toiminnan varmistamiseksi tehty mittaus hiilimonoksidin liukoisuudesta heksaaniin (luku 6.4.2) oli linjassa kirjallisuuden kanssa. Mittaukset eivät myöskään osoittaneet minkäänlaista häiriötä massavirtasäätimen käytössä. Kuplapisteen havainnoinnissa ei ollut ongelmia ja hiilimonoksidin virtaus reagoi massavirtasäätimellä tehtyihin virtausnopeuden muutoksiin oli kyseessä sitten matalampi paine tai matalampi virtausnopeus.

Hiilidioksidimittauksien tulokset

Tasapainokkenno				Näyte				Hiilidioksidi (M(CO ₂) = 44,0095)				
T _{Kemno} (°C)	P _{Kemno} (MPa)	Näyte	T _{Näyte} (°C)	P _{Näyte} (MPa)	V _{Näyte} (ml/min)	P _{Näyte} (g/ml)	V _{1f} (ml/min)	V _{2f} (ml/min)	T _{CO₂} (°C)	P _{CO₂} (MPa)	p _{CO₂} (g/ml)	
Δ = ±0,75%	Δ = ±0,3%		Δ = ±0,75%		Δ = ±0,3%		Δ = ±0,03%	Δ = ±0,03%	Δ = ±0,75%	Δ = ±0,5%		
39,7	1,41	1	23,0	1,55	1,900	0,7872	0,082	0,084	15,6	8,56	0,8707	
39,7	1,91	1	23,0	2,01	0,920	0,7875	0,060	0,061	15,6	8,56	0,8707	
39,7	2,23	1	22,9	2,51	0,890	0,7879	0,080	0,081	15,6	8,56	0,8707	
161,6	1,41	1	24,2	1,52	0,985	0,7871	0,018	0,019	15,7	9,39	0,8793	
161,6	1,79	1	24,3	2,00	0,979	0,7875	0,025	0,026	15,7	9,39	0,8793	
161,6	2,38	1	24,4	2,49	0,972	0,7879	0,032	0,033	15,8	9,39	0,8786	
252,4	2,00	1	24,6	2,07	0,980	0,7876	0,005	0,006	15,8	9,49	0,8797	
252,4	2,40	1	24,5	2,48	0,980	0,7879	0,009	0,010	15,8	9,49	0,8797	
252,4	2,90	1	24,5	2,98	0,980	0,7883	0,015	0,016	15,8	9,49	0,8797	
39,8	1,40	2	23,6	1,63	0,968	0,8242	0,034	0,035	15,7	9,48	0,8803	
39,7	1,90	2	23,6	2,10	0,955	0,8245	0,045	0,046	15,7	9,48	0,8803	
39,7	2,39	2	23,6	2,57	0,942	0,8248	0,056	0,057	15,7	9,47	0,8802	
161,6	1,40	2	24,4	1,56	0,985	0,8241	0,015	0,016	15,7	9,49	0,8804	
161,5	1,83	2	44,9	1,92	0,979	0,8106	0,020	0,021	15,7	9,23	0,8776	
161,6	2,40	2	24,3	2,55	0,967	0,8248	0,029	0,030	15,7	9,48	0,8803	
252,5	2,39	2	24,7	2,49	0,977	0,8247	0,015	0,016	15,7	9,37	0,8791	
252,4	2,90	2	24,6	2,99	0,972	0,8251	0,020	0,021	15,7	9,36	0,8790	
252,4	3,39	2	24,5	3,48	0,967	0,8254	0,028	0,029	15,7	9,35	0,8789	
69,5	1,35	3	44,9	1,87	0,982	0,8832	0,019	0,020	15,8	9,37	0,8784	
69,5	1,84	3	44,9	2,32	0,974	0,8834	0,022	0,023	15,7	9,37	0,8791	
161,5	1,33	3	44,8	1,48	0,988	0,8829	0,010	0,011	15,7	9,49	0,8804	
161,6	1,83	3	44,9	1,98	0,983	0,8832	0,013	0,014	15,7	9,5	0,8805	
161,6	2,33	3	45,0	2,48	0,979	0,8835	0,019	0,020	15,7	9,49	0,8804	
252,4	2,33	3	45,0	2,43	0,979	0,8835	0,015	0,016	15,8	9,5	0,8798	
252,4	2,82	3	45,0	2,93	0,974	0,8838	0,017	0,018	15,9	9,5	0,8791	
252,4	3,32	3	45,0	3,43	0,970	0,8841	0,020	0,021	15,9	9,5	0,8791	

