

Opinnäytetyö (AMK)

Bio ja elintarviketekniikka

Biotekniikka

2015

Samuli Saastamoinen

RASKAIDEN ÖLJYJAKEIDEN AROMAATTI-, NAFTEENI- JA PARAFIINIPITOISUUKSIEN LASKENNALLINEN MÄÄRITTÄMINEN



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Bio- ja elintarviketekniikka | Biotekniikka

2016 | 33

Ohjaaja Anne Norström

Samuli Saastamoinen

RASKAIDEN ÖLJYJAKEIDEN AROMAATTI-, NAFTEENI- JA PARAFIINIPITOISUUKSIEN LASKENNALLINEN MÄÄRITTÄMINEN

Työn tarkoituksena oli selvittää raskaiden öljyjakeiden aromaatti-, nafteeni- ja parafiinipitoisuus laskennallisesti käyttämällä ASTM 3238 standardin mukaista laskenta menetelmää. Näytteinä oli neljä eri jaetta. Näytteistä määritettiin tiheys, taitekerroin, simuloidun tislauksen 50 % kiehumispiste, rikkipitoisuus ja aromaattisen hiilen pitoisuus. Määritetyistä arvoista laskettiin oletetut aromaatti-, nafteeni- ja parafiinipitoisuudet. Laskettuja arvoja verrattiin Porvoossa massaspektrometrillä analysoituihin tarkkoihin pitoisuuksiin. Korrelaatio oli liian huono, jotta laskentamenetelmää olisi kannattavaa käyttää. Vertailunäytteiden analysointi kesti liian kauan, jolloin näytteen koostumus on voinut muuttua, koska näytteet eivät ole stabiileja. Menetelmää varten näytteiden vertailuanalysointi olisi pitänyt suorittaa mahdollisimman pian Naantalilaboratorion analysointien jälkeen.

ASIASANAT:

öljynjalostus

aromaatit

Neste Oil

öljyjakeet

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food Technology | Biotechnology

June 2016 | 33

Instructor Anne Norström

Samuli Saastamoinen

DETERMINATION OF AROMATIC, NAPHTHENIC AND PARAFFIN CONCENTRATIONS FROM HEAVY OIL FRACTIONS

The objective of the thesis was to determine the aromatic, naphthenic and paraffin concentrations of different oil fractions using the calculation method determined in the standard ASTM 3238. The samples comprised four different oil fractions. They were analyzed for density, refraction index, 50 % boiling point of simulated distillation, sulphur concentration and concentration of aromatic carbon. Using the obtained values, the aromatic, naphthenic and paraffin concentrations were calculated. The calculated values were then compared with mass spectrometry results obtained at the Neste Oil Porvoo laboratory. The correlation was too poor for the calculation method to be used. The analysis of the control samples took too long, and thus, the composition of the samples had possibly have changed because the samples are not stable for long periods of time. The control samples should have been analyzed as soon as possible after the Naantali laboratory analyses.

KEYWORDS:

oil refining

aromatics

Neste Oil

oil fractions

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET (TAI SANASTO)	5
1 JOHDANTO	6
2 TEORIA	8
2.1 Molekyylipaino	8
2.2 ASTM 3238	8
3 MENETELMÄT	11
3.1 Rikkipitoisuuden määrittäminen	11
3.2 Aromaattisen hiilen määrittäminen	11
3.3 Tiheyden määrittäminen	12
3.4 Taitekertoimen määrittäminen	12
3.5 SIMDIS GC-tislaus	13
3.6 Massaspektrometrinen analyysi	13
4 NÄYTTEET	15
5 TYÖN SUORITUS	16
5.1 Analysointi	16
5.2 Näytteiden käsittely ja työturvallisuus	17
6 TULOKSET	18
6.1 Tulosten tarkastelu	28
6.2 Virhearviointi	29
6.3 Yhteenveto	29
LÄHTEET	30

KÄYTETYT LYHENTEET (TAI SANASTO)

(Kirjoita mahdollinen symboli- ja lyhenneluettelo tähän. Ellei luettelo tarvita, poista koko sivu. Käytä luettelon tekstissä tyyliä Lyhenteet ja symbolit.

Lyhenne Lyhenteen selitys (Lähdeviite)

ASTM Kansainvälinen standardoimisjärjestö

FIMS Liekki ionisaatio massaspektrometri

GC Kaasukromatografi

PK Pylväskromatografi

RT-KA Tislattu kaasuöljy

RT-KAK Tislattu kevyt kaasuöljy

RT-KAR Tislattu raskas kaasuöljy

SIMDIS Simuloitu tislauksen kaasukromatografinen menetelmä

TCC KOKONS TCC tornin kokonaissyöttöliuos

TCC Lämpökatalyyttinen krakkaus

TCC TUORES TCC tornin tuoresyöttöliuos

1 JOHDANTO

Nesteen öljynjalostamo tuottaa raakaöljystä öljytuotteita. Raakaöljystä poistetaan ensin suoloja ja epäpuhtauksia, jonka jälkeen se tislataan eri jakeiksi. Eri lämpötiloissa höyrystyvät öljyjakeet erotellaan toisistaan tislauskolonnissa. Öljy kuljetetaan lämmitetyissä putkissa kymmeniä metrejä korkeaan tislauskolonniin. Kevyemmät jakeet, kuten bensiini, kevyet liuottimet ja nestekaasut poistuvat kolonnin yläosista, keskittisleet kuten petroli, kaasuöljy ja kevyt kaasuöljy poistetaan kolonnin sivuosista ja raskaat jakeet, kuten raskas polttoöljy, bitumi ja pohjaöljy poistetaan pohjaosasta. (Öljy- ja biopolttoaineala ry)

Öljyt sisältävät aromaatteja, nafteeneja ja parafiineja. Aromaatteja on lähes kaikissa maaöljyissä ympäri maailmaa. Aromaatit ovat syklisiä, mutta tyydyttymättömiä hiilivetyjä, jotka sisältävät bentseenimolekyylin ja sisältävät hiili-hiili kaksoissidoksia. Aromaateille ominaista on niiden hyvä tuoksu. Esimerkkejä aromaateista ovat bentseeni, tolueeni, o-xyleeni ja naftaleeni. Bentseeni on stabiili vaikka se sisältää hiili-hiili kaksoissidoksia, koska sen elektronit ovat järjestäytyneet yksilöllisesti. Yleisimmät aromaatit petroleissa ja raakaöljyssä ovat bentseenit ja sen johdannaiset, joihin on liittynyt metyyli, etyyli, propyyli tai suurempi alkyyliryhmä. Tätä aromaattisarjaa kutsutaan alkyylibentseeneiksi. Aromaattisarjoja, joilla on vain yksi bentseenirengas, kutsutaan monoaromaateiksi. Naftaleenia ja sen johdannaisia, joilla on kaksi bentseenirengasta kutsutaan diaromaateiksi. Raskaat öljyjakeet sisältävät monitydyttymättömiä renkaita, joissa on useita aromaatti ja nafteenirenkaita kiinnittyneinä toisiinsa. Niitä kutsutaan polyaromaateiksi. (Riazi 2005, 3–5)

