

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
OPINNÄYTETYÖ
Paperiteknikka, International Pulp and Paper Technology

Opinnäytetyö (luottamuksellinen)

Janne Klaavuniemi

KATALYYTIN MÄÄRÄN JA AKTIIVISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN
LCF-REAKTORISSA

Työn ohjaaja:
Työn tilaaja:
Tampere 12/2009

DI Esa Väliäho
Neste Oil Oyj, DI Joni Kunnas

Janne Klaavuniemi	Defining the volume and the activity of a catalyst in the LCF-reactor.
Final thesis	42 pages
Thesis supervisor	MSc. Esa Väliäho
Commissioning company	Neste Oil Oyj, development manager MSc. Joni Kunnas
Keywords	LCF, hydrocracking, hydrogenation, residua, catalyst balance

ABSTRACT

The primary function of the LCF-reactor in the petroleum refining process is to remove impurities from the heavy oil, and lower the average molecular weight of the feed. Target is to convert heavy oil to a high quality diesel by reacting it in the presence of a catalyst and hydrogen. During the process metals are absorbed to the surface of the catalyst causing deactivation. Therefore, the activity and the volume of the catalyst are maintained by adding fresh catalyst and removal of spent catalyst with continuous transfer system.

The aim of the experimental part of the thesis was to investigate the potential to monitor the activity and the volume of the catalyst in the LCF-reactor with current installation. Objective was to achieve more efficient control of the continuous catalyst transfer system.

The measurements were done by several on-line density indicators during a different stage of the catalyst transfer sequence. Metals such as vanadium, iron and nickel enhance the CBD (Compacted Bulk Density) of the catalyst.

Conclusion from the experimental part illustrates that the on-line density results have a correlation with the laboratory bulk density and vanadium content result. However, it is difficult to use single on-line density measurement in practise due the high variation of the results.

It might be possible to achieve higher accuracy by adding together more parameters. The measurements executed in the thesis do not analyze the effectiveness of other variables. For example transfer vessel temperature, fluid velocity or pressure are not included in the examination.

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
OPINNÄYTETYÖ

Paperiteknikka, International Pulp and Paper Technology

Janne Klaavuniemi

Opinnäytetyö

Työn ohjaaja

Työn teettäjä

Hakusanat

Katalyytin määrän ja aktiivisuuden
määrittäminen LCF-reaktorissa

42 sivua

DI Esa Väliaho

Neste Oil Oyj, kehityspäällikkö DI Joni
Kunnas

LCF, vetykrakkaus, hydraus, katalyyttitase,
pohjaöljy

TIIVISTELMÄ

LCF-reaktoreiden päätehtävä on pilkkoa ja hydrata pohjaöljyn sisältämiä pitkäketjuisia hiilivetymolekyylejä ja poistaa epäpuhtauksia katalyytin ja vedyn avulla. Tavoite on prosessoida pohjaöljy korkealaatuiseksi rikittömäksi dieseliksi. Reaktorissa katalyytin pinnalle asettuvat metallit tukkivat katalyytin aktiivisen pinnan, aiheuttaen sen aktiivisuuden heikkenemisen. Katalyytin riittävä aktiivisuus ja määrä ylläpidetään tuotantoa keskeyttämättä katalyytinsiirtojärjestelmän avulla.

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää edellytyksiä seurata tarkemmin katalyytin määrää ja aktiivisuutta LCF-reaktoreissa nykyisellä laitteistolla. Tarkoituksena oli kontrolloida tehokkaammin katalyytinsiirtosekvenssien ajankohdat ja siirrettävä tuorekatalyytti määrä. Näin voidaan vakauttaa tuotanto-olosuhteita ja optimoida tuorekatalyytin käyttöä.

Kirjallisuusosassa on esitelty lyhyesti Neste Oil Oyj Porvoon jalostamon tuotantolinja neljä. Sen lisäksi käsitellään teoriassa pohjaöljyn koostumusta, kuplitetun leijupetireaktorin toimintaa ja katalyytin merkitystä vetykrakkauksessa.

Kokeellisessa osassa mitattiin katalyyttiöljyseoksen tiheyttä usealla eri tiheysmittarilla eri katalyytinsiirtosekvenssin vaiheissa. Metallit kuten vanadiini, rauta ja nikkeli nostavat katalyytin tilavuuspainoa CBD (Compacted Bulk Density). Tuloksista havaittiin, että korkeapainesiirtosäiliöiden pohjan tiheysmittaustulokset korreloivat laboratoriossa mitattujen käytetyn katalyytin tilavuuspainojen sekä vanadiinipitoisuustulosten kanssa. Yksittäisiä tiheysmittaustuloksia on kuitenkin vaikea käytännössä hyödyntää tulosten suuren vaihtelun takia.

Mittausten tarkkuutta voidaan mahdollisesti parantaa ottamalla huomioon useampia muuttujia. Tässä työssä ei ole analysoitu esimerkiksi korkeapainesiirtosäiliön muita olosuhteita kuten lämpötilaa, virtausnopeutta tai painetta.

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
OPINNÄYTETYÖ
Paperiteknikka, International Pulp and Paper Technology

ESIPUHE

Tämä opinnäytetyö tehtiin Neste Oil Oyj Porvoon jalostamon tuotantolinja neljälle vuonna 2009.

Haluan kiittää työn valvojana toiminutta Joni Kunnasta Neste Oil Oyj:ltä sekä ohjaaja Esa Välihoa Tampereen ammattikorkeakoulusta saamastani rohkaisusta ja kannustuksesta työn aikana. Lisäksi haluaisin kiittää Juuso Innasta, Elina Harlinia sekä tuotantolinja neljän vuoroa neljä saamastani tuesta.

Tampere 1.12.2009

Janne Klaavuniemi

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	6
1.1 Porvoon jalostamon pohjaöljy-yksikkö	6
1.1.1 Pohjaöljysyötön esilämmitys	6
1.1.2 LCF-reaktoriosa	7
1.1.3 MHC-jälkikäsittelyosa	7
1.1.4 Kiertokaasun puhdistus ja komprimointi LCF-reaktoripaineeseen	8
1.1.5 Matalapaine-amiiniabsorberi (LP-amiiniabsorberi) ja kaasujen talteenotto	8
1.1.6 Atmosfäärinen tislaukosa (ATM).....	8
1.1.7 Tyhjötislaukosa (VAC).....	9
1.1.8 Vetylaitos kaksi (VY2)	9
2 POHJAÖLJY	10
2.1 Pohjaöljyn koostumus	10
2.1.1 Pohjaöljyn metallit	11
2.2 SARA-analyysi	11
3 KUPLITETTU LEIJUPETIREAKTORI	13
3.1 Kuplitetun leijupetireaktorin edut kiinteäpetireaktoriin verrattuna.....	13
3.2 LCF-reaktori.....	14
4 VETYKRAKKAUSKATALYTTI	16
4.1 Katalyytin merkitys pohjaöljyn vetykrakkauksessa.....	17
4.2 Katalyytin deaktivoituminen	17
5 TUOREKATALYTTIN VARASTOINTI.....	18
5.1 Katalyytin päiväsailiö FA-74004	19
5.2 Katalyytin varastosiilot FA-74005A, -74005B ja -74005C	19
5.3 Katalyytin korkeapainesiirtosailiöt FA-74001A ja -74001B	20
6 KATALYTTIN SIIRTOJÄRJESTELMÄ.....	21
6.1 Katalyytinsiirtosekvenssin valintaan vaikuttavat tekijät.....	22
6.2 Katalyytin lisäys ja poisto reaktoreista DC-71001, -71002 ja -71003	23
6.2.1 Korkeapainesiirtosailiön täyttö tuorekatalyytillä	24
6.2.2 Korkeapainesiirtosailiöiden lämmitys ja paineistus.....	24
6.2.3 Katalyytin poisto reaktorista DC-71003	25
6.2.4 Tuorekatalyytin siirto reaktoriin DC-71003	25
6.2.5 Katalyytin poisto reaktorista DC-71002	26
6.2.6 Reaktorista DC-71003 poistetun katalyytin siirto reaktoriin DC-71002 ...	26
6.2.7 Katalyytin poisto reaktorista DC-71001	26
6.2.8 Reaktorista DC-71002 poistetun katalyytin siirto reaktoriin DC-71001 ...	26
6.2.9 Reaktorista DC-71001 poistetun katalyytin pesu, paineen alennus ja jähdytys	27
6.2.10 Käytetyn katalyytin siirto varastosiiloon korkeapainesiirtosailiöstä	27

6.3 Katalyytinsiirtojärjestelmän ongelmat ja haasteet	27
7 TUOREKATALYTTITASE VARASTOSIILOSSA	28
7.1 Siirtosäiliön täyttö tuorekatalyytillä ja siirto varastosiiloon	28
7.2 Tuorekatalyytin siirto varastosiilosta korkeapainesiirtosäiliöön.....	29
7.3 Esimerkki tuorekatalyyttitaseen määrittämisestä varastosiilossa.....	29
7.4 Tuorekatalyyttitaselaskennan ongelmat	30
8 NÄYTTEENOTTO JA ANALYSOINTI	31
8.1 Näytteiden analysointi.....	32
8.1.1 Metallipitoisuuksien määrittäminen katalyytistä	32
8.1.2 Katalyytin tilavuuspaino (irtotiheys)	32
8.1.3 Katalyytin keskipituus punnitsemalla	33
9 KOKEELLINEN OSA.....	34
9.1 Tavoite.....	34
9.2 Kokeellisen osan suoritus.....	34
9.2.1 Katalyytinsiirtolinjan tiheysmittaus	35
9.2.2 Korkeapainesiirtosäiliöiden pohjan tiheysmittaukset.....	35
9.2.3 Korkeapainesiirtosäiliön täyttö tuorekatalyytillä	35
10 KOKEELLISEN OSAN ENSIMMÄINEN VAIHE.....	36
11 KOKEELLISEN OSAN TOINEN VAIHE	37
12 KOKEELLISEN OSAN KOLMAS VAIHE	38
13 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	38
13.1 Jatkotoimenpide-ehdotukset.....	39
LÄHDELUETTELO	41

1 JOHDANTO

1.1 Porvoon jalostamon pohjaöljy-yksikkö

Neste Oil Oyj Porvoon jalostamolla vuonna 2007 käynnistynyt pohjaöljy-yksikkö on yksi alueen uusimmista yksiköistä, ja sen päätuote on korkealaatuinen rikitön diesel. Yksikön pääsyöttönä käytetään raakaöljyn tyhjötislauksen pohjatuotetta, joka saadaan tuotantolinjalla kaksi sijaitsevasta tyhjötislauksesta (TT2). Porvoon jalostamon käyttämä venäläinen raakaöljy (REB) on laadultaan keskiraskasta ja runsasrikkistä raakaöljyä. Yksikön konversioasteen maksimoimiseksi ja sedimentin muodostumisen kontrolloimiseksi LCF-reaktoriosaan (Lummus Cities Fining) syötetään myös korkea aromaattista FCC-leijupetikrakkauksesta (Fluid Catalytic Cracking) saatavaa pohjaöljyä. /14; 16/

Pohjaöljy-yksikköä pyritään operoimaan siten, että raskaasta pohjaöljystä saataisiin mahdollisimman paljon kevyitä, korkeamman hintaluokan jakeita. Yksikön prosessoimia tuotteita ovat muun muassa kevyet kaasu-, bensiini-, petroli-, diesel-, raskas kaasuöljy- ja pohjatuotteet. /14/

Pohjaöljy-yksikkö koostuu useasta eri osasta, joilla jokaisella on oma tärkeä tehtävänsä laadukkaan tuotteen prosessoimiseksi. Kappaleissa 1.1.1-1.1.8 on esitelty lyhyesti pohjaöljy-yksikköön kuuluvat osat ja niiden toimintakuvaus.