Hiilimonoksidimittauksien tulokset

Tasapainokkenno		Näyte	Näyte				Hiilimonoksidi	
T _{Kenno} (°C) Δ = ±0,75%	P _{Kenno} (MPa) Δ = ±0,3%		T _{Näyte} (°C) Δ = ±0,75%	P _{Näyte} (MPa) Δ = ±0,5%	V _{Näyte} (ml/min) Δ = ±0,3%	P _{Näyte} (g/ml)	V _{1f} (ml _n /min) Δ = ±0,03%	V _{2f} (ml _n /min) Δ = ±0,03%
23,7	3,09	1	22,8	3,23	1,000	0,7884	5,3023	5,4662
23,8	3,59	1	22,6	3,73	1,000	0,7888	6,3714	6,7405
140,6	2,58	1	22,7	2,76	1,000	0,7880	5,5743	5,9440
140,6	3,08	1	22,6	3,31	1,000	0,7885	6,9068	7,2780
140,5	3,58	1	22,4	3,72	1,000	0,7888	8,2275	8,4922
252,0	2,58	1	23,4	2,64	1,000	0,7880	5,3035	5,6746
251,9	3,09	1	23,4	3,16	1,000	0,7883	6,6407	6,9100
251,4	3,58	1	23,2	3,65	1,000	0,7887	8,7580	9,0217
24,6	2,56	2	24,3	2,92	1,000	0,8250	3,2034	3,4586
24,5	3,06	2	24,3	3,43	1,000	0,8254	3,4592	3,7276
24,5	3,57	2	24,3	3,92	1,000	0,8257	4,5250	4,7866
140,8	2,56	2	24,4	2,69	1,000	0,8249	4,5730	4,6886
140,7	3,07	2	24,3	3,19	1,000	0,8252	5,3231	5,5917
140,7	3,56	2	24,2	3,70	1,000	0,8255	6,3981	6,6607
252,0	2,57	2	25,0	2,64	1,000	0,8248	4,7877	5,0566
251,9	3,06	2	24,9	3,14	1,000	0,8252	6,1306	6,3959
251,7	3,56	2	24,9	3,64	1,000	0,8255	6,9244	7,1891
69,5	2,51	3	45,0	3,49	1,000	0,8842	2,3403	2,6615
69,4	3,02	3	45,0	3,91	1,000	0,8844	2,9236	3,1895
69,4	3,50	3	44,9	4,40	1,000	0,8847	3,4428	3,7097
140,8	2,52	3	45,0	2,75	1,000	0,8837	2,6659	2,9305
140,7	3,01	3	45,1	3,24	1,000	0,8840	3,4481	3,6588
140,7	3,51	3	45,0	3,74	1,000	0,8843	3,7163	3,9818
252,1	2,51	3	45,2	2,64	1,000	0,8836	3,7184	3,9801
252,1	3,01	3	45,2	3,13	1,000	0,8839	4,4096	4,6789
252,1	3,50	3	45,2	3,63	1,000	0,8842	5,1537	5,3156