Nafteenit eli sykloalkaanit ovat rengasmuotoisia tyydyttyneitä hiilivetyjä. C_nH_{2n} kaavaltaan. Syklopentaania, sykloheksaania ja niiden johdannaisia kuten esimerkiksi n-alkyyli syklopentaania löytyy normaalisti raakaöljystä. (Riazi 2005, 3–5)

Parafiineja kutsutaan myös alkaaneiksi, niiden kaava on C_nH_{2n+2} , kaavan n tarkoittaa hiiliatomien määrää. Parafiinit jaetaan kahteen ryhmään, normaaleihin ja

isoparafiinisiin. Normaalit parafiinit eli n-parafiinit ovat avoimia, suoraketjuisia tyydyttyneitä hiilivetyjä. Isoparafiinit ovat haarautuneita hiilivetyjä ja ne alkavat isobutaanilla (C₄H₁₀). (Riazi 2005, 3–5)

Työssä näytteinä olleista kevyestä kaasuöljystä, kaasuöljystä ja raskaasta kaasuöljystä, valmistetaan dieselpolttoainetta. Jakeita sekoitetaan toisiinsa reseptin mukaisesti ja seokseen lisätään eri lisäaineita, jonka jälkeen seoksesta analysoidaan eri ominaisuuksia.

Aromaattien pitoisuuksilla on merkitystä, koska dieselillä on määritetty raja-arvot aromaattipitoisuuksille. Tislauskolonnin syöttöliuoksen aromaattipitoisuutta ei voida määrittää Naantalin laboratoriossa, koska syöttöliuos on liian raskasta nestekromatografiselle aromaattien määrittämiselle. Jos syöttöliuoksen aromaattipitoisuus voitaisiin laskea, voitaisiin kaasuöljyn aromaattipitoisuutta arvioida etukäteen ja siten optimoida tuotantoa tehokkaammaksi, kun aromaattipitoisuutta ei tarvitsisi korjailla. Dieselin aromaattipitoisuutta pitää yleensä korjata muutaman kerran prosessin aikana. Tietämällä syöttöliuoksen aromaattipitoisuus voitaisiin diesel erä valmistaa nopeammin, koska joka korjauskerran jälkeen valmistussäiliötä pitää sekoittaa useita tunteja ja toimitus viivästyy. Menetelmän toimivuus toisi lisää nopeutta valmistusprosessiin.

Työn tarkoituksena on määrittää raskaiden öljyjakeiden ominaisuuksia, kuten aromaattipitoisuus laskennallisesti. Analysoimalla tuotteen taitekerroin, tiheys, 50 % tislauspiste ja rikki-pitoisuus, voidaan laskea tuotteen molekyylimassa. Molekyylimassan avulla voidaan laskea tuotteiden eri ominaisuuksia ASTM 3238:n n-D-M menetelmän mukaan.

Laskettuja tuloksia verrataan Nesteen Porvoon jalostamolla analysoituihin aromaattipitoisuuksiin. Tuotteen koostumus karakterisoidaan siellä massaspektrometrillä. Näin saadaan korrelaatio mitatun ja lasketun tuloksen välille. Kun data on analysoitu, tehdään Excel-pohja, jonka avulla voidaan laskea raskaan tuotteen aromaattipitoisuus. Menetelmä ei ole täysin tarkka, vaan suuntaa antava, mutta riittävä tuotannon optimointiin.

2 TEORIA

2.1 Molekyylipaino

Molekyylipainoa tarvitaan ASTM 3238 menetelmän mukaiseen aromaattipitoisuuden laskemiseen. Aromaattipitoisuutta tarvitaan tuotantoprosessin optimoimiseen. Molekyylipaino lasketaan käyttämällä Adriaan G. Goossensin laatimaa kaavaa. Sen laskemiseen tarvitaan 50 m-% tisluspistettä Kelvin asteina, joka saadaan ajamalla kaasukromatografinen määrittäminen näytteestä ja laskemalla siitä simuloitua tislauksarvoa.

$$M = 0,010770(TBP)^{(1,52869+0,06486 \ln(\frac{TBP}{1078-TBP}))} / d_{20} \quad (1)$$

TBP = GC tislauksen 50 % lämpötila Kelvin asteina.

d_{20} = Tiheys 20 °C:ssa.

M = Molekyylipaino.

(Goossens 1996, 987)

2.2 ASTM 3238

Tämän työn tarkoitus on ASTM 3238 standardin käyttäminen aromaattipitoisuuden laskemiseen. Standardin avulla voidaan laskea hiilen prosentuaalinen jakautuminen aromaattirenkaiden, nafteenirenkaiden ja parafiiniketjujen välillä olefiinivapaista öljyjakeista. Laskemiseen tarvitaan tuotteen taitekerroin, tiheys ja molekyylipaino. Menetelmä ei sovi öljyille, joiden hiilet ovat jakaantuneet yli 75 prosenttisesti renkaanmuotoisiksi tai jos niiden aromaattien pitoisuus ylittää nafteenipitoisuuden 1,5 kertaisesti. Molekyylissä saa olla enintään neljä hiilirengasta, joista enintään puolet saa olla aromaattisia. Kompleksisten öljyfraktioiden koos-

tumus ilmaistaan aromaattien, nafteenien ja parafiinien suhteiden avulla, joka sisältää hypoteettisen keskiarvomolekyylin. Koostumus voidaan myös ilmaista hiilen jakautumisen mukaan eli hiilen prosentuaalinen osuus aromaattirenkaissa, nafteenirenkaissa ja parafiiniketjussa. (ASTM International, 1358)

ASTM 3238 standardin mukaan ensin lasketaan kertoimet v ja w .

$$v = 2,51(n_D^{20} - 1,4750) - (d_4^{20} - 0,5810) \quad (2)$$

v = Menetelmään liittyvä tekijä, joka muuttaa vakioita, riippuen siitä onko se positiivinen vai negatiivinen.

$$w = (d_D^{20} - 0,8510) - 1,11(n_D^{20} - 1,4750) \quad (3)$$

w = Menetelmään liittyvä tekijä, joka muuttaa vakioita, riippuen siitä onko se positiivinen vai negatiivinen.

d_D^{20} = tiheys 20 °C

n_D^{20} = taitekerroin 20 °C

Aromaattisen hiilen määrä (C_A) lasketaan prosentuaalisesti. Kaavan vakio muuttuu, riippuen onko tekijä v positiivinen vai negatiivinen.

$$\text{jos } v > 0 \% C_A = 430v + \frac{3660}{M} \quad (4)$$

$$\text{jos } v < 0 \% C_A = 670v + \frac{3660}{M} \quad (5)$$

M = molekyylimassa

Rengasmaisen aromaattisen ja nafteenisen hiilen määrä lasketaan prosentuaalisesti (C_R). Kaava on erilainen riippuen onko tekijä w positiivinen vai negatiivinen.

$$\text{jos } w > 0 \% C_R = 820w - 3S + \frac{10000}{M} \quad (6)$$

$$\text{jos } w < 0 \% C_R = 1440w - 3S + \frac{10600}{M} \quad (7)$$

S = rikin massaprosentuaalinen määrä.