1.1.1 Pohjaöljysyötön esilämmitys

Pohjaöljy-yksikköön tuleva tyhjötislauksen pohjaöljy esilämmitetään ennen syöttösäiliöön FA-71001 johtamista tyhjötislauksen kiertopalautuksilla sekä tyhjökolonnin DA-73001 pohjatuotteella. Tavoitelämpötila pohjaöljylle säiliössä FA-71001 on noin 240-270 °C. Syöttösäiliöstä pohjaöljy pumpataan esilämmittimen EA-71002 ja uunin BA-71001 kautta LCF-reaktoriosaan. Ennen reaktoria DC-71001 esilämmitetyn pohjaöljyn sekaan ajetaan vielä kuumaa vetypitoista kiertokaasua. /14/

1.1.2 LCF-reaktoriosa

LCF-reaktoriosa koostuu kolmesta reaktorista DC-71001, -71002 ja -71003, jotka ovat sarjassa. Reaktoreiden päätehtävä on pilkkoa ja hydrata pitkäketjuisia hiilivetyä molekyylejä sekä poistaa katalyytin ja vedyn avulla rikkiä, typpeä ja metalleja. Tarkemmin LCF-reaktorista, sen sisältämästä katalyytista ja prosessiolosuhteista on kerrottu kappaleissa kolme ja neljä. /14/

Reaktoreiden DC-71002 ja -71003 välissä on välistripperi DA-71003, jossa kuumalla kiertokaasulla pyritään poistamaan kevyet komponentit viimeisen vaiheen eli DC-71003 syötöstä. Välistripperin avulla saavutetaan pienempi syötön määrä kolmanteen reaktoriin, parafiinien erotus ja vedyn osapaineen nosto. /14/

1.1.3 MHC-jälkikäsittelyosa

Kaksivaiheiseen MHC (Integrated Mild Hydrocracking) -jälkikäsittelyosaan kuuluvat kaksi reaktoria DC-71004 ja -71005, joiden avulla lisätään arvokkaiden jakeiden saantoa ja parannetaan tuotteiden loppuominaisuuksia. Ensimmäisen vaiheen reaktorissa DC-71004 tapahtuu pääasiassa hydrausreaktioita, kuten rikin- ja typenpoisto sekä kaksoissidosten tyydyttyminen. Reaktorissa tapahtuu myös jonkin verran hiilivetyjen pilkkoontumista. /14/

Jälkikäsittelyn toisen vaiheen reaktori DC-71005 on suunniteltu käsittelemään vain hyvälaatuista raskasta kaasuöljyä, josta epäpuhtaudet on poistettu mahdollisimman tehokkaasti. Reaktorissa pilkkotaan ja hydrataan bensiini- ja dieseljakeita raskaasta kaasuöljystä. /14/

MHC-reaktoriosasta saatava tuote tislataan MHC-tuotetislausosassa, joka koostuu kolmesta stripperistä DA-75001, -75003 ja -75004, sekä jakotislauskolonnista DA-75002. Tuotetislausosan tuotteita ovat muun muassa stabiloimaton ja stabiloitu bensiini, petroli, kaasuöljy ja raskas kaasuöljy. /14/

1.1.4 Kiertokaasun puhdistus ja komprimointi LCF-reaktoripaineeseen

Korkeapaineosasta tuleva kiertokaasun puhdistus rikkivedystä suoritetaan korkeapaine-amiiniabsorberissa (HP-amiiniabsorberi) DA-71001. Siinä kiertokaasun puhdistavana aineena toimii puhdas amiini sekä vesi, jolla poistetaan amiinijäänteet puhdistetusta ylimenokaasusta. Ylimenokaasusta (H_2 75-90 mol-%) suurin osa johdetaan MHC:n kiertokaasukompressorille GB-71002, jonka painepuolelta kiertokaasu johdetaan MHC-reaktoreille. /14/

Loput ylimenokaasusta johdetaan kalvoerotin periaatteella toimivalle membraanille, jonka tehtävä on edelleen nostaa kiertokaasun vetypuhtautta. Membraanin jälkeinen tuotekaasu johdetaan kompressorin GB-71001 kolmannen vaiheen imuun, jossa kaasuseos (H_2 90-99 mol-%) komprimoidaan LCF-reaktiopaineeseen. /14/

1.1.5 Matalapaine-amiiniabsorberi (LP-amiiniabsorberi) ja kaasujen talteenotto

Matalapaineosassa erottimien FA-71015 ja -71018 ylimenokaasut puhdistetaan LP-amiiniabsorberissa DA-71002. LP-amiiniabsorberi toimii samalla periaatteella kuin HP-amiiniabsorberi. Sen ylimenosta saatava ylimenokaasu johdetaan tuorevetykompressorin GB-71001 ensimmäisen vaiheen imuun. Pohjaöljy-yksikön kolmannen amiiniabsorberin DA-71005 tehtävä on puhdistaa erottimilta ja kolonnien ylimenokaasuista saatavat kaasut sekä johtaa ne polttokaasuverkkoon. /14/

1.1.6 Atmosfäärinen tislusosa (ATM)

Atmosfäärisen tislaukolonnin DA-72001 tehtävä on tislata LCF-erottimilta johdettava kolonnin syöttö-öljy välituotteiksi, jotka jatkokäsitellään MHC:llä. Tislaukolonnin pohjaöljy (ATM ÖP) johdetaan edelleen tyhjötislauksen syötöksi. Kolonnista saatava kaasuöljyä (ATM KA) käytetään MHC:n syötön lisäksi LCF-reaktoreiden katalyytinsiirtoöljynä, joka palautetaan sieltä takaisin kolonnin syöttöön. /14/

1.1.7 Tyhjötislausosa (VAC)

Atmosfäärisen tislauskolonnin pohjaöljy johdetaan prosessiuunin BA-73001 kautta tyhjötislauskolonnin DA-73001 syötöksi. Tyhjökolonnista saatavat tuotteet ovat ylimenoöljy (LCF ÖYT), kevyt kevytyhjökaasuöljy (KAKTK), raskas kevytyhjökaasuöljy (KAKTR), raskas tyhjökaasuöljy (KART), leikkausöljy (LCF ÖLT) ja pohjaöljy (LCF ÖPT). /14/

Ylimenoöljy johdetaan normaalisti takaisin atmosfäärisen kolonnin ylimenosäiliöön. Kevyt- ja raskas kevytkaasuöljy yhdistetään (LCF KAKT) ja johdetaan MHC:n syöttösäiliöön. Raskas tyhjökaasuöljy johdetaan varastosäiliöihin, ja sitä voidaan osittain myös käyttää FCC:llä prosessisyöttönä. Leikkausöljy ajetaan pääosin raskaanpohjaöljyn varastosäiliöihin (POR) sekä FCC:lle viskositeetin säätöön. Pohjaöljy johdetaan myös raskaanpohjaöljyn (ERP ja R-POR) varastosäiliöihin. /14/

1.1.8 Vetylaitos kaksi (VY2)

Pohjaöljy-yksikön reaktoreiden käyttämä vety tuotetaan myös vuonna 2007 käynnistyneessä vetylaitoksessa. Vetylaitos kahden vetyä johdetaan lisäksi muille alueella toimiville yksiköille. Vetylaitoksen pääraaka-aineena käytetään Venäjältä saatavaa maakaasua, jonka sekaan syötetään pohjaöljy-yksiköstä tuleva membraanin rejektikaasu. Maakaasusyötön häiriötilanteessa vetylaitoksen varasyöttönä käytetään nestemäistä propaania, joka pumpataan säiliöalueelta höyrystimen kautta vetyuunille. /14/

Vetylaitoksella tuotetaan lisäksi tulistettua noin 4 000 kPa:n HS-höyryä, jota käytetään vetylaitoksella ja pohjaöljy-yksikössä turbiinien syöttöhöyryinä. Turbiinien käytöllä vähennetään energian kulutusta seisottamalla varalla olevia sähkömoottoripumppuja. HS-höyryä johdetaan myös paineenalennuksen kautta muihin höyryverkkoihin, jotka operoidaan pienemmässä paineessa ja lämpötilassa. /14/

2 POHJAÖLJY

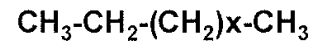
2.1 Pohjaöljyn koostumus

Raakaöljy on monimutkainen yhdistelmä hiilivetyjä sisältäen jopa 10 000-100 000 erilaista molekyyliä. Vetykrakkauksen syöttönä käytettävän pohjaöljyn koostumus ja ominaisuudet vaihtelevat myös hyvin paljon keskenään eri raakaöljysyöttöjen mukaan. Kuitenkin yhtenevä tekijä kaikille pohjaöljyille on, että ne sisältävät runsaasti pitkäketjuisia ja raskaita hiilivety-yhdisteitä. Kuvassa 1 on esitelty yleisesti pohjaöljyn sisältämiä molekyylyityyppejä. /4/

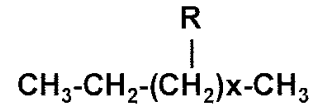
Ymmärtääksemme paremmin pohjaöljyn kemialla ja sen sisältämiä hiilivety-yhdisteitä on kehitetty erilaisia malleja, joiden avulla on mahdollista tehdä yksinkertaisia luokituksia pohjaöljyn sisältämistä erilaisista komponenteista. Käytettävät mallit jakavat hiilivetykomponentit eri ryhmiin perustuen esimerkiksi niiden tislautuvuuteen, liukoisuuteen tai absorptioon. Kappaleessa 2.2 on esitelty yleisesti käytössä oleva SARA-analyysi, joka tehdään Porvoon jalostamon laboratoriossa, pohjaöljy-yksikön raskasöljyille. /4/

Parafiinit:

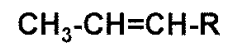
n-Parafiinit



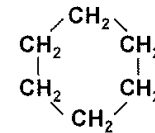
iso Parafiinit



olefiinit

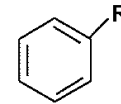


Nafteenit:

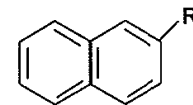


Aromaatit:

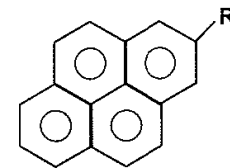
mono-aromaatit



di-aromaatit



polyaromaatit



Kuva 1 Pohjaöljyssä yleisesti löytyviä molekyylyypppejä /14/

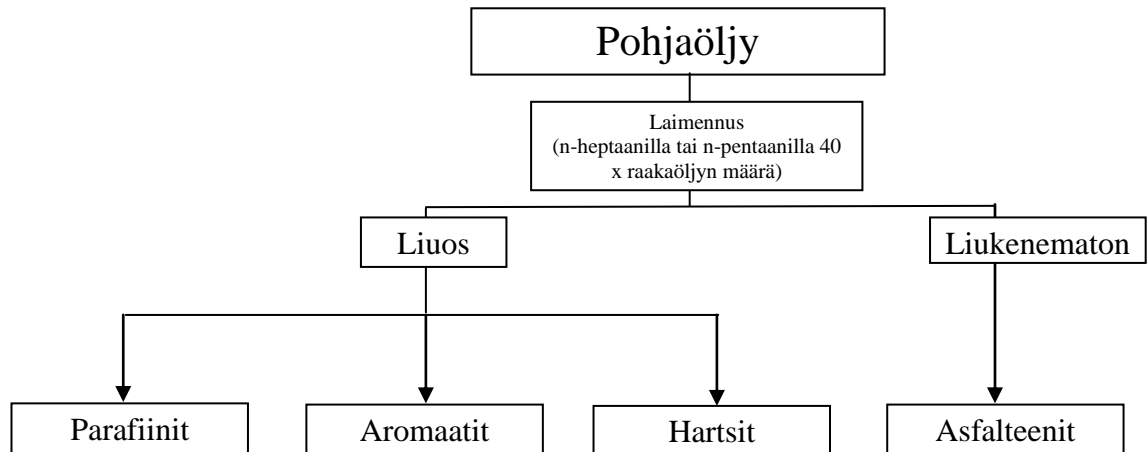
2.1.1 Pohjaöljyn metallit

Raakaöljy sisältää runsaasti eri metalleja kuten: natrium (Na), kalsium (Ca), magnesium (Mg), rauta (Fe), kupari (Cu), vanadium (V) ja nikkeli (Ni). Osa edellä mainituista metalleista esiintyy veteen liukenevana epäorgaanisena suolana. Esimerkki epäorgaanisesta suolasta on natriumkloridi (NaCl). Metalleista rauta, vanadium ja nikkeli esiintyvät raakaöljyssä organometallisina yhdisteinä. Pohjaöljyssä organometallisten yhdisteiden konsentraatio on korkeampi kuin raakaöljyssä. /1/