Vesimittauksien tulokset

Tasapainokenno		Näyte				Hililidoksid			Vesi						
$T_{\text{kenno}} (^{\circ}\text{C})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$P_{\text{kenno}} (\text{MPa})$ $\Delta = \pm 0,3\%$	Näyte	$T_{\text{näyte}} (^{\circ}\text{C})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$P_{\text{näyte}} (\text{MPa})$ $\Delta = \pm 0,3\%$	$V_{\text{näyte}} (\text{ml/min})$ $\Delta = \pm 0,3\%$	$\rho_{\text{näyte}} (\text{g/ml})$ $\Delta = \pm 0,03\%$	$V_{\text{f}} (\text{ml/min})$ $\Delta = \pm 0,03\%$	$V_{\text{z}} (\text{ml/min})$ $\Delta = \pm 0,03\%$	$T_{\text{coz}} (^{\circ}\text{C})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$P_{\text{coz}} (\text{MPa})$ $\Delta = \pm 0,5\%$	$\rho_{\text{coz}} (\text{g/ml})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$T_{\text{hzo}} (^{\circ}\text{C})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$P_{\text{hzo}} (\text{MPa})$ $\Delta = \pm 0,5\%$	$V_{\text{hzo}} (\text{ml/min})$ $\Delta = \pm 0,3\%$	$\rho_{\text{hzo}} (\text{g/ml})$ $\Delta = \pm 0,3\%$
Tasapainokenno		Näyte				Hilimonoksidi			Vesi						
$T_{\text{kenno}} (^{\circ}\text{C})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$P_{\text{kenno}} (\text{MPa})$ $\Delta = \pm 0,3\%$	Näyte	$T_{\text{näyte}} (^{\circ}\text{C})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$P_{\text{näyte}} (\text{MPa})$ $\Delta = \pm 0,5\%$	$V_{\text{näyte}} (\text{ml/min})$ $\Delta = \pm 0,3\%$	$\rho_{\text{näyte}} (\text{g/ml})$ $\Delta = \pm 0,03\%$	$V_{\text{f}} (\text{ml}_v/\text{min})$ $\Delta = \pm 0,03\%$	$V_{\text{z}} (\text{ml}_v/\text{min})$ $\Delta = \pm 0,03\%$	$T_{\text{hzo}} (^{\circ}\text{C})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$P_{\text{hzo}} (\text{MPa})$ $\Delta = \pm 0,5\%$	$V_{\text{hzo}} (\text{ml/min})$ $\Delta = \pm 0,3\%$	$\rho_{\text{hzo}} (\text{g/ml})$ $\Delta = \pm 0,75\%$	$P_{\text{hzo}} (\text{MPa})$ $\Delta = \pm 0,5\%$	$V_{\text{hzo}} (\text{ml/min})$ $\Delta = \pm 0,3\%$	$\rho_{\text{hzo}} (\text{g/ml})$ $\Delta = \pm 0,75\%$
39,7	1,35	2	45,0	1,59	1,0000	0,8415	0,031	0,032	15,7	9,20	0,8773	24,4	1,56	0,001	0,9979
39,7	1,84	2	44,9	2,08	1,0000	0,8415	0,043	0,044	15,7	9,20	0,8773	24,4	2,03	0,001	0,9981
39,7	2,34	2	45,0	2,58	1,0000	0,8415	0,057	0,058	15,7	9,20	0,8773	24,4	2,47	0,001	0,9983
161,4	1,34	2	44,9	1,44	1,0000	0,8415	0,011	0,012	15,7	9,12	0,8764	25,5	1,45	0,001	0,9975
161,5	1,84	2	44,9	1,93	1,0000	0,8415	0,015	0,016	15,8	9,12	0,8757	25,5	1,94	0,001	0,9977
161,5	2,33	2	44,9	2,43	1,0000	0,8415	0,022	0,023	15,7	9,12	0,8764	25,5	2,31	0,001	0,9979
140,8	2,56	2	24,3	2,69	1,000	0,7877	3,9796	4,2456	23,95	2,83	0,001	23,95	2,54	0,001	0,9984
140,7	3,06	2	24,1	3,19	1,000	0,7881	4,7773	5,0294	23,95	3,38	0,001	23,95	3,06	0,001	0,9987
140,7	3,56	2	23,8	3,99	1,000	0,7886	4,5061	4,7303	23,95	3,85	0,001	23,95	3,53	0,001	0,9989
24,5	2,56	2	23,8	3,01	1,000	0,7880	3,4436	3,7087	23,95	2,83	0,001	23,95	2,56	0,001	0,9985
24,6	3,06	2	23,9	3,50	1,000	0,7883	4,2440	4,5071	23,95	3,38	0,001	23,95	3,06	0,001	0,9988
24,6	3,56	2	23,8	3,99	1,000	0,7886	4,5061	4,7303	23,95	3,85	0,001	23,95	3,56	0,001	0,9990