Nafteenisen ja parafiinisen hiilen määrä prosentuaalisesti lasketaan seuraavilla kaavoilla.

$$\% C_N = \% C_R - \% C_A \quad (8)$$

$$\% C_P = 100 - \% C_R \quad (9)$$

C_N = Nafteenisen hiilen määrä prosentuaalisesti.

C_P = Parafiinisen hiilen määrä prosentuaalisesti.

C_R = Aromaattisen ja nafteenisen hiilen määrä prosentuaalisesti.

C_A = Aromaattinen hiilen määrä prosentuaalisesti.

Keskimääräinen aromaattirenkaiden määrä per molekyyli (R_A).

$$\text{jos } v > 0 \quad R_A = 0,44 + 0,055 Mv \quad (10)$$

$$\text{jos } v < 0 \quad R_A = 0,44 + 0,080 Mv \quad (11)$$

Keskimääräinen renkaiden kokonaismäärä per molekyyli.

$$\text{jos } w > 0 \quad R_T = 1,33 + 0,146 M (w - 0,005 S) \quad (12)$$

$$\text{jos } w < 0 \quad R_T = 1,33 + 0,180 M (w - 0,005 S) \quad (13)$$

S = Rikin massaprocentuaalinen määrä.

Nafteenirenkaiden keskimääräinen määrä per molekyyli (R_N).

$$R_N = R_T - R_A \quad (14)$$

(ASTM International, 1358–1359)

Tiheyttä 20 °C:ssa tarvitaan ASTM 3238 standardin tekijöiden eli muuttujien laskeamiseen. Nafteenisen ja aromaattisen hiilen määrä riippuu siitä onko tekijä v ja w positiivinen vai negatiivinen.

3 MENETELMÄT

3.1 Rikkipitoisuuden määrittäminen

Rikkipitoisuus tarvitaan massaprosenttisesti, koska sitä tarvittiin ASTM 3238 standardin kertoimien v ja w laskemiseen. Rikkipitoisuuden mittausta perustuu röntgenfluoresenssiin ja se määritetään röntgenfluoresenssispektrofotometrillä. Röntgenlähteestä tuleva säteily osuu näytteeseen ja herättää siinä fluoresenssisäteilyä. Laitteessa oleva verrannollisuusanturi mittaa rikin aiheuttaman säteilyn ja laite ilmoittaa tuloksen massaprosentteina tunnettuihin referensseihin verrattuna.

Näytettä mitataan kyvetiin, jonka jälkeen näyte analysoidaan ja laite laskee näytteen pitoisuuden. Huoneenlämmössä jähmeitä näytteitä pitää lämmittää lämpökaapissa ennen kuin ne voidaan analysoida. (Selin 2013)

3.2 Aromaattisen hiilen määrittäminen

Aromaattinen hiili määritettiin, koska sen avulla voitiin laskea korrelaatio verrattuna laskettuihin aromaattipitoisuuksiin. Tätä tietoa käytettiin alustavaksi informaatioksi standardin mukaisen menetelmän toimivuudesta. Aromaattinen hiili tarkoittaa hiiliketjuja, joissa on aromaattirengas eli kuusi hiiltä renkaan muodossa. Näytteestä mitataan infrapunaspektrin maksimi- ja minimiabsorbanssi tietyllä aallonpituusalueella ja lasketaan niiden erotus. Menetelmä ei anna absoluuttista aromaattisen hiilen määrää, mutta korreloi hyvin pitoisuuden muutoksiin. Kyvetin ”ikkuna” on valmistettu kaliumbromidikiteistä. Jokainen kyveti kalibroidaan ennen käyttöönottoa. Analyysi perustuu Von G. Brandesin menetelmällä saatuihin tuloksiin. Analysoitaessa on huolehdittava ettei kyvetissä ole ilmakuplia. Näyte injisoidaan kyvetiin 2 ml ruiskulla. Raskaat näytteet ovat jähmeitä huoneenlämpötilassa ja niitä on lämmitettävä 60 °C:en lämpökaapissa ennen analysointia. (Ojala 2012)

3.3 Tiheyden määrittäminen

Tiheys määritettiin Anton Paarin tiheysmittarilla. Laitteessa on u-putki, joka värähtelee. Tiheyden mittausta perustuu näyteputken värähtelytaajuuden muutokseen suhteessa putken massaan. Raskaammat näytteet mitataan 60 °C:ssa ja kevyemmät 15 °C:ssa. Raskaammille näytteille on oma laite, joka muuttaa 60 °C:ssa olevan tiheyden 15 °C:en. U-putki huuhdellaan näytteellä ja täytetään niin, että ilmakuplia ei jää putkeen. (Selin 2013)

Tiheys 20 °C lasketaan seuraavalla kaavalla.

$$d_{20} = (d_{15} - 0,00234(293,15 - 288,15))/(1 - 0,0019(293,15 - 288,15)) \quad (15)$$

d_{20} = Tiheys 20 °C:ssä.

d_{15} = Tiheys 15 °C:ssä

(Riazi 2005, 302)

3.4 Taitekerroimen määrittäminen

Taitekerroin mitattiin 40 °C:ssa ja muutettiin sen jälkeen 20 °C:en laskennallisesti. Naantalin laboratorion menetelmää ei ole tehty yli 1,50 taitekerroimille, mutta laite soveltuu niihin kyllä, kunhan lämpötilan nostaa 40 °C:en, jotta näytteet pysyvät nestemäisinä. Laite kalibroidaan ionivaihdetulla vedellä ennen analyysiä. Taitekerroin on valon nopeuden suhde sen nopeuteen ilmassa. Laite antaa tulokset viiden desimaalin tarkkuudella. Menetelmän toistettavuus on 0,0002. Mitattavassa näytteessä ei saa olla ilmakuplia ja näytteen on oltava tasalaatuinen. (Ruotsalainen 2008)

Taitekerroin muunnetaan 40 °C:sta 20 °C:n.

$$n_{20} = n_T + 0,0004(T - 293,15K) \quad (16)$$

n_{20} = taitekerroin 20 °C:ssa.

n_T = Taitekerroin lämpötilassa mitatussa lämpötilassa, tässä tapauksessa 40 °C.

T = Mittauksessa käytetty lämpötila.

(Riazi 2005, 67)

3.5 SIMDIS GC-tislaus

Menetelmällä määritettiin tässä työssä kiehumisaluejakauma kaasukromatografisesti. Menetelmä perustuu simuloitun tislauksen tekniikkaan, jolla kaasukromatografisesti määritetään hiilivetyjakeiden kiehumisalueet. Näyte syötetään kaasukromatografiin, joka erottelee hiilivedyt kiehumispistejärjestyksessä. Ohjelma tallentaa kromatogrammin pinta-alan kumulatiivisesti. Kiehumispisteet määritetään kalibrointikäyrältä, jossa näytteen kanssa samoissa olosuhteissa ajettujen n-parafiinien kiehumispisteet on esitetty retentioajan funktiona.

Kevyemmät näytteet voidaan analysoida huoneenlämpöisinä. Raskaampia pitää lämmittää 70 °C:n lämpökaapissa, kunnes ne ovat nestemäisiä.