2.2 SARA-analyysi

Yksi käytetyimmistä öljynluokitusmenetelmistä öljynjalostusalalla on pohjaöljylle standardoitu SARA (parafiini, aromaatti, hartsi ja asfalteeni) -analyysi. Kyseistä

analyysiä käytetään erityisesti jaettaessa raskaan öljyn sisältämät hiilivedyt eri luokkiin niiden liukoisuuden perusteella. /4/



Kuva 2 SARA-analyysi pohjaöljystä jakaa sen neljään eri luokkaan /9/

SARA-analyysin ensimmäisessä vaiheessa pohjaöljynäytettä liuotetaan n-heptaanilla tai n-pentaanilla (Kuva 2). Standardin mukaan liottimen, eli n-heptaanin tai n-pentaanin määrä on 40-kertainen öljynäytteen määrään verrattuna. Öljystä liukenematonta fraktiota kutsutaan asfalteeniksi. Ne ovat monimutkaisia poolisia rakenteita ja sisältävät runsaasti metalleja, kuten vanadiinia ja nikkeliä. /2; 9/

Öljynäytteen laimennuksen jälkeen, jäljelle jäävä liuos voidaan eritellä kolmeen eri luokkaan: parafiinit, aromaatit ja hartsit. Esimerkkinä SARA-analyysistä, Porvoon pohjaöljy-yksikön syöttö sisältää 5-10 % parafiineja, 55-65 % aromaatteja, 15-25 % hartseja ja 10-15 % asfalteeneja. /18/

3 KUPLITETTU LEIJUPETIREAKTORI

Kuplitettuja leijupetireaktoreita käytetään maailmalla pohjaöljyn vetykrakkauksessa. Reaktori on suunniteltu käsittelemään raskasta syöttöä, joka sisältää paljon metalleja ja asfalteeneja. Kuplitettuja leijupetireaktoreita on olemassa kolme eri sovellusta kaupallisessa käytössä. Ne ovat H-Oil-, LCF- ja T-Star (H-Oil:n laajennus) -reaktorit. Kuplitetut leijupetireaktorit on kehitelty murtamaan osan niistä ongelmista, jotka esiintyvät kiinteäpetireaktoreissa. /2; 7/

3.1 Kuplitetun leijupetireaktorin edut kiinteäpetireaktoriin verrattuna

Kuplitetussa leijupetireaktorissa neste nousee ylöspäin läpi katalyyttipedin nopeudella, joka pitää katalyyttipartikkelit jatkuvassa liikkeessä. Riittävä nesteen tilavuusvirtaus katalyytin tilavuutta kohden (LHSV) saadaan aikaan kierrätyspumpulla. /7; 14/

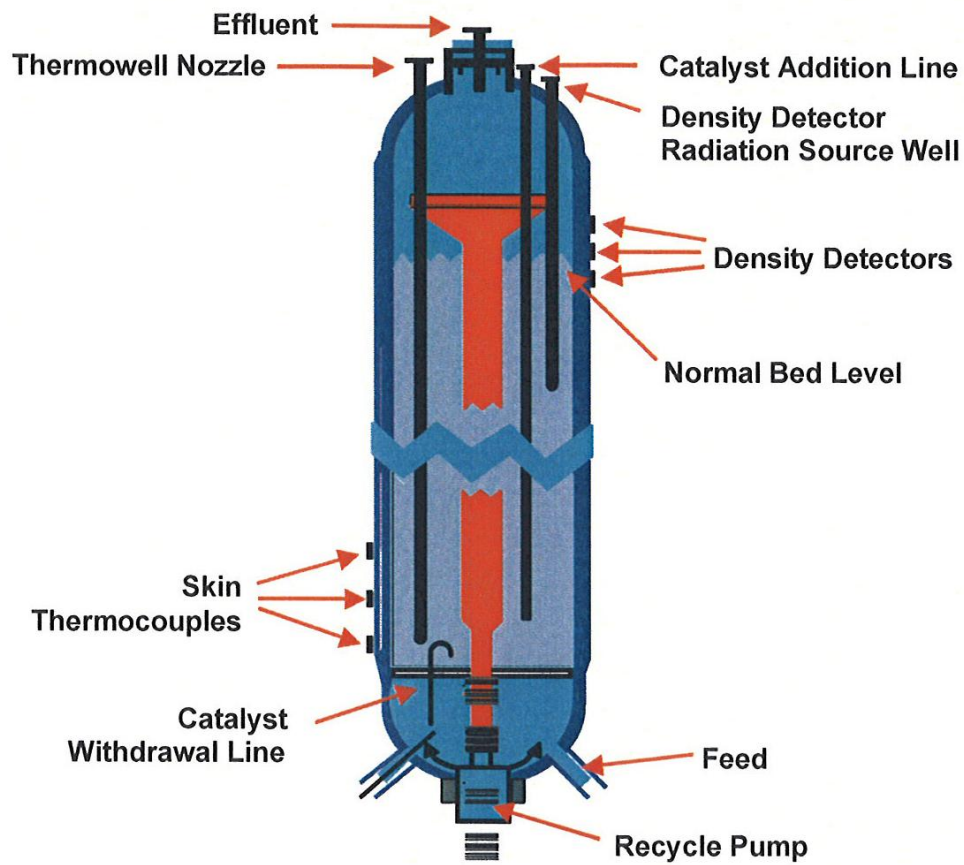
Kuplitettu leijupetireaktori tarjoaa selviä etuja kiinteäpetireaktoriin verrattuna. Korkea nesteen kierrätysaste mahdollistaa lämpötilan tasaisen operoinnin ilman jäähdytystä. Vahvasti eksoterminen reaktio pysyy näin paremmin hallinnassa. Katalyytin ollessa jatkuvasti liikkeellä se ei ole niin altis painehäviölle, joka voi johtua esimerkiksi sedimentin kertymisestä. Katalyyttiä voidaan lisätä ja poistaa jatkuvatoimisesti tai ajoittaisesti. Tämä mahdollistaa paremman konversion ja laadun verrattuna kiinteäpetireaktoriin, jossa katalyytti ikääntyy tietyn ajan kuluessa. /6; 7/

Tässä työssä keskitytään LCF-kuplitettu leijupetireaktori sovellukseen, joka on myös käytössä Porvoon jalostamolla pohjaöljy-yksikössä. Todettakoon kuitenkin, että H-Oil ja T-Star ovat hyvin samantyyppisiä reaktoreita, ajettavuuden ja reaktorisuunnittelun kannalta. Suurin ero näillä kahdella on kierrätyspumpun sijainnissa. LCF-reaktorissa kierrätyspumppu on asennettu kiinteästi reaktorin pohjaan (Kuva 3), kun se H-Oil:ssa on sijoitettu ulkopuolelle (Kuva 4). /2/

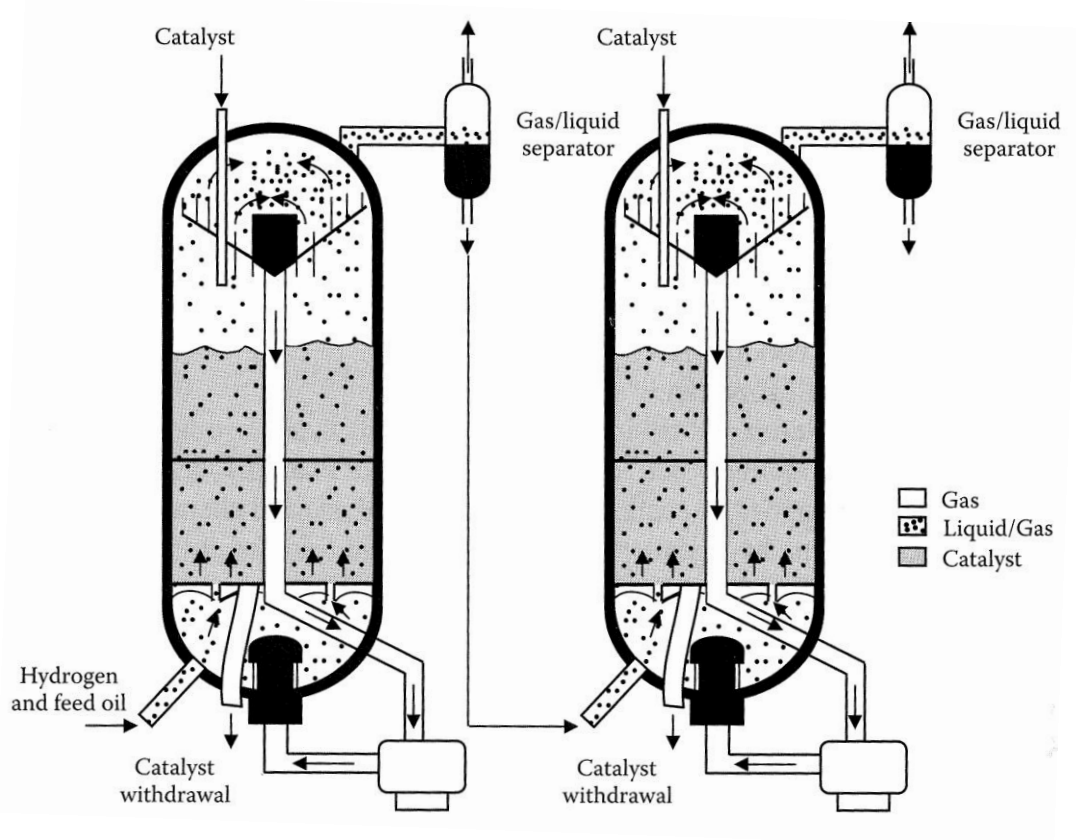
3.2 LCF-reaktori

Reaktorin syöttö (pohjaöljy ja kiertokaasu) johdetaan reaktorin alaosassa olevan jakotukin kautta. Jakotukin tehtävänä on jakaa syöttö tasaisesti poikkileikkauspinta-alalle. Tämän jälkeen syöttö nousee reaktorissa ylöspäin jakolevyille. Jakolevyn tarkoituksena on varmistaa reaktorissa nousevan syötön tasainen virtaus läpi katalyyttipedin. Pohjaöljy ja siihen liuennut vety reagoivat päästessään kosketuksiin katalyytin kanssa. Reaktorissa tapahtuvat pääreaktiot ovat vetykrakkaus, hydraus, typenpoisto, rikinpoisto ja metallien poisto. Suurin osa reaktiotuotteesta johdetaan reaktorin yläosasta kierrätyspumppulle, joka on sijoitettu kiinteästi reaktorin pohjalle. Kierrätyspumppu leijuttaa katalyyttiä ja pitää sen jatkuvasti liikkeellä. Katalyyttipedin pintaa mitataan radioaktiivisilla säteilylähteillä. Tiheysmittaustulosten perusteella tiedetään, minkä kahden mittauspisteen välissä katalyyttipeti on. Reaktorissa katalyytin pinnalle kerrostuu pohjaöljystä peräisin olevia metalleja, jotka heikentävät katalyytin aktiivisuutta. Tämän johdosta katalyyttiä lisätään ja poistetaan jatkuvatoimisesti erillisten linjojen kautta. /6; 7; 14/

Reaktoreiden prosessiolosuhteisiin vaikuttavat monet eri tekijät, mutta yleisesti voidaan todeta, että halutut reaktiot vaativat 385-450 °C lämpötilaa, vedyn osapainetta 7 500-15 000 kPa sekä virtausnopeutta 0,1-0,8 1/h (LHSV). /6; 14/



Kuva 3 LCF-kuplitettu leijupetireaktori kiinteällä kierrätyspumpulla /14/



Kuva 4 H-Oil-kuplitetussa leijupetireaktorissa kierrätyspumppu on sijoitettu reaktorin ulkopuolelle /2/