Hiilidioksidin liukoisuustulokset

	Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO ₂) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)
Näyte 1	39,7	1,44	1,64	1,50	1,098
		1,95	1,20	0,72	1,652
		2,26	1,59	0,70	2,271
	161,6	1,44	0,37	0,78	0,477
		1,82	0,51	0,77	0,661
		2,41	0,65	0,77	0,847
	252,4	2,03	0,11	0,77	0,142
		2,43	0,19	0,77	0,246
		2,93	0,31	0,77	0,401
Näyte 2	39,7	1,43	0,69	0,80	0,865
		1,93	0,91	0,79	1,156
		2,43	1,13	0,78	1,454
	161,6	1,43	0,31	0,81	0,382
		1,86	0,41	0,79	0,515
		2,43	0,59	0,80	0,740
	252,4	2,42	0,31	0,81	0,384
		2,93	0,41	0,80	0,511
		3,42	0,57	0,80	0,713
Näyte 3	69,5	1,38	0,39	0,87	0,449
		1,87	0,45	0,86	0,522
	161,6	1,36	0,21	0,87	0,241
		1,87	0,27	0,87	0,311
	252,4	2,36	0,39	0,86	0,451
		2,36	0,31	0,86	0,358
		2,86	0,35	0,86	0,406
		3,35	0,41	0,86	0,478

Näyte 2 + Vesi

Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO ₂) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)	n(H ₂ O) (mmol)
39,7	1,38	0,63	0,80	0,78	0,055
	1,88	0,87	0,80	1,08	0,055
	2,37	1,15	0,80	1,43	0,055
161,5	1,37	0,23	0,80	0,29	0,055
	1,87	0,31	0,80	0,39	0,055
	2,36	0,45	0,80	0,56	0,055

Hiihimonoksidin liukoisuustulokset

	Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)
Näyte 1	23,7	3,12	0,21	0,79	0,263
		3,62	0,25	0,79	0,320
		<hr/>			
	140,6	2,61	0,22	0,79	0,281
		3,11	0,27	0,79	0,346
		3,61	0,32	0,79	0,408
	252,0	2,61	0,21	0,79	0,268
		3,12	0,26	0,79	0,331
		3,61	0,34	0,79	0,433
Näyte 2	24,6	2,60	0,13	0,83	0,156
		3,09	0,14	0,83	0,168
		3,60	0,18	0,83	0,217
	140,8	2,60	0,18	0,82	0,217
		3,10	0,21	0,83	0,255
		3,59	0,25	0,83	0,304
	252,0	2,60	0,19	0,82	0,230
		3,09	0,24	0,83	0,292
		3,59	0,27	0,83	0,329
Näyte 3	69,5	2,54	0,10	0,88	0,110
		3,05	0,12	0,88	0,134
		3,53	0,14	0,88	0,156
	140,8	2,55	0,11	0,88	0,123
		3,04	0,14	0,88	0,155
		3,54	0,15	0,88	0,168
	252,1	2,55	0,15	0,88	0,168
		3,04	0,18	0,88	0,198
		3,54	0,20	0,88	0,228

Näyte 2 + vesi

Lämpötila (°C)	Paine (MPa)	n(CO) (mmol)	m(näyte) (g)	Liukoisuus (mol kg ⁻¹)	n(H ₂ O) (mmol)
24,5	2,60	0,14	0,79	0,18	0,055
	3,09	0,17	0,79	0,21	0,055
	3,59	0,18	0,79	0,23	0,055
140,8	2,60	0,16	0,79	0,20	0,055
	3,10	0,19	0,79	0,24	0,055
	3,59	0,22	0,79	0,28	0,055