Tislauksen alkupiste on lämpötila, jossa näytteestä on eluoitunut 0,5 % ja tislauksen loppupiste on lämpötila, jossa näytteestä on eluoitunut 99,5 %. Detektorina käytettiin liekki-ionisaatiodektoria. (Söderlund 2013)

3.6 Massaspektrometrinen analyysi

Näytteet analysoidaan kenttäionisaatio-massaspektrometrisesti eli FIMS menetelmällä. Saadusta spektristä lasketaan eri hiilivetyryhmien suhteelliset pitoisuudet tarkoitukseen kehitetyllä tietokoneohjelmalla. Massaspektrometri mittaa molekyylin massan, kun se ensin konvertoi molekyylin kaasufaasi-ioniksi. Se välittää sähkövarauksen molekyyliin ja muuttaa siitä seuraavan sähköisesti varatun ionivuon sähkövirraksi, jonka tietojärjestelmä sitten lukee. Tietojärjestelmä muut-

taa sähkövirran digitaaliseksi informaatioksi, josta saadaan massaspektri. Näytteet erotettiin aromaattisiin ja ei aromaattisiin fraktioihin ennen määrittystä. Tämä analyysi tehtiin Neste OY:n Porvoon laboratoriossa. (Keskiniva 2013)

4 NÄYTTEET

Näytteinä olivat RT-KAK eli kevyt kaasuöljy, RT-KA eli kaasuöljy, RT-KAR eli raskas kaasuöljy, TCC-KOKONS eli TCC -tornin kokonaissyöttö ja TCC-TUORES eli TCC -tornin tuoresyöttö. Kaasuöljy on diesel-öljyn pääkomponentti. Kaasuöljy sisältää raakaöljyn tislauksen keskiraskaat jakeet.

TCC -syötöt menevät TCC -yksikköön. TCC -yksikkö pilkkoo raskaan öljyisyyden matalassa paineessa ja korkeassa lämpötilassa katalyytin avulla kevyemmiksi öljyjakeiksi, jotka erotetaan tislaamalla toisistaan. (Maja 2010)

Näytteinä olleet kaksi TCC -yksikön pilkottavaa syöttövirtaa ovat väriltään mustia ja huoneenlämmössä olomuodoltaan kiinteitä. TCC -näytteitä piti lämmittää aina ennen analysointia muutaman tunnin ajan 60 °C:n lämpökaapissa. Näytteet sekoitettiin ravistamalla ennen analysointia, koska syöttönäytteet sisältävät sekä kevyitä ja raskaita jakeita, jotka erottuvat, jos näytepullo on paikallaan.

Kaasuöljynäytteistä raskas kaasuöljy (RT-KAR) oli huoneenlämpöisenä kiinteä ja sitä lämmitettiin ennen analysointia lämpökaapissa 60 °C:ssa. Kevyt kaasuöljy (RT-KAK) ja kaasuöljy (RT-KA) olivat huoneenlämmössä nestemäisiä, eikä niitä tarvinnut lämmittää.

Näytteet otettiin linjastoista, joissa ne kulkevat keskeytymättä osana prosessia. Näytteitä tuotiin kahdeksana eri päivänä aina samasta putken kohdasta. Näytteet 1 – 8 numeroitiin tuontipäivämäärän järjestyksen mukaan.

5 TYÖN SUORITUS

5.1 Analysointi

Työssä analysoitiin yhteensä 40 näytettä, joista jokaisesta määritettiin tiheys, taitekerroin, aromaattinen hiili, rikki ja simuloitu tislauk, joka tehtiin kaasukromatografilla.

Raskaita jakeita ei pystytä tislamaan perinteisellä menetelmällä, vaan on käytettävä GC-tislausta SIMDIS menetelmää. RT-KAR ja TCC -syötöt analysoitiin raskaille näytteille sopivalla kaasukromatografilla. Näytteitä lämmitettiin ja ne syötettiin käsin neulalla laitteeseen. RT-KAK ja RT-KA voitiin analysoida normaalilla kaasukromatografilla, jossa oli automaattinen syöttö. Tämä oli mahdollista, koska nämä näytteet eivät jähmety huoneenlämmössä kuten raskaammat näytteet. GC-tislaustuloksista tärkein on 50 m-% tislaukspisteen lämpötila. Sitä tarvitaan molekyylimassan laskemiseen Goosenssin molekyylimassa kaavaa käyttäen (kaava 1).

Taitekerroin analysoitiin 40 °C:ssa, koska muuten raskaat näytteet jähmettyisivät linssin päälle. Normaali analysointilämpötila on 20 °C, joten lämpötila nostettiin ennen analysointia. Näytettä pipetoitiin linssin päälle noin 0,5 ml ja käynnistettiin mittaus. Tulokset muunnetaan 20 °C:n laskukaavalla.

Raskaiden tuotteiden tiheys analysoidaan u-putki menetelmällä 60 °C:ssa ja kevyempien tuotteiden tiheys suoraan 15 °C:ssa. 15 °C tiheys muutetaan sen jälkeen 20 °C:n tiheydeksi. Tiheys mitattiin Anton Paarin digitaalisella tiheysmittarilla. Kevyet RT-KAK ja RT-KA mitattiin 15 °C:ssa ja raskaat RT-KAR, TCC-tuoresyöttö ja TCC-kokonaissyöttö mitattiin 60 °C:ssa. Näytettä otettiin pullosta ruis-kulla ja syötettiin u-putkeen. U-putkea oli huuhdeltava muutaman kerran näytteellä ennen määrittystä. Oli varmistettava, että putkeen ei jää ilmakuplia, jotka vääristävät tulosta.

Rikkipitoisuus analysoidaan röntgenfluoresenssispektrofotometrillä. Rikkimäärittystä varten tehtiin ensin näytekuppi, jossa kahden kappaleen väliin laitettiin muovikalvo. Näytettä lisättiin merkkiin asti ja kuppi asetettiin laitteeseen. Laitteessa oli sisäisiä standardeja, joita verrattiin näytteeseen ja näin saatiin määritettyä näytteen rikkipitoisuus. Tulokset saatiin massaprosentteina.

Aromaattinen hiili määritettiin FTIR-spektrofotometrillä, joka on infrapuna spektrofometri. Menetelmä ei anna absoluuttista aromaattisen hiilen määrää mutta korreloi hyvin pitoisuuden muutoksiin. Se perustuu Von G. Brandesin menetelmällä saatuihin pitoisuuksiin. Näyte ruiskutettiin kaliumbromidikyvetiin ja varmistettiin, ettei kyvetissä ole ilmakuplia. Kyvetti asetettiin laitteeseen ja aromaattinen hiilipitoisuus analysoitiin prosentteina. Kyvetti puhdistettiin ensin tolueenilla ja sitten iso-oktaanilla. Raskaat näytteet jähmettyvät helposti kyvetiin ja silloin tolueenia oli kuumennettava ennen pesua. Lämmintä tolueenia otettiin ruiskuun ja sitten kyvetti puhdistettiin tolueenilla kunnes siinä ei näkynyt enää epäpuhtauksia. Kyvetti huuhdeltiin lopuksi iso-oktaanilla ja kuivattiin paineilmalla.