4 VETYKRAKKAUSKATALYETTI

Vetykäsittelykatalyytit ovat maailmanlaajuisesti suurta liiketoimintaa, ja niiden vuosittainen myynti (2006) oli noin 800 miljoonaa dollaria (USD). Vetykrakkauskatalyytit muodostavat osan tästä määrästä. Kaupalliset vetykrakkauskatalyytit ovat metallikatalyyttejä. Palladium (Pd), nikkelimolybdeeni (NiMo) ja nikkeliwolframi (NiW) toimivat katalyytteinä hydraus- sekä vedynpoistoreaktioissa. Vetykrakkaus katalyytit ovat yleensä pallonmuotoisia tai sylinterimäisiä. /3/

4.1 Katalyytin merkitys pohjaöljyn vetykrakkauksessa

Katalyytin tärkeänä tehtävänä reaktorissa on poistaa pohjaöljysyötön sisältämää rikkiä ja typpeä hydraamalla, sekä sitoa itseensä metalleja. Katalyytti tehostaa myös pilkkoutuneiden hiilivetyjen hydrausprosessia estäen niiden polymerisoitumisen. /6; 7; 8/

Porvooon jalostamon pohjaöljy-yksikön LCF-reaktorissa katalyyttinä on sulfidoitu molybdeeninikkeli, jonka kantoaineena on alumiinioksidi (Al_2O_3). Katalyytti koostuu pienikokoisista ekstrudoituista sylinterimäisistä pelleteistä (halkaisija noin 1 mm ja pituus noin 3-5 mm). /2; 21/

Pohjaöljyn vetykrakkauksenkatalyytin ominaisuuksista yksi tärkeimmistä on sopiva huokoskoko. Tämä mahdollista korkean metallien sitomiskyvyn ja pidentää katalyytin käyttöikä. Yleensä tätä ominaisuutta pidetään tärkeämpänä kuin katalyytin kemiallista koostumusta. /2; 6/

4.2 Katalyytin deaktivoituminen

Katalyytin deaktivoitumisnopeuteen vaikuttavat monet tekijät (Taulukko 1). Tärkeimpänä tekijänä pidetään pohjaöljyn laatua. Erityisesti pohjaöljysyötön sisältämät erilaiset metallit, kuten nikkeli ja vanadiini vaikuttavat deaktivoitumisnopeuteen. Reaktorissa metallit asettuvat katalyytin pinnalle aiheuttaen sen aktiivisuuden heikkenemistä. /2; 3/

Sedimenttiä muodostuu LCF-reaktoreissa lämpö- ja vetykrakkauksen yhteydessä. Sedimentin muodostumisen kemialliset reaktiot eivät ole täysin tiedossa, mutta oletettavasti ne syntyvät hiili-hiili-sidosten katkeamisen johdosta syntyvistä vapaista radikaaleista. Vapaat radikaalit reagoivat keskenään muodostaen molekyyllipainoltaan raskaita radikaaleja. Ketjureaktion edetessä muodostuu liukenemattomia sedimenttiyhdisteitä. /6; 14/

Sedimentin muodostumisen estämiseksi on LCF-reaktorissa ylläpidettävä tarpeeksi korkea vedyn osapaine ja sopiva lämpötila. Reaktorin lämpötilan noustessa myös sedimentin muodostuminen lisääntyy. Optimiolosuhteiden vallitessa vapaat radikaalit reagoivat vedyn kanssa muodostaen stabiileja hiilivety-yhdisteitä. /6/

Taulukko 1 *Tekijät, jotka heikentävät katalyytin aktiivisuutta /3/*

Katalyytin deaktivoitumisnopeuteen vaikuttavat tekijät		
Tekijä	Vaikutukset deaktivoitumisnopeuteen	Tarkennus
Korkeampi vedyn osapaine	-	
Korkeampi kiertokaasun osuus	-	Nostaa vedyn osapainetta
Korkeampi täydennuskaasun puhtaus	-	Nostaa vedyn osapainetta
Kiertokaasun tehokkaampi puhdistus	-	Nostaa vedyn osapainetta
Korkeampi tuoresyötön määrä	+	
Korkeampi konversio	+	Lämpötilan noustessa konversio nousee ja koksautuminen lisääntyy
Korkeampi syötön epäpuhtaus	+	Vaikutukset riippuvat syötön laadusta
Prosessi ongelmat	+	Laiteviat, jotka aiheuttavat äkillisiä paine ja virtausmuutoksia

5 TUOREKATALYYTIN VARASTOINTI

Katalyytin varastointialueen tehtävänä on toimia LCF-reaktoreiden katalyytin puskurivarastona sekä siirtää katalyytti jalostamolle tulevista konteista prosessiin. Katalyytin siirtoaineena putkistoissa ja säiliöiden välillä toimii öljy. Varastointialueella (matalapaine) käytetään kylmää dieselöljyä ja korkeapainealueella kuumaa öljyä. Varastointialueen keskeisimmät laitteet ja putkistot /12; 14/:

- Päiväsäiliö FA-74004
- Päiväsäiliön ylivuotosäiliö FA-74007
- Jäähdytysöljyn ilmajäähdytin EC-74001
- Jäähdytysöljysäiliö FA-74003 ja jäähdytysöljypumput GA-74002 ja -74002S
- Dieselöljyn siirtolinjat

- Katalyytinsiirtolinja päiväsäiliöstä varastosiiloihin FA-74005A, -74005B ja -74005C, sekä korkeapainesiirtosäiliöihin FA-74001A ja -74001B
- Katalyytinsiirtolinja varastosiiloista korkeapainesiirtosäiliöihin
- Varastosiilot FA-74005A, -74005B ja -74005C
- Korkeapainesiirtosäiliöt FA-74001A ja -74001B

5.1 Katalyytin päiväsäiliö FA-74004

Tuorekatalyytti tuodaan jalostamolle rekka-autolla konttikuljetuksena. Tuorekatalyyttikontit tyhjennetään manuaalisesti katalyytin päiväsäiliöön FA-74004. Päiväsäiliöön on asennettu kaksi tiheysmittaria (pohjaan ja yläosaan), joiden avulla seurataan katalyyttikerroksen pintaa säiliön täytön ja tyhjennyksen aikana. /15; 20/

Päiväsäiliöstä katalyyttiöljyseoksen siirto tapahtuu normaalissa ajotilanteessa, siirtoöljyä käyttäen tuorekatalyytin varastosiiloon FA-74005A. Siirron aikana seurataan siirtosäiliön alemman tiheysmittarin AI74482 lähettämää tiheysmittauslukemaa. Lukeman laskiessa öljyntiheyden voidaan todeta siirtosäiliön tyhjentyminen katalyytistä, ja katalyytinsiirtolinjojen huuhtelun jälkeen siirto lopetetaan. /15/

5.2 Katalyytin varastosiilot FA-74005A, -74005B ja -74005C

Katalyytin varastosiilot (3 kappaletta) toimivat tuorekatalyytin puskurivarastona LCF-reaktoreille ja käytetyn katalyytin säilytysvarastona ennen sen toimittamista maailmalle. /12; 14/

Varastosiilot ovat kooltaan ja linjastoiltaan identtiset ja niistä jokainen voi toimia tuorekatalyytin sekä käytetyn katalyytin varastosiilona. Normaalissa ajotilanteessa varastosiilot on suunniteltu käytettäväksi siten, että varastosiilo FA-74005A toimii tuorekatalyytin puskurivarastona, ja FA-74005B ja -74005C toimivat käytetyn katalyytin varastona. /15; 22/

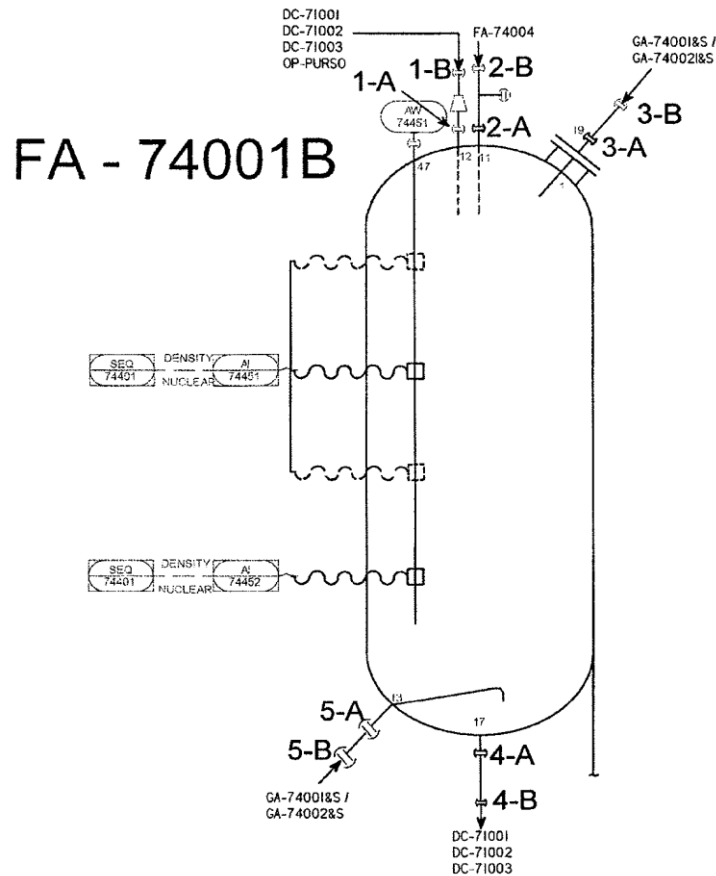
5.3 Katalyytin korkeapainesiirtosäiliöt FA-74001A ja -74001B

Korkeapainesiirtosäiliöt on suunniteltu nimensä mukaisesti toimimaan korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Niiden paine ja lämpötila vaihtelevat normaalista ilmanpaineesta yli LCF-reaktoreiden paineen (jopa 20 000 kPa). Säiliöiden operointipaine riippuu katalyytinsiirtosekvenssin vaiheesta. /12; 15/

Korkeapainesiirtosäiliöllä on keskeinen asema prosessissa katalyytinsiirtosekvenssin aikana. Niiden tehtäviin kuuluu muun muassa tuorekatalyytin annostelu, lämmitys, siirtokatalyytin välivarastointi, käytetyn katalyytin pesu ja jäähdytys. Lisäksi niissä paineistetaan katalyyttiöljyseos reaktoreiden paineeseen. Lämmityksen aikana poistuu katalyyttiin mahdollisesti sitoutunut vesi. /12; 22/

Korkeapainesiirtosäiliöt ovat keskenään identtisiä ja ne on varustettu kahdella tiheysmittarilla, joista alempi on sijoitettu aina lähelle pohjaa ja ylempi voidaan sijoittaa kolmelle eri korkeudelle. Tiheysmittarien avulla on mahdollista seurata katalyyttikerroksen pintaa katalyytinsiirtosekvenssin aikana. /12; 15/

Ylemmän tiheysmittarin sijoitus riippuu siitä, kuinka paljon katalyyttiä halutaan siirtää korkeapainesiirtosäiliön kautta reaktoreihin ja ottaa sieltä ulos. Kuvassa neljä nähdään korkeapainesiirtosäiliölle FA-74001B tulevat virtaukset sekä tiheysmittarien mahdolliset sijoituspaikat. /22/



Kuva 4 Korkeapainesiirtosäiliön FA-74001B periaatekuva (ei mittakaavassa)

Katalyytin ajo korkeapainesäiliöön lopetetaan normaalisti ylemmän tiheysmittarin lähettämän mittausarvon perusteella. Yleensä ylempi tiheysmittari on sijoitettu keskimmäisenä olevalle sijoituspaikalle. Haluttaessa siirtää enemmän yhdellä siirtokerralla, kuten esimerkiksi tuotantolaitoksen alas- ja ylösajossa, vaihdetaan tiheysmittarin sijainti ylimpään mahdolliseen kohtaan. /15; 23/