5.2 Näytteiden käsittely ja työturvallisuus

Näytteitä käsiteltäessä noudatettiin varovaisuutta, koska näytteet sisälsivät paljon karsinogeenia ja muita terveydelle haitallisia yhdisteitä. Työskentelyssä laboratoriossa käytettiin asianmukaisia suojarusteita, kuten suojakäsineitä ja suojalaseja. Vaatteiden piti olla tulenkestäviä ja peittää sekä kätet että jalat.

Huoneenlämmössä kiinteinä olevat näytteet piti lämmittää vähintään 60 °C lämpökaapissa, jolloin ne ovat polttavan kuumia. Suojakäsineitä oli pidettävä kuumia näytteitä käsiteltäessä. Näytepulloja sai avata vain vetokaapissa, koska niistä höyrystyi haitallisia ja syttyviä yhdisteitä. Ennen määrittäisiä näytteet sekoitettiin hyvin tasalaatuisuuden saavuttamiseksi.

6 TULOKSET

Työssä näytteinä oli viisi erilaista jaeetta ja kustakin jakeesta oli 8 eri näytettä. Näytteet on numeroitu 1 - 8 näytteen tuontipäivämäärän mukaan, siis näytteet ovat eri päiviltä. Kevyt kaasuöljy, kaasuöljy, raskas kaasuöljy, TCC tornin tuore-syöttö ja kokonaissyöttö. Kaasuöljy on huoneenlämmössä nestemäistä ja muut jähmettyvät huoneenlämmössä, joten niitä on ennen analysointia lämmitettävä lämpökaapissa. Ensimmäin määritettiin tiheys, taitekerroin, GC-tislauksen 50 % lämpötila, rikin massaprosenttinen määrä ja aromaattinen hiili massaprosentteina. Kevyttä kaasuöljyä ei pystytty analysoimaan massaspektrometrillä, joten se jätettiin taulukoimatta.

Taulukoissa 1 – 4 näkyvät määritetyt arvot, joita tarvittiin molekyylimassan ja aromaattipitoisuuden laskemiseen. Taulukossa on myös Porvoossa massaspektrometrillä määritetty aromaattipitoisuus.

Taulukko 1. RT-KA eli kaasuöljyn, analysoidut mittaustulokset.

		Tiheys 20 °C g/cm ³	Taiteker- roin 20 °C	GC-tislaus 50% (K)	Rikki m-%	Aromaattinen Hiili (m-%)	Aromaattit MS (m-%)
1	RT KA	0,8622	1,48023	603,2	0,989	18,0	37,4
2	RT KA	0,8631	1,48138	608,8	1,02	17,7	36,3
3	RT KA	0,8633	1,48162	610,0	1,06	17,6	39
4	RT KA	0,8666	1,48349	613,2	1,076	18,0	36,9
5	RT KA	0,8712	1,48606	623,8	1,203	18,3	38,9
6	RT KA	0,8637	1,48185	611,0	1,151	17,9	34,2
7	RT KA	0,8683	1,48443	619,8	1,197	18,2	37,9
8	RT KA	0,8609	1,4804	606,2	1,09	17,9	36,5

Taulukko 2. RT1KAR eli raskaan kaasuöljyn, analysoidut mittaustulokset.

		Tiheys 20 °C g/cm ³	Taiteker- roin 20 °C	GC-tislaus 50% (K)	Rikki m-%	Aromaattinen Hiili (m-%)	Aromaattit MS (m-%)
1	RT1 KAR	0,8913	1,49639	700,2	1,42	19,5	44,3
2	RT1 KAR	0,8953	1,4989	709,2	1,55	19,8	45,5
3	RT1 KAR	0,8957	1,49885	703,2	1,49	19,5	45,1
4	RT1 KAR	0,9054	1,50437	744,2	1,54	19,8	47,2
5	RT1 KAR	0,9136	1,50907	762,2	1,68	20,8	49,7
6	RT1 KAR	0,8960	1,49868	718,2	1,56	19,2	40,4
7	RT1 KAR	0,9032	1,50286	729,2	1,61	19,7	44,0
8	RT1 KAR	0,8941	1,49799	693,2	1,55	19,3	39,8

Taulukko 3. TCC-tuores eli TCC-tuoresyötön analysoidut mittaustulokset.

		Tiheys 20 °C g/cm ³	Taiteker- roin 20 °C	GC-tislaus 50% (K)	Rikki m-%	Aromaattinen Hiili (m-%)	Aromaattit MS (m-%)
1	TCC- tuores	0,9156	1,5118	758,2	1,24	24,3	51,6
2	TCC- tuores	0,9216	1,51095	761,2	0,98	24,4	53,8
3	TCC- tuores	0,9269	1,51122	767,2	0,72	26,5	55,7
4	TCC- tuores	0,9254	1,51245	769,2	0,87	25,7	55,1
5	TCC- tuores	0,9262	1,51243	759,2	0,85	26,0	55,7
6	TCC- tuores	0,9186	1,51411	753,2	1,33	25,0	52,0
7	TCC- tuores	0,9186	1,51409	762,2	1,28	24,7	50,4
8	TCC- tuores	0,9092	1,50848	738,2	1,00	24,3	44,1

Taulukko 4. TCC-kokons eli TCC kokonaissyötön analysoidut mittaustulokset.

		Tiheys 20 °C g/cm ³	Taiteker- roin 20 °C	GC-tislaus 50% (K)	Rikki m-%	Aromaattinen Hiili (m-%)	Aromaattit MS (m-%)
1	TCC- ko- kons	0,9242	1,52186	721,2	1,22	29,5	49,4
2	TCC- ko- kons	0,9299	1,52261	732,2	1,01	29,7	51,6
3	TCC- ko- kons	0,9383	1,52765	742,2	0,78	32,0	57,5
4	TCC- ko- kons	0,9354	1,5262	744,2	0,94	31,3	55,3
5	TCC- ko- kons	0,9362	1,52627	755,2	0,93	31,9	59,6
6	TCC- ko- kons	0,9303	1,52645	734,2	1,36	31,5	49,6
7	TCC- ko- kons	0,9298	1,52645	744,2	1,29	30,3	51,3
8	TCC- ko- kons	0,9251	1,525	701,2	1,03	31,2	46,4

Taulukoiden 1 – 4 arvojen avulla laskettiin seuraavat tulokset ASTM D 3238 standardin kaavojen avulla.

Ca % on ASTM 3238 menetelmän mukaan laskettu aromaattisen hiilen määrä prosentuaalisesti.

Cr % on ASTM 3238 menetelmän mukaan laskettu aromaattisen + nafteenisen hiilen määrä prosentuaalisesti.

Cn % on ASTM 3238 menetelmän mukaan laskettu nafteenisen hiilen määrä prosentuaalisesti.

Cp % on ASTM 3238 menetelmän mukaan laskettu parafiinisen hiilen määrä prosentuaalisesti.

Ra on aromaattirenkaiden keskiarvoinen määrä per molekyyli.

Rt on kokonaisrenkaiden keskiarvoinen määrä per molekyyli.

Rn on nafteenirenkaiden keskiarvoinen määrä per molekyyli.

Taulukko 5. Kaasuöljyn lasketut aromaatti-, nafteeni ja parafiinipitoisuudet massaprosenttisesti.

		Ca %	Cr %	Cn %	Cp %	Ra	Rt	Rn	Molekyylipaino g/mol
1	RT1KA	15,7	42,2	26,4	57,8	0,47	1,35	0,88	246
2	RT1KA	16,3	40,9	24,6	59,1	0,49	1,33	0,83	251
3	RT1KA	16,4	40,5	24,1	59,5	0,50	1,32	0,82	252
4	RT1KA	16,8	41,2	24,3	58,8	0,52	1,36	0,84	255
5	RT1KA	17,1	40,7	23,6	59,3	0,6	1,4	0,85	264
6	RT1KA	16,4	40,2	23,8	59,8	0,50	1,31	0,80	253
7	RT1KA	16,8	40,3	23,5	59,7	0,53	1,36	0,83	261
8	RT1KA	16,3	40,1	23,8	59,9	0,49	1,27	0,78	249

Taulukko 6. Raskaan kaasuöljyn lasketut aromaatti-, nafteeni ja parafiinipitoisuudet massaprosenttisesti.

		Ca %	Cr %	Cn %	Cp %	Ra	Rt	Rn	Molekyylipaino g/mol
1	RT1KAR	16,2	37,8	21,6	62,2	0,70	1,81	1,11	351
2	RT1KAR	16,8	37,5	20,7	62,5	0,75	1,86	1,11	362
3	RT1KAR	16,9	38,8	21,9	61,2	0,73	1,89	1,15	354
4	RT1KAR	17,2	37,6	20,4	62,4	0,88	2,18	1,30	412
5	RT1KAR	18,2	38,1	19,9	61,9	0,99	2,38	1,38	438
6	RT1KAR	16,0	37,3	21,4	62,7	0,74	1,93	1,19	375
7	RT1KAR	17,0	38,3	21,3	61,7	0,82	2,08	1,26	389
8	RT1KAR	17,0	39,1	22,1	60,9	0,71	1,82	1,11	340

Taulukko 7. TCC tuoresyötön lasketut aromaatti-, nafteeni ja parafiinipitoisuudet massaprosenttisesti.

		Ca %	Cr %	Cn %	Cp %	Ra	Rt	Rn	Molekyylipaino g/mol
1	TCC-tuores	20,4	39,0	18,5	61,0	1,10	2,43	1,34	430
2	TCC-tuores	16,9	45,3	28,4	54,7	0,91	2,96	2,05	433
3	TCC-tuores	14,8	49,8	35,0	50,2	0,80	3,39	2,59	441
4	TCC-tuores	16,7	46,8	30,1	53,2	0,92	3,18	2,26	445
5	TCC-tuores	16,6	48,4	31,8	51,6	0,88	3,16	2,28	427
6	TCC-tuores	21,8	39,7	17,8	60,3	1,15	2,41	1,26	421
7	TCC-tuores	21,5	39,0	17,5	61,0	1,17	2,47	1,29	436
8	TCC-tuores	20,2	39,3	19,0	60,7	1,01	2,27	1,26	400

Taulukko 8. TCC kokonaissyötön lasketut aromaatti-, nafteeni ja parafiinipitoisuudet massaprosenttisesti.

		Ca %	Cr %	Cn %	Cp %	Ra	Rt	Rn	Molekyylipaino g/mol
1	TCC-kokons	29,1	40,9	11,8	59,1	1,34	2,14	0,80	368
2	TCC-kokons	27,0	44,5	17,5	55,5	1,29	2,50	1,21	382
3	TCC-kokons	28,6	46,7	18,1	53,3	1,41	2,77	1,35	394
4	TCC-kokons	28,2	44,9	16,7	55,1	1,41	2,66	1,25	398
5	TCC-kokons	27,5	44,4	16,9	55,6	1,44	2,77	1,33	416
6	TCC-kokons	30,9	40,1	9,2	59,9	1,49	2,20	0,70	385
7	TCC-kokons	30,8	38,9	8,1	61,1	1,55	2,23	0,68	401
8	TCC-kokons	32,9	41,6	8,7	58,4	1,40	2,00	0,60	340

Porvoon laboratoriossa näytteet analysoitiin massaspektrometrilla, jolla saatiin selville näytteen koostumus komponenteittain. Alkyylibentseenit – fenantreenit, antraseenit ovat aromaattisia yhdisteitä. Parafiinit ovat yhdessä rivissä. Nafteenit ovat mono – heksanafteenit. Taulukko 9 on kaasuöljyn massaspektrometrianalyysin tulokset. Raskas kaasuöljy, TCC-tuoresyöttö ja TCC-kokonaissyöttö löytyvät liitteinä.

Taulukko 9. Kaasuöljyn massaspektrometrisesti määritetyt aromaatti, nafteeni ja parafiinipitoisuudet.

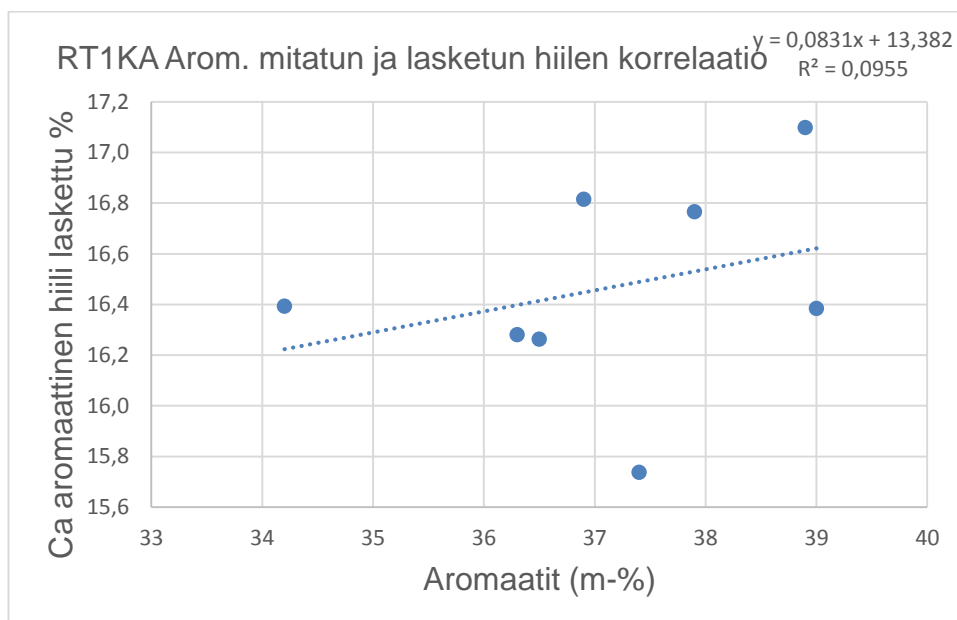
RT1KA	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
c/h tyyd	5,86	5,88	5,9	5,91	5,95	5,92	5,94	5,88
mol-p tyyd	279,8	284,8	296,9	317,3	332,4	302	310,6	295,8
mol-p arom	258,3	263,3	276	299,6	319,3	268,8	282,6	268,1
c/h arom	8,21	8,18	8,08	7,93	7,82	8,19	8,06	8,15
Alkyylibentseenit	9,5	9	9,4	8,6	8,8	8	9	9,2
Indaanit, tetraliinit	8	7,6	8,1	7,2	7,2	6,4	7,1	6,9
Indeenit, dihydronaftaleenit	5,4	5,2	5,9	5,4	5,6	4,8	5,2	5,1
Naftaleenit	5,9	5,7	5,7	5,4	5,7	5,9	6,1	5,9
Bifenyylit	4,6	4,5	5	4,9	5,3	4,7	5	4,7
Fluoreenit, asenaftyleenit	2,2	2,3	2,7	2,9	3,4	2,4	3	2,5
Fenantreenit, antraseenit	1,8	2	2,3	2,5	2,9	2,1	2,5	2
Parafiinit	33,9	32,9	30,6	32,1	28,4	33,8	28,9	33,8
Mononafteenit	17	17,6	17	16,8	16,1	16,4	16,5	17
Dinafteenit	7,7	8,3	8,1	7,8	8,2	7,7	8,6	7,7
Trinafteenit	3	3,4	3,4	3,5	4,1	3,1	4,1	3
Tetranafteenit	1	1,3	1,6	2,2	3,2	3,3	3	1,7
Pentanafteenit	0	0,1	0,4	0,7	1,1	1,3	1,1	0,4
Heksanafteenit						0	0	0
Yhteensä	100	99,9	100,2	100	100	99,9	100,1	99,9
Nafteenit	28,7	30,7	30,5	31	32,7	31,8	33,3	29,8
Parafiinit	33,9	32,9	30,6	32,1	28,4	33,8	28,9	33,8
Aromaattit	37,4	36,3	39,1	36,9	38,9	34,3	37,9	36,3