6 KATALYYTIN SIIRTOJÄRJESTELMÄ

Katalyytin siirtojärjestelmän tarkoituksena on ylläpitää tuotantoa keskeyttämättä LCF-reaktoreiden DC-71001, -71002 ja -71003 sisältämän katalyytin haluttua aktiivisuutta ja määrää. Katalyytin siirto suoritetaan automaattisesti sekvenssiohjelmien avulla. Automaattiset sekvenssiohjelmat käsittävät tuorekatalyytin siirron varastointialueella

sekä siirrot reaktoreihin ja reaktoreista. Katalyytin siirtojärjestelmä käsittää edellä mainitun katalyytin varastointialueen lisäksi seuraavat laitteet ja putkistot /12/:

- LCF-reaktorit DC-71001, -71002 ja -71003
- Katalyytinsiirtolinjat reaktoreihin/reaktoreista
- Siirtoöljysäiliö FA-74002 ja korkeapainesiirtoöljypumput GA-74001 ja -74001S
- Hylkyöljysäiliö FA-74006 ja hylkyöljypumput GA-74003 ja -74003S
- Kylmä ja kuuma siirtoöljylinja

6.1 Katalyytinsiirtosekvenssin valintaan vaikuttavat tekijät

LCF-yksikössä on useita eri mahdollisuuksia valita toteutettava katalyytinsiirtosekvenssi ja sen ajankohta. Halutun sekvenssin valintaan vaikuttavat monet tekijät, kuten reaktorin toiminnasta kertovat mittaukset ja reaktoreista otettavat katalyyttinäytteet. Keskeisimmät mittaukset ovat reaktoreiden kierrätyspumppujen kierrosnopeudet sekä reaktoreiden eksotermi. On kuitenkin todettava, että edellä mainittujen prosessimittauksiin vaikuttaa myös olennaisesti reaktoreiden öljy- sekä kaasusyötön määrä ja laatu. /22/

Yksi reaktorin kierrätyspumppun päätehtävistä on leijuttaa katalyyttipetiä reaktorissa. Säätämällä kierrätyspumppun kierrosnopeutta voidaan katalyyttipedin pintaa nostaa tai laskea halutulle tasolle. Kierroksia nostettaessa katalyyttipedin pinta nousee ja kierroksia vähennettäessä se laskee. /14/

Kierrosnopeuden perusteella on myös mahdollista arvioida reaktorissa olevan katalyytin määrää. Katalyytin lisääntyessä reaktorissa, ei kierrätyspumppun tarvitse tehdä niin paljon töitä pitääkseen katalyyttipedin halutussa korkeudessa, jolloin sen kierrokset putoavat. Katalyytin määrän vähentyessä on pumpun toiminta päinvastainen. /14/

Reaktoreiden eksotermi kuvaa reaktorissa tapahtuvien eksotermisten reaktioiden määrää. LCF-reaktorin eksotermi saadaan öljyn syöttölämpötilan ja reaktorin keskilämpötilan välisestä erotuksesta. Reaktorin eksotermi kertoo myös reaktorissa

olevan katalyytin aktiivisuudesta. Aktiivisuuden noustessa kasvaa myös eksotermisten reaktioiden määrä reaktorissa. /14/

Reaktoreista saatavat katalyytinäytteet toimitetaan laboratorioon, jossa ne analysoidaan. Analyysien avulla saadaan tietoa katalyytin aktiivisuudesta muun muassa metallipitoisuuden perusteella. Metallien kerääntyessä katalyytin pinnalle sen aktiivisuus heikkenee. Lisäksi katalyytin keskipituus kertoo sen viipymäajasta reaktorissa. /2; 21; 23/

6.2 Katalyytin lisäys ja poisto reaktoreista DC-71001, -71002 ja -71003

Tuorekatalyytin siirto reaktoreihin ja käytetyn katalyytin poisto on normaalioloissa suunniteltu siten, että siirto tehdään noin kerran vuorokaudessa kaskadisekvenssinä. Seuraavassa on esitelty lyhyesti katalyytinsiirtovaiheiden järjestys, kun kaikkiin kolmeen reaktoriin tehdään katalyytin lisäys ja poisto /15/:

1. Tuorekatalyytin siirto varastosäiliöstä tai varastosiilosta korkeapainesiirtosäiliöön A tai B
2. Tuorekatalyytin lämmitys ja paineistus LCF-reaktoreiden paineeseen
3. Katalyytin poisto reaktorista DC-71003 korkeapainesiirtosäiliöön A tai B
4. Tuorekatalyytin siirto korkeapainesiirtosäiliöstä A tai B reaktoriin DC-71003
5. Katalyytin poisto reaktorista DC-71002 korkeapainesiirtosäiliöön A tai B
6. Siirretään reaktorista DC-71003 poistettu katalyytti korkeapainesiirtosäiliöstä A tai B reaktoriin DC-71002
7. Katalyytin poisto reaktorista DC-71001 korkeapainesiirtosäiliöön A tai B
8. Siirretään reaktorista DC-71002 poistettu katalyytti korkeapainesiirtosäiliöstä A tai B reaktoriin DC-71001
9. Reaktorista DC-71001 poistettu katalyytti pestään, korkeapainesiirtosäiliön paine pudotetaan ja jäähdytetään katalyytti
10. Käytetty katalyytti siirretään varastosiiloon

On tärkeä muistaa, että edellä kuvattu katalyytinsiirtosekvenssi on vain yksi monista sekvenssivaihtoehdoista LCF-yksikössä. Katalyytin lisäys ja poisto voidaan esimerkiksi tehdä vain yhteen tai kahteen valittuun reaktoriin. On myös mahdollista tehdä pelkästään katalyytin lisäys reaktoriin ilman poistoa tai päinvastoin. /12; 15/

6.2.1 Korkeapainesiirtosäiliön täyttö tuorekatalyytillä

Tuorekatalyytin siirto varastosiilosta korkeapainesiirtosäiliöön tehdään kylmäsiirtoöljyn eli dieselin avulla. Käytettävä siirtoöljy syötetään katalyytinvarastointialueelle jäähdytysöljyn tasaussäiliön FA-74003 kautta. Sieltä se johdetaan jäähdytysöljypumpun GA-74002 ja -74002S imupuolelle, jonka tehtävä on pumpata siirtoöljyä katalyytinvarastointialueella. /15/

Ennen tuorekatalyytin siirtämistä varastosiilosta, täytetään siirtolinjat ja korkeapainesiirtosäiliöt siirtoöljyllä. Tämän jälkeen aukeaa valitun tuorekatalyytisiilon pohjan XCV-venttiili. Varastosiilon kyljestä sen alaosaan ajetaan myös siirtoöljyä, joka painaa tuorekatalyyttiä kohti korkeapainesiirtosäiliötä. /15/

Korkeapainesiirtosäiliön täyttymistä katalyytillä tarkkaillaan sen sisältämällä kahdella tiheysmittarilla. Siirtoa jatketaan niin kauan, kunnes ylemmän tiheysmittarin lukema osoittaa asetetun tiheysarvon. Tämän jälkeen sulkeutuu tuorekatalyytisiilon pohjan XCV-venttiili estäen korkeapainesiirtosäiliön liiallisen täyttymisen. Lopuksi katalyytinvarastointialueen ja korkeapainesiirtosäiliöiden välistä siirtolinjaa huuhdellaan. /15/

6.2.2 Korkeapainesiirtosäiliöiden lämmitys ja paineistus

Korkeapainesiirtosäiliössä FA-74001A tai -74001B oleva tuorekatalyytti lämmitetään kuumalla siirtoöljyllä (ATM KA ja KAKTR). Kuumasiiirtoöljy johdetaan katalyyttikiertoon siirtoöljyn tasaussäiliön FA-74002 kautta, katalyytinsiirtopumpuille GA-74001 ja -74001S. /15/

Korkeapainesiirtosäiliön saavuttaessa vaaditun lämpötilan, aloitetaan molempien säiliöiden ja siirtolinjojen paineistus reaktoripaineeseen katalyytinsiirtopumpun avulla.

/15/

6.2.3 Katalyytin poisto reaktorista DC-71003

Korkeapainesiirtosäiliöiden ja siirtolinjan paineen ylittäessä reaktoreiden paineen, aloitetaan katalyytin poisto reaktorista DC-71003 tyhjänä olevaan korkeapainesiirtosäiliöön. Reaktorin katalyyttipedin alaosaan lähtevästä katalyytinsiirtolinjasta avautuu XCV-71110, jonka kautta katalyyttiä siirtyy kohti korkeapainesiirtosäiliötä. /15/

Korkeapainesiirtosäiliön täyttymistä seurataan, kuten tuorekatalyytin täytössä sen kahdella tiheysmittarilla. Ylemmän tiheysmittarin osoittaessa yli asetetun tiheysarvon sulkeutuu XCV-71110. Siirtolinjan huuhtelua jatketaan niin kauan, kunnes reaktoreiden ja korkeapainesiirtosäiliöiden välisen siirtolinjan tiheysmittari AI74403 osoittaa alle asetetun tiheysarvon. /15/

6.2.4 Tuorekatalyytin siirto reaktoriin DC-71003

Katalyytin siirto reaktoreihin tehdään katalyyttipedin yläosaan johtavaa siirtolinjaa pitkin. Kyseisestä siirtolinjasta avataan XCV-71111, jonka jälkeen siirtoöljy kulkeutuu ensiksi reaktoreihin päin. Seuraavaksi tuorekatalyyttiä sisältävän korkeapainesiirtosäiliön pohjan XCV-venttiili aukaistaan. Korkeapainesiirtosäiliön ylä- ja alaosaan johdetaan myös siirtoöljyä, jonka tehtävä on painaa katalyytti kohti reaktoreita. Siirtoöljyn suhdetta ja määrää ylä- ja alaosan välillä säädellään siirron eri vaiheissa säätimillä HC-74001 ja -74002. /15/

Korkeapainesiirtosäiliön tyhjentymistä katalyytistä voidaan todeta alemman tiheysmittarin osoittaessa alle asetetun tiheysarvon sekä AIA74404:n osoittaessa alle asetetun tiheysarvon halutun ajan. Tämän jälkeen suljetaan korkeapainesiirtosäiliön pohjan XCV-venttiili sekä XCV-71111. /15/

6.2.5 Katalyytin poisto reaktorista DC-71002

Katalyyttiä poistetaan reaktorista DC-71002 samalla periaatteella kuin reaktorista DC-71003 kappaleessa 6.2.3. Reaktorin DC-71002 katalyyttipedin alaosaan lähtevän katalyytinsiirtolinjan XCV-venttiilin positionumero on 71105. /15/

6.2.6 Reaktorista DC-71003 poistetun katalyytin siirto reaktoriin DC-71002

Kappaleessa 6.2.3 reaktorista DC-71003 korkeapainesiirtosäiliöön poistettu katalyytti siirretään takaisin käyttöön reaktoriin DC-71002. Siirto tapahtuu samalla periaatteella, kuten kappaleessa 6.2.4 on esitetty tuorekatalyytin siirto reaktoriin DC-71003. Reaktorin DC-71002 yläosaan johtavan siirtolinjan XCV-venttiilin positio on 71106. /15/

6.2.7 Katalyytin poisto reaktorista DC-71001

Katalyytin poisto reaktorista DC-71001 tapahtuu kuten toisista reaktoreista. Reaktorista DC-71001 katalyyttipedin alaosaan lähtevän katalyytinsiirtolinjan XCV-venttiilin positionumero on 71102. /15/

6.2.8 Reaktorista DC-71002 poistetun katalyytin siirto reaktoriin DC-71001

Reaktoriin DC-71001 siirretään reaktorista DC-71002 poistettu katalyytti. Myös tässä vaiheessa katalyyttiä lisätään samalla periaatteella kuin toisiin reaktoreihin. Reaktorin DC-71001 yläosaan johtavan siirtolinjan XCV-venttiilin positio on 71103. /15/