Taulukoissa 10 - 13 ovat määritetyt aromaattinen hiili m-%, Porvoossa määritetyt aromaattipitoisuudet pylväskromatografisesti ja massaspektrometrisesti sekä menetelmän mukaan lasketut aromaattisen hiilen %.

Kuvissa 1 – 4 on Porvoossa määritetyn aromaattipitoisuuden ja menetelmän mukaan lasketun aromaattisen hiilen korrelaatio. Korrelaation laskemiseen on käytetty massaspektrometrillä määritettyjä arvoja.

Taulukko 10. Kaasuöljyn lasketut ja massaspektrometrillä analysoidut aromaattipitoisuudet.

	Arom. Hiili (m-%)	Aromaattit PK (m-%)	Ca aromaattinen hiili (ASTM 3238 mukaan) laskettu %	Aromaattit MS m-%
RT1KA	18,010	37,4	15,7	37,4
RT1KA	17,707	36,3	16,3	36,3
RT1KA	17,555	39,0	16,4	39,1
RT1KA	17,982	36,9	16,8	36,9
RT1KA	18,296	38,9	17,1	38,9
RT1KA	17,938	34,2	16,4	34,3
RT1KA	18,235	37,9	16,8	37,9
RT1KA	17,917	36,5	16,3	36,3

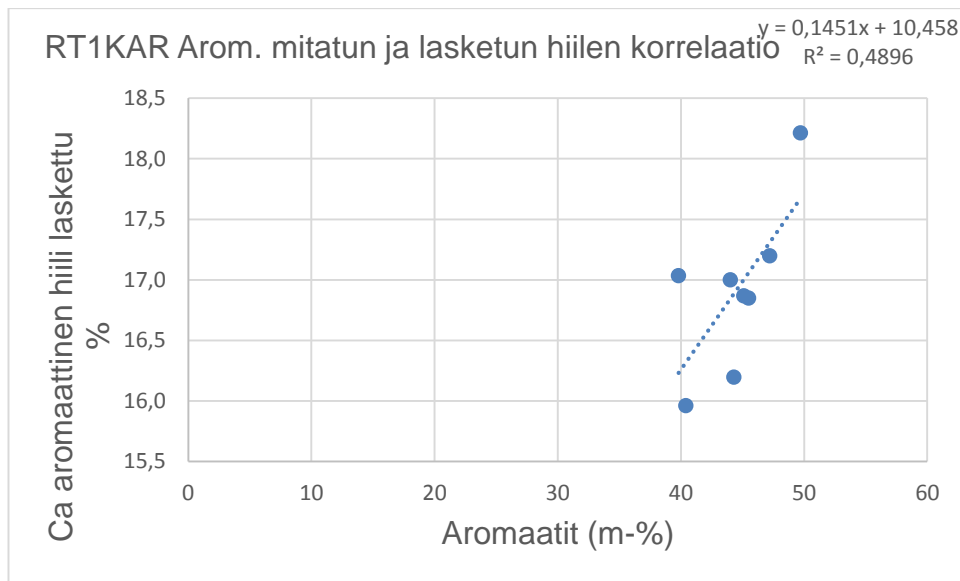


Kuva 1. Kaasuöljyn lasketun ja massaspektrometrillä analysoidun aromaattipitoisuuksien korrelaatio.

Raskaan kaasuöljyn aromaattipitoisuudet.

Taulukko 11. Raskaan kaasuöljyn lasketut ja massaspektrometrillä analysoidut aromaattipitoisuudet.

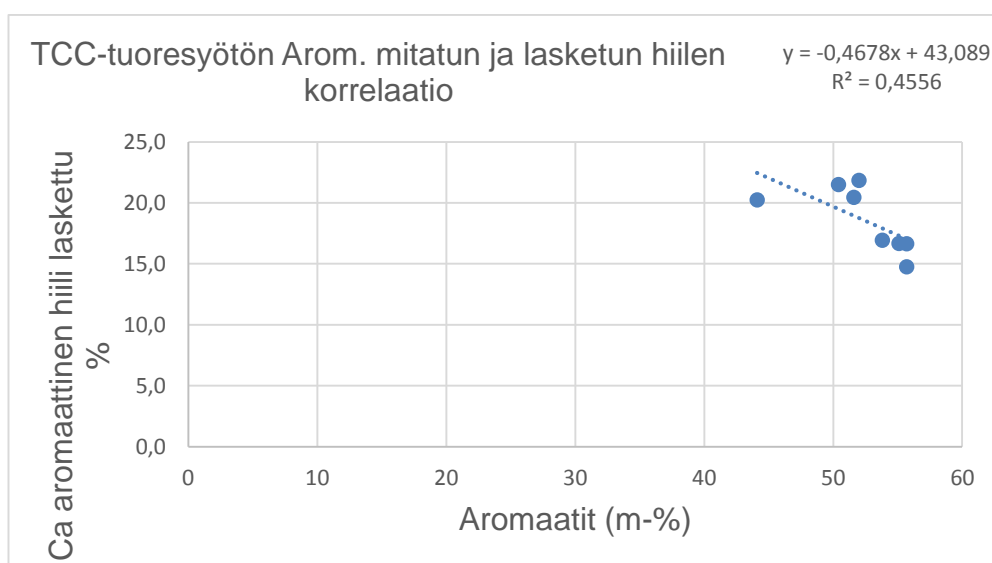
	Arom. Hiili (m%)	Aromaattit PK (m-%)	Ca aromaattinen hiili laskettu %	Aromaattit MS m-%
RT1KAR	19,5085	44,3	16,2	44,4
RT1KAR	19,7952	45,5	16,8	45,3
RT1KAR	19,5076	45,1	16,9	47,5
RT1KAR	19,8101	47,2	17,2	50,2
RT1KAR	20,7561	49,7	18,2	53,7
RT1KAR	19,2204	40,4	16,0	43,5
RT1KAR	19,7466	44,0	17,0	49,9
RT1KAR	19,3021	39,8	17,0	46,5



Kuva 2. Raskaan kaasuöljyn lasketun ja massaspektrometrillä analysoidun aromaattipitoisuuksien (m- %) korrelaatio.