6.2.9 Reaktorista DC-71001 poistetun katalyytin pesu, paineen alennus ja jäähdytys

Korkeapainesiirtosäiliössä oleva käytetty katalyytti, joka on siirretty sinne reaktorista DC-71001, pestään korkeassa paineessa kuuman siirtoöljyn avulla. Pesun jälkeen pudotetaan korkeapainesiirtosäiliöiden ja siirtolinjan paine avaamalla pumpun GA-74001 tai -74001S minimikiertoa kaasuöljyn stripperille DA-72003, sekä lasketaan paineet syöttösäiliölle FA-71005. /15/

Paineen laskettua ja minimikierron ollessa täysin auki suljetaan XCV-74420, jolla estetään kuuman siirtoöljyn pääsy korkeapainesiirtosäiliöille. Korkeapainesiirtosäiliössä oleva käytetty katalyytti jäähdytetään kylmällä siirtoöljyllä jäähdytysöljypumpun GA-74002 tai -74002S avulla. /15/

6.2.10 Käytetyn katalyytin siirto varastosiiloon korkeapainesiirtosäiliöstä

Korkeapainesiirtosäiliön lämpötilan ja siirtoöljyn paluulinjan lämpötilamittauksen TI74405 laskiessa alle asetetun arvon, voidaan aloittaa käytetyn katalyytin siirto kohti haluttua varastosiiloa. Yleensä käytetty katalyytti siirretään, kuten aiemmin on esitetty varastosiiloon FA-74005B tai -74005C. Kuten reaktoriin päin siirrossa, aukaistaan korkeapainesiirtosäiliön pohjan XCV-venttiili, jonka kautta kylmäsiirtoöljy kuljettaa käytetyn katalyytin kohti varastosiiloja. Korkeapainesiirtosäiliön alemman tiheysmittarin osoittaessa alle asetetun tiheysarvon ja tiheysmittarin AIA74404 osoittaessa alle asetetun tiheysarvon halutun ajan, suljetaan korkeapainesiirtosäiliön pohjan XCV-venttiili ja siirto lopetetaan. Tämän jälkeen korkeapainesiirtosäiliöt ja katalyytinvarastointialue ovat valmiina seuraavaa katalyytinsiirtosekvenssiä varten. /15/

6.3 Katalyytinsiirtojärjestelmän ongelmat ja haasteet

Katalyytinsiirtojärjestelmän yhtenä haasteena on ollut sopivan katalyytinsiirtosekvenssin valinta ja ajoitus. Katalyytin aktiivisuudesta ja sen määrästä yksittäisessä reaktorissa ei ollut opinnäytetyön tekohetkellä olemassa tarkkaa jatkuvatoimista mittausta. Valittava katalyytinsiirtosekvenssi tehdään aina lukuisten eri

prosessimittausten sekä katalyyttinäytteiden perusteella. Päätökseen vaikuttavat lisäksi valinnan tekevät henkilöt. /22; 23/

Reaktoreihin siirrettävän ja sieltä pois otettavan katalyytin tarkkaa määrää on vaikea todeta olemassa olevien mittausten perusteella. Reaktoreihin siirretyn tuorekatalyytin taselaskennasta on kerrottu tarkemmin seuraavassa kappaleessa.

Erityisen ongelmallista on määrittää katalyytin määrä ja laatu reaktorissa DC-71003, koska sieltä näytteen saaminen edellyttää hyvän ja vielä suhteellisen aktiivisen katalyytin ajamista varastosiiloihin. Tätä ei haluta tehdä, koska reaktorista DC-71003 poistuva katalyytti on vielä käyttökelpoinen reaktoreissa DC-71001 ja -71002. /22; 23/

7 TUOREKATALYTTITASE VARASTOSIILOSSA

Tuorekatalyyttitase varastosiilossa voidaan laskea tunnettujen faktojen ja osittain oletettujen tietojen perusteella. Taselaskennan ensimmäisessä vaiheessa tarkastellaan varastosäiliön FA-74004 kautta kulkenut tuorekatalyytti varastosiiloon FA-74005A.

7.1 Siirtosäiliön täyttö tuorekatalyytillä ja siirto varastosiiloon

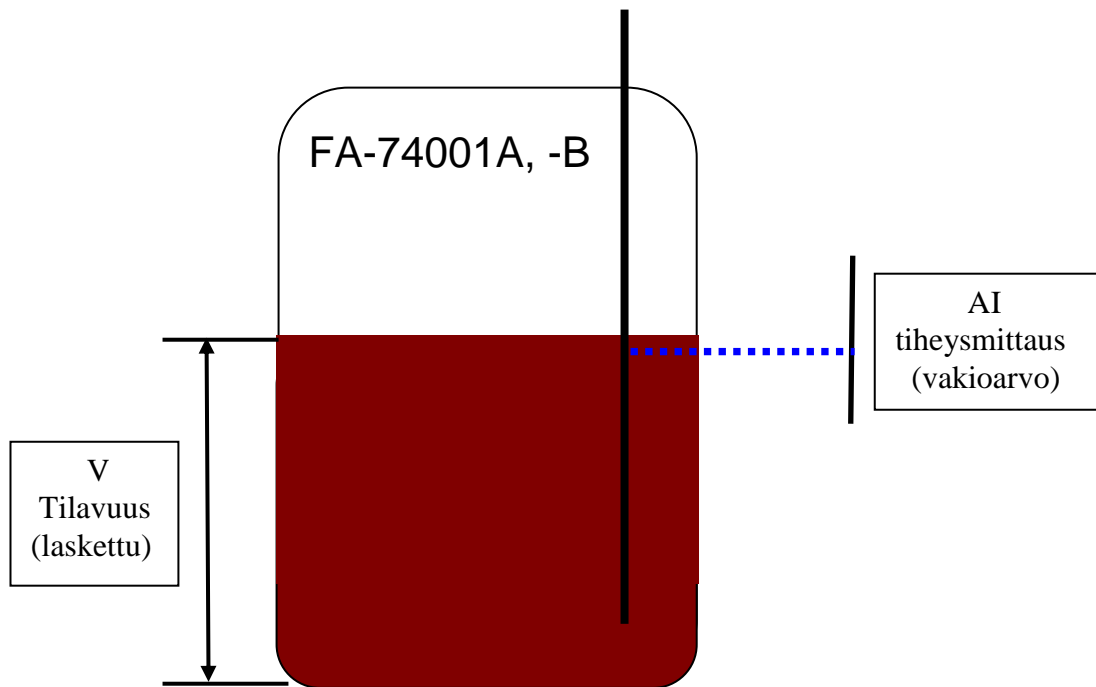
Tiedettäessä siirtosäiliöön lisätty tuorekatalyyttimäärä ja siirtosäiliön tyhjentyminen, voidaan laskea sen kautta siirtyvä katalyyttimäärä. Esimerkiksi aamuvuorossa siirtosäiliöön on lastattu tuorekatalyyttiä. Iltavuoron aikana ohjaamo-operaattori siirtää tuorekatalyytin siirtosäiliöstä varastosiiloon. Tällöin tiedetään, että ennen kuin varastosiilosta siirretään tuorekatalyyttiä korkeapainesiirtosäiliöön, siellä on vähintään siirtosäiliöön laitettu määrä tuorekatalyyttiä.

7.2 Tuorekatalyytin siirto varastosiilosta korkeapainesiirtosäiliöön

Siirrettäessä tuorekatalyyttiä korkeapainesiirtosäiliöön, täytetään se poikkeuksetta tiheysmittauksen AI74401 tai -51 kohdalle. Esimerkitapauksessa oletuksena on, että tiheysmittaus on asennettu keskimmaiselle sijoituspaikalle. Tämä niin sanottu vakiomäärä tuorekatalyyttiä voidaan laskea hyväksi käyttäen korkeapainesiirtosäiliön FA-74001A ja -74001B suunnittelutietoja. Näiden tietojen avulla lasketaan tiheysmittauksen sijoituspaikan ja pohjan välinen tilavuus. Lisäksi on oletettu katalyyttiöljyseoksen tiheys (vakioarvo), katalyytin osuus seoksesta ja sen pakkaantuminen. Näiden tiedettyjen ja oletettujen tietojen perusteella lasketaan tuorekatalyyttimäärä siirtoa kohden. Kuvassa 5 on esitetty katalyytin pakkaantuminen korkeapainesiirtosäiliössä, kuten se on taselaskennassa oletettu. /17/

7.3 Esimerkki tuorekatalyyttitaseen määrittämisestä varastosiilossa

Viikon 20 alussa tyhjenetään varastosiilo tuorekatalyytistä. Sen jälkeen sinne siirretään siirtosäiliön kautta tuorekatalyyttiä (tuoresiirto). Kyseisen viikon aikana ajetaan neljä katalyytinsiirtosekvenssiä, korkeapainesiirtosäiliön ylemmän tiheysmittarin ollessa keskimmaisella kohdalla. Taselaskennan avulla voidaan määrittää varastosiilosta reaktoreihin siirtyneen tuorekatalyytin määrä (reaktorisiirto). Viikon 20 lopussa varastosiilossa on tuoresiirto - reaktorisiirto erotuksen verran tuorekatalyyttiä.



Kuva 5 Korkeapainesiirtosäiliössä oleva tuorekatalyytti oletetaan pakkaantuvan tasaisesti

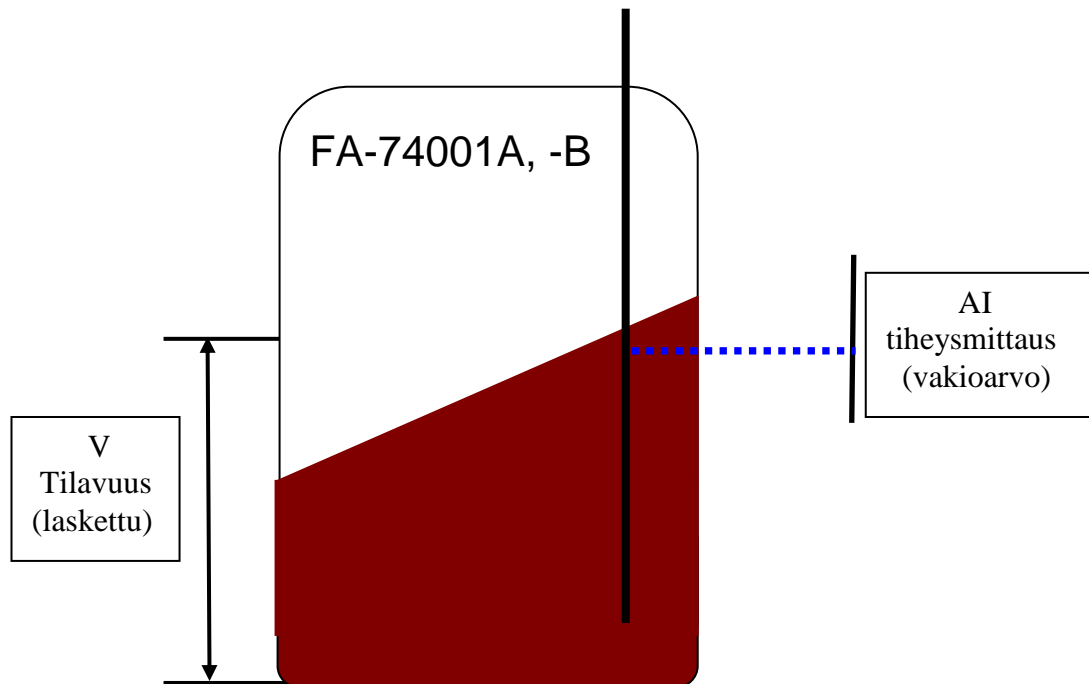
7.4 Tuorekatalyyttitaselaskennan ongelmat

Ongelma edellä mainitussa laskennassa on, että siinä joudutaan oletamaan tiettyjä tekijöitä, jotka kasvattavat tuorekatalyyttitaselaskennan virheen todennäköisyyttä. Laskenta ei esimerkiksi ota huomioon, että osa katalyytistä voi olla kiinni varastosäiliön tai varastosiilon seinämällä. Korkeapainesiirtosäiliöön FA-74001A ja -74001B oletetaan myös siirrettävän vakiomäärä tuorekatalyyttiä, joka ei kuitenkaan käytännössä ole täysin vakio.

Katalyytin tilavuuspaino CBD (Compacted Bulk Density) vaihtelee maksimissaan jopa 10 %, jolloin myös katalyytin pakkaantuminen ja sen osuus katalyyttiöljyseoksesta korkeapainesiirtosäiliössä vaihtelee.

On myös mahdollista, että katalyytti pakkaantuu epätasaisesti korkeapainesiirtosäiliöön sen täytön aikana. Kuvassa 6 on esitetty mahdollinen esimerkkitalanne, jossa katalyytti ei pakkaannu tasaisesti korkeapainesiirtosäiliöön. Kuten kuvasta huomataan,

tiheysmittaus reagoi katalyytin pinnasta ja katalyytin siirto korkeapainesiirtosäiliöön lopetetaan. Tässä tapauksessa ylemmän tiheysmittarin ollessa keskimmaisella kohdalla, tuloksena on vajaa siirto reaktoreille, jota taselaskenta ei tällä hetkellä huomioi. Katalyytin pakkaantumisen muotoa on kuitenkin erittäin vaikea todentaa, eikä kyseistä ilmiötä ole voitu osoittaa todeksi. /17/



Kuva 6 Katalyytti voi pakkaantua korkeapainesiirtosäiliössä myös epätasaisesti, jolloin taselaskennan tarkkuus heikkenee

8 NÄYTTEENOTTO JA ANALYSOINTI

Käytetyn katalyytin näytteenottoaika sijaitsee korkeapainesiirtosäiliöiden ja varastosilojen välisessä siirtolinjassa. Katalyytinäytteiden näytteenotto-ohjelma on vaihdellut hyvin paljon riippuen muun muassa käytettävissä olevista resursseista sekä valituista katalyytinsiirtosekvensseistä. Seuraavassa on kuitenkin esitelty esimerkki näyteohjelmasta käytetylle katalyytille: reaktorista DC-71001 näyte kerran viikossa ja yksi lisänäyte kerran kuukaudessa, sekä reaktoreista DC-71002 ja -71003 näytteet kerran kuukaudessa, ja tarvittaessa lisänäyte kerran kuukaudessa. Varastosiloista rekka-autoihin lastatusta käytetystä katalyytista otetaan aina näyte. /19/

Käytetystä katalyytistä mitataan muun muassa tilavuuspaino (g/cm^3), alumiini (paino-%), vanadiini (paino-%), nikkeli (paino-%), rauta (paino-%), molybdeeni (paino-%), hiili (paino-%), rikki (paino-%), pinta-ala (m^2/g) ja natrium (paino-%). /18/

8.1 Näytteiden analysointi

8.1.1 Metallipitoisuuksien määrittäminen katalyytistä

Metallipitoisuuksien määrittämiseen katalyytistä käytetään röntgenfluoresenssispektrometria (sulamenetelmä). Kyseisellä menetelmällä voidaan analysoida alkuaineiden (pii, alumiini, molybdeeni, nikkeli, koboltti, vanadiini ja volframi) konsentraatiot välillä 0,1-noin 50 %. Mittauslaitteistona käytetään aallonpituusdispersiivistä röntgenfluoresenssispektrometria Bruker S4 explorer. /10/

Mittausta varten tehtävään sulateupokkaaseen lisätään 9 800 g litiumtetra-metaboraattia, 200 g jauhettua katalyyttinäytettä ja 0,15 g natriumjodidia. Aineet sekoitetaan ja asetetaan sulalaitteeseen. Tulokset ilmoitetaan painoprosenteina (paino-%). /10/

8.1.2 Katalyytin tilavuuspaino (irtotiheys)

Katalyytin tilavuuspaino määritetään kuivatusta ja seulotusta näytteestä. Näytteen esivalmistelu suoritetaan seulomalla se 1,0 mm:n seulalla, jonka jälkeen se kuivataan $+300\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa kahden tunnin ajan. /13/

Esivalmistelun jälkeen katalyytti punnitaan mittalasiin 50 ml:n merkkiin asti. Näytettä naputellaan kynällä 25 kertaa. Mikäli katalyytti mittalasisa vajoaa, täytetään se toistamiseen 50 ml:n merkkiin asti. Naputtelun jälkeen punnitaan pakkautunut katalyytti mittalasisa 0,001 g:n tarkkuudella. Tilavuuspainomääritys tehdään viisi kertaa, joista suurin ja pienin arvo jätetään pois laskuista. Jäljelle jäävästä kolmesta tuloksesta lasketaan keskiarvo, josta saadaan lopullinen tulos. /13/

8.1.3 Katalyytin keskipituus punnitsemalla

Katalyytin keskipituuden määrittäminen soveltuu ekstrudaatti- ja pillerityyppisten katalyyttien keskimääräisen pituuden mittaamiseen. Menetelmässä katalyytin poikkipinta-ala ja tiheys on oletettu yhtenäiseksi. /11/

Katalyyttinäyte jaetaan näytteenjakajalla kahteen osaan niin kauan, kunnes molemmilla puolilla on 50-100 kpl katalyyttipartikkeleita. Sattumanvaraisesti toisesta 50-100 kpl erästä valitaan 10 kpl edustavia partikkeleita, jotka ovat eripituisia, suoria ja lohkeamattomia. Valittujen yksittäisten katalyyttipartikkelien pituus (mm) mitataan työntömitalla 0,01 mm:n tarkkuudella ja lopuksi lasketaan niiden yhteispituus. Tämän jälkeen katalyyttipartikkelien yhteispaino (g) punnitaan 0,0001 g tarkkuudella. Satunnaisnäytteen yksikköpaino (g/mm) saadaan jakamalla punnittu yhteispaino yhteispituudella (Kaava 1). /11/

Määrittelyn toisessa vaiheessa poistetaan molemmista 50-100 kpl:n eristä poikkeavat partikkelit silmämääräisesti. Epämääräisiksi partikkeleiksi luokitellaan muun muassa partikkelien yhteenliittymät, pölykasaumat ja pitkittäissuunnassa lohkeilleet. Jäljelle jäävien katalyyttipartikkelien kappalemäärä (kpl) lasketaan ja niiden yhteispaino (g) punnitaan 0,001 g tarkkuudella. Kaavassa 2 otoksen yhteispaino jaetaan otoksen kappalemäärällä ja kaavasta 1 saatavalla yksikköpainolla. Vastaukseksi saadaan otoksen keskimääräinen katalyyttipartikkelin pituus (mm). /11/

Kaava 1

$$\text{yksikköpaino (g / mm)} = \frac{\text{valittujen partikkeleiden yhteispaino (g)}}{\text{valittujen partikkeleiden yhteispituus (mm)}}$$

Kaava 2

$$\text{keskipituus (mm)} = \frac{\text{otoksen paino (g)}}{\text{otoksen kappalemäärä} * \text{yksikköpaino (g / mm)}}$$

9 KOKEELLINEN OSA

9.1 Tavoite

Kokeellisen osan tavoitteena oli tutkia mahdollisuutta hyödyntää katalyytinsiirtojärjestelmässä sijaitsevia on-line tiheysmittauksia, LCF-reaktoreissa olevan katalyytin aktiivisuuden ja määrän seurantaan. Tarkoituksena oli etsiä korrelaatioita katalyyttiöljyseoksen on-line tiheysmittausten ja katalyytin laboratorioanalyysien välillä. Työn laajuuden rajaamisen johdosta kokeellisessa osassa ei tarkastella LCF-reaktoreiden toimintaan liittyviä mittauksia.

Katalyytin aktiivisuudelle ei ole absoluuttista mittausta, mutta katalyytin tiheyden perusteella voidaan arvioida siihen kiinnittyneiden metallien määrä. Taulukossa 2 on esitetty käytetyn katalyytin sisältämiä metalleja ja niiden tiheyksiä.

Taulukko 2 *Katalyyttiöljyseoksessa esiintyvien alkuaineiden ja siirtoöljyn tiheydet 20 °C lämpötilassa ja normaali ilmanpaineessa (atm) /5/*

Alkuaine/aine	Tiheys (20 °C)
Molybdeeni	10 220 kg/m ³
Nikkeli	8 900 kg/m ³
Rauta	7 870 kg/m ³
Vanadiini	6 110 kg/m ³
Alumiini	2 700 kg/m ³
Hiili (grafiitti)	1 800 - 2 300 kg/m ³
Rikki	2 070 kg/m ³
Natrium	971 kg/m ³
Kevyt kaasuöljy	800 - 900 kg/m ³

9.2 Kokeellisen osan suoritus

Reaktoreiden katalyytinkiertoalueella on yhteensä kuusi tiheysmittaria (Liite 2). Molemmissa korkeapainesiirtosäiliöissä on kaksi tiheysmittaria eli yhteensä neljä kappaletta (AI74401, -2, -51 ja -52). Lisäksi kaksi tiheysmittaria (AI74403 ja -4) on sijoitettu reaktoreiden ja korkeapainesiirtosäiliöiden väliseen siirtolinjaan.

Prosessidatan tutkimisessa on hyödynnetty Neste Oilin TOP-haku ohjelmaa. Sen avulla oli mahdollista hakea prosessimittausten lähettämiä keskiarvolukemia sekä venttiilien keskiarvoasentoja. TOP-hakuja on mahdollista tehdä minuutin, kymmenen minuutin, tunnin ja päivän keskiarvoilla.

Koska yhden minuutin keskiarvohistoria voidaan hakea vain viisi viikkoa taaksepäin, on tässä työssä syvennytty kymmenen minuutin keskiarvona saataviin lukemiin. Tämä mahdollistaa prosessidatan analysointia pidemmällä ajanjaksolla. Toisaalta se heikentää tulosten tarkkuutta ja lisää virhemarginaalia.

9.2.1 Katalyytinsiirtolinjan tiheysmittaus

Kokeellisen osan ensimmäisessä vaiheessa tarkasteltiin reaktoreiden ja korkeapainesiirtosäiliöiden välisen siirtolinjan tiheysmittarin AI74403 mittaamia tiheyslukemia poistettaessa katalyyttiä reaktorista. Mittaustulokset on laskettu keskiarvo- ja mediaanitiheyksinä, johtuen katalyytin siirtovirtauksen mahdollisesta epästabiilisuudesta.

9.2.2 Korkeapainesiirtosäiliöiden pohjan tiheysmittaukset

Kokeellisen osan toisessa vaiheessa seurattiin katalyyttiöljyseoksen tiheyden muutosta korkeapainesiirtosäiliössä. Tässä kohdassa tarkastellaan vain korkeapainesiirtosäiliön pohjan tiheysmittareita (AI74402 ja -52). Tämä valinta tehtiin perustuen siihen, että katalyyttiöljyseoksen tiheys on todennäköisesti stabiilimpi pohjalla kuin ylemmällä tasolla. Korkeapainesiirtosäiliöiden pohjan tiheysmittarit on eritelty mahdollisten kalibrointivirheiden johdosta.

9.2.3 Korkeapainesiirtosäiliön täyttö tuorekatalyytillä

Kolmannessa vaiheessa on tarkasteltu korkeapainesiirtosäiliöiden tiheysmittareiden keskiarvoja tuorekatalyyttitäytön jälkeen. Tavoitteena on seurata korkeapainesiirtosäiliöön siirretyn tuorekatalyytin määrää. Tässä tarkastelussa on otettu

huomioon myös korkeapainesiirtosäiliön ylemmät tiheysmittarit AI74401 ja -51. Näiden avulla oli myös tarkoitus tarkastella katalyyttiöljyseoksen pakkaantumista korkeapainesiirtosäiliössä.

10 KOKEELLISEN OSAN ENSIMMÄINEN VAIHE

Mittaustuloksista oli selvästi huomattavissa keskiarvo- ja mediaanitiheyksien erot reaktoreiden välillä. Reaktorista DC-71001 ulos otettavan katalyytin pinnalle on kertynyt enemmän metalleja, jotka nostavat katalyyttiöljyseokseen tiheyttä. On myös nähtävissä, että keskiarvo- ja mediaanitiheyksien välinen ero on suurin reaktorin DC-71001 kohdalla. Tämä voi johtua esimerkiksi siitä, että raskaammat katalyyttipartikkelit eivät siirry reaktorista tasaisesti kohti korkeapainesiirtosäiliötä.