Taulukko 12. Tuoresyötön lasketut ja massaspektrometrillä analysoidut aromaattipitoisuudet.

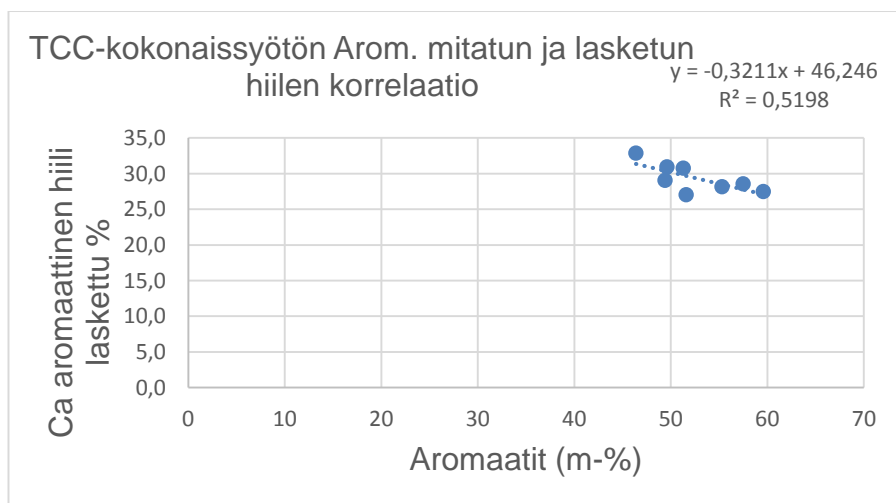
	Arom. Hiili (m-%)	Aromaattit PK (m-%)	Ca aromaattinen hiili laskettu %	Aromaattit MS m-%
TCC-tuores	24,2503	51,6	20,4	54,9
TCC-tuores	24,4007	53,8	16,9	56,6
TCC-tuores	26,4594	55,7	14,8	59,4
TCC-tuores	25,6964	55,1	16,7	59,3
TCC-tuores	26,0048	55,7	16,6	59,8
TCC-tuores	24,9516	52,0	21,8	56,1
TCC-tuores	24,6537	50,4	21,5	56,6
TCC-tuores	24,3057	44,1	20,2	51,2



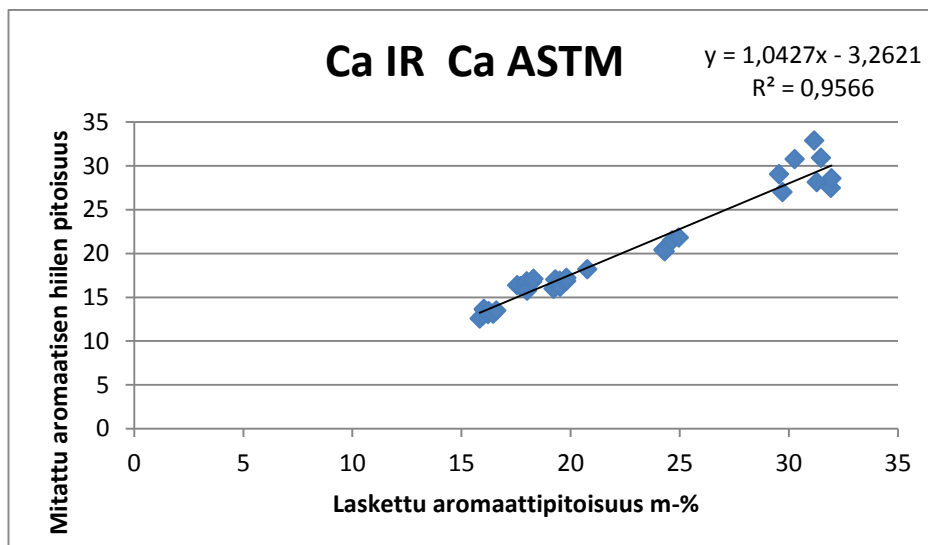
Kuva 3. TCC-tuoresyötön lasketun ja massaspektrometrillä analysoidun aromaattipitoisuuksien (m- %) korrelaatio.

Taulukko 13. Kokonaissyötön lasketut ja massaspektrometrillä analysoidut aromaattipitoisuudet.

	Arom. Hiili (m-%)	Aromaattit PK (m-%)	Ca aromaattinen hiili laskettu %	Aromaattit MS m-%
TCC-kokons	29,542	49,4	29,1	55,9
TCC-kokons	29,7126	51,6	27,0	59,4
TCC-kokons	31,953	57,5	28,6	61,2
TCC-kokons	31,2781	55,3	28,2	59,9
TCC-kokons	31,9316	59,6	27,5	62,7
TCC-kokons	31,4695	49,6	30,9	57,5
TCC-kokons	30,2706	51,3	30,8	57,2
TCC-kokons	31,1662	46,4	32,9	53,4



Kuva 4. TCC-kokonaissyötön lasketun ja massaspektrometrillä analysoidun aromaattipitoisuuksien (m-%) korrelaatio.



Kuva 5. Lasketun aromaattipitoisuuden ja mitatun aromaattisen hiilen korrelaatio.

Naantalın laboratoriossa analysoitu aromaattinen hiili ja ASTM 3238 standardin mukaan lasketut aromaattipitoisuudet korreloivat toistensa kanssa hyvin.

6.1 Tulosten tarkastelu

Lasketun ja mitatun aromaattipitoisuuden selityskertoimet eivät ole riittävän hyviä määrittämään aromaattipitoisuutta tällä menetelmällä. Paras selityskerroin saatiin TCC kokonaissyötölle ja se oli vain 0,5198. RT-KAR eli raskaan kaasuöljyn korrelaatio oli 0,4896. TCC tuoresyötön selityskerroin oli 0,4556. RT-KA eli kaasuöljyn selityskerroin oli huonoin 0,0955. Lasketun ja massaspektrometrillä määritettyjen aromaattien pisteet korreloivat kuvaajassa niin huonosti, että kyseessä ei voi olla yksittäinen mittausvirhe. Koska aromaattien pitoisuutta ei pysty laskemaan luotettavasti, niin myöskään parafiinien eikä nafteenien pitoisuuksia pysty laskemaan. Kuvan 5 mukaan laskettu aromaattipitoisuus korreloi mitatun aromaattisen hiilen kanssa, mutta ei korreloi massaspektrometrillä määritettyjen tulosten kanssa.

6.2 Virhearviointi

Naantalissa tehtyjen analyysien ja Porvoon aromaattimääritysten välillä oli pitkä aika, noin