Saatujen tulosten perusteella on kuitenkin hyvin vaikea tehdä johtopäätöksiä katalyytin aktiivisuudesta tai määrästä. Katalyyttiöljyseoksen virtaukseen reaktorista korkeapainesiirtosäiliöön vaikuttaa moni tekijä. Mahdollisia vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa reaktorin ja siirtolinjan välinen paine-ero, katalyytin määrä reaktorissa, katalyytin tiheys sekä siirtolinjassa olevat tukkeumat. Edellä mainittuja muuttujia ei ole huomioitu tässä tarkastelussa, joten niiden vaikutukset mittaustuloksiin eivät ole tiedossa.

11 KOKEELLISEN OSAN TOINEN VAIHE

Mittaustulosten perusteella voidaan olettaa tiheysmittausten AI74402 ja -52 välillä olevan korrelaatio. Tässä työssä ei kuitenkaan määritelty tarkempaa riippuvuutta kyseisille muuttujille. Silmämääräisesti on kuitenkin havaittavissa, että korkeapainesiirtosäiliön FA-74001A pohjan tiheysmittarin AI74402 mittaustulokset ovat keskimäärin noin 1-3 % suuremmat kuin B:ssä olevan tiheysmittarin AI74452. Tarkastelujakson aikana katalyyttiöljyseoksen tiheyden muutokset ovat kuitenkin hyvin pieniä. Suurimmillaan tiheysmittarin tulokset nousevat tai laskevat tarkastelujaksojen aikana määrän, joka vastaa 5-10 % muutosta.

On myös syytä tuoda esille, että kyseisessä tarkastelussa ei ole otettu huomioon muita katalyyttiöljyseoksen tiheyteen vaikuttavia tekijöitä, kuten lämpötila ja paine. Yksi tuloksiin mahdollisesti vaikuttava tekijä on myös käytetylle katalyytille suoritettava pesu, joka aloitetaan viimeisen katalyytin siirtovaiheen jälkeen. Tämä koskee enimmäkseen reaktoreista DC-71001 ja -71002 ulos otettua katalyyttiä, koska reaktorista DC-71003 poistetulle katalyytille suoritetaan vain harvoin pesuvaihe (kappale 6.2.9) ja siirto varastosiiloon (kappale 6.2.10).

Mittaustulokset osoittavat korrelaation korkeapainesiirtosäiliön pohjan on-line tiheysmittausten sekä katalyytin tilavuuspainon laboratorioanalyysien välillä. Tiheysmittausten ja vanadiinipitoisuuden välinen korrelaatio oli myös selvästi todettavissa. Selityskertoimet olivat hyvin yhdensuuntaisia näiden kahden muuttujan välillä. On kuitenkin huomioitava, että tarkasteltaessa yksittäisen reaktorin on-line mittauksia ja laboratorioanalyysijä, on korrelaatio huomattavasti heikompi.

12 KOKEELLISEN OSAN KOLMAS VAIHE

Saadut mittaustulokset osoittavat että tuorekatalyyttiöljyseoksen tiheys vaihtelee noin 5-10 %. Tiheysvaihtelut johtuvat osittain käytettävän siirtoöljyn sekä katalyytin tilavuuspainon vaihteluista. Tuloksista oli yllättävää todeta korkeapainesiirtosäiliön ylempään tiheysmittauksen korkeammat mittauserot verrattuna pohjan tiheysmittaukseen.

Yksi mahdollinen selitys ylempään tiheysmittarin korkeammalle arvolle on katalyytin lämmitysvaihe. Siirtoöljyn virtaussuunta on alhaalta ylöspäin, joka mahdollisesti aiheuttaa katalyytin virtausta pohjalta kohti yläosaa. Tämä puolestaan vaikuttaa tiheysmittarin arvoihin ja heikentää tulosten käytettävyyttä.

Ylempään tiheysmittarin tulokset saattavat myös vaihdella jonkin verran, mikäli sen paikkaa vaihdetaan. Vaihto tehdään, jos halutaan muuttaa korkeapainesiirtosäiliöön siirrettävän katalyytin määrää. Mittaustulokset voivat mahdollisesti myös muuttua, mikäli tiheysmittarit kalibroidaan tai kohdistetaan uudestaan.

13 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Yhteenvetona suoritetuista mittaustuloksista voidaan todeta, että tässä opinnäytetyössä tavoitteena ollut katalyytin määrän ja aktiivisuuden määrittäminen LCF-reaktoreissa ei toteutunut.

Korkeapainesiirtosäiliön pohjan tiheysmittausten AI74402, -52 ja katalyytin laboratorioanalyysien väliseen vahvaan korrelaatiotulokseen tulee suhtautua varauksella. Laboratoriomittauksia oli reaktorista DC-71003 (KATLCFDC3) käytettävissä vain kolme kappaletta. Poistamalla kyseiset mittaukset vertailusta on tilavuuspainon/vanadiinin ja tiheysmittausten välinen selityserroin huomattavasti pienempi. Toinen haaste tiheysmittausten AI74402 ja -52 hyödyntämiselle katalyytin aktiivisuuden määrittämisessä on mittaustulosten ja laboratorioanalyysien hyvin pienet muutokset.

Uskon kuitenkin, että on-line tiheysmittausta voidaan käyttää suuntaa antavana tuloksena reaktoreista ulos otettavan katalyytin tilavuuspainosta pitkällä aikavälillä. On myös pidettävä mielessä, että tilavuuspaino ei kerro absoluuttista totuutta katalyytin aktiivisuudesta. Sitä voidaan kuitenkin käyttää suuntaa antavana arvona, koska sen on todettu korreloivan hyvin katalyytin jäännöspinta-alan ja metallikertymän kanssa. Metallien kerrostuessa katalyytin pinnalle ne tukkivat sen aktiivisia huokosia, joka johtaa katalyytin deaktivoitumiseen.

Kokeellisen osan vaiheessa kolme oli tuloksena katalyyttiöljyseoksen 5-10% tiheysvaihtelut pitkällä aikavälillä. Kuten mittaustulosten yhteenvedossa todettiin, tiheysvaihteluihin voivat vaikuttaa monta eri tekijää. Yksi haasteista on arvioida yksittäisen muuttujan merkitystä tiheysvaihteluissa. Myös olosuhteet joissa tiheyskeskiarvot mitattiin, ei ollut optimaalinen. Mittaustulosten sekä käytännön kokemusten perustella voidaan kuitenkin olettaa, että tuoresiirrossa siirtyvä tuorekatalyyttimäärä vaihtelee.

Katalyyttitaseen määrittäminen LCF-reaktoreissa on haastavaa tarkastelemalla ainoastaan katalyytin siirtotiheyksiä on-line mittareiden avulla. Vaikka kyseisten mittausten avulla saataisiin suhteellisen luotettava tulos reaktoreihin siirrettävästä ja sieltä ulosotettavasta katalyyttimäärästä, on mielestäni ennen tätä tiedettävä reaktoreissa jo oleva katalyyttimäärä suhteellisen tarkasti.

13.1 Jatkotoimenpide-ehdotukset

Korkeapainesiirtosäiliön tiheysmittarien hyödyntämistä jatkossa katalyytin tilavuuspainon ja sitä kautta mahdollisena aktiivisuuden mittarina olisi syytä selvittää tarkemmin. Useamman prosessimuuttujan, kuten korkeapainesiirtosäiliön lämpötilan ja paineen huomioiminen todennäköisesti tehostaisi mittausten luotettavuutta, parantaen tilavuuspainon/vanadiinin ja on-line tiheysmittausten välistä selityskerrointa.

Katalyyttiselaskennan tulevaisuuden haasteena LCF-reaktoreissa on määrittää tarkasti reaktoreihin siirrettävä, poisotettava sekä reaktoreissa jo oleva katalyyttimäärä. Tällä hetkellä reaktoreihin siirretyn tuorekatalyytin määrä on todennäköisesti vain suuntaa antava ja pitkällä aikavälillä epätarkka. Poistetun katalyytin määrää arvioidaan tällä hetkellä vain silloin, kun kyseinen siirto tehdään varastosiiloon. Tässä työssä ei ole otettu huomioon LCF-reaktoreista saatavia keskeisiä mittauksia kuten kierrätyspumpun kierrosnopeus, lämpötila ja eksotermi. Mielestäni olisi tärkeä tuoda myös LCF-reaktoreiden olosuhteet osaksi katalyyttitaseen tarkastelua, koska se mahdollistaisi luotettavamman analysoinnin reaktoreiden sisältämästä katalyyttimäärästä.

Yksi ratkaisu edellä mainittuun ongelmaan olisi selvittää mahdollisuus varustaa varastosiilot toimivalla vaa'alla. Tämän avulla olisi mahdollista seurata tarkemmin reaktoreihin siirretyn ja poisotetun katalyytin määrää. Varastosiiloon asennettu vaaka ei kuitenkaan ratkaise ongelmaa yksittäisessä reaktorissa. Vaa'an avulla ei saada tietoa "välisiirroista", eli reaktoreiden välisistä katalyytin siirroista korkeapainesiirtosäiliön kautta. Korkeapainesiirtosäiliöiden operointiolosuhteet voivat aiheuttaa omat haasteensa vaa'an asentamiselle, mutta vaihtoehtona tälle voisi olla ylimääräisen säiliön/vaa'an asentaminen. Tämän avulla punnittaisiin välisiirtojen katalyyttimäärä. Nykyisellä laitteistolla operoitaessa, säiliöihin asennettujen tiheysmittarien tuloksia olisi syytä käyttää mahdollisimman tehokkaasti hyväksi.

LÄHDELUETTELO

Painetut lähteet:

- 1 Abdel, H. K., Aggour, M. & Fahim, M. A. Petroleum and gas field processing. New York 2003, s. 47.
- 2 Ancheyta, J. & Speight, G. J. Hydroprocessing of heavy oils and residua. Boca Raton 2007, s. 91-138.
- 3 Chang, S. Hsu. & Robinson, P. R. Practical advances in petroleum processing. Volume 1. New York 2006, s. 195-203.
- 4 Chang, S. Hsu. & Robinson, P. R. Practical advances in petroleum processing. Volume 2. New York 2006, s. 150-154.
- 5 Karkela, L., Kervinen, M., Meriläinen, P., Parkkila, I. & Seppänen, R. Maol taulukot. Keuruu 2006.
- 6 Meyers, R. A., Handbook of petroleum refining processes. New York 2004, kappale 8,7.
- 7 Parkash, R. Refining process handbook. Burlington 2003, s. 95-103.
- 8 Speight, G. J. & Özum, B. Petroleum refining processes. New York 2002, s. 526-536.

Painamattomat lähteet:

- 9 Innanen, J. Koulutusmateriaali.
- 10 Leuku, H. Metallipitoisuuksien määrittäminen katalyyteistä Röntgenfluoresenssispektrometrialla (Sulamenetelmä). 2007.
- 11 Heikkilä, R Katalyytin keskipituus punnitsemalla. 2008.
- 12 Ollikainen, K. LCF katalyytin käsittelyn prosessikuvaus. 2006.
- 13 Pajunen, R. Katalyytin tilavuuspaino (irtotiheys). 2004.
- 14 Pohjaöljy-yksikön käyttökäsikirja, Neste Oil Oyj.

Sähköiset lähteet:

- 15 DCS automaatiojärjestelmä.
- 16 Neste Oil Oyj. Kotisivu. [www-sivu]. [15.4.2009]
<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,12271,6691,6699>
- 17 Ollikainen, K. Sähköposti. Kesäkuu 2009.
- 18 Oil. Porvoon jalostamon laboratorio tietokanta.
- 19 Pirhonen, P. Sähköposti. Kesäkuu 2009.

Muut:

- 20 Elomaa, J. Keskustelu. Helmikuu 2009.
- 21 Harlin, E. Keskustelu. Toukokuu 2009.
- 22 Innanen, J. Keskustelu. Kesäkuu 2009.
- 23 Kunnas, J. Keskustelu. Kesäkuu 2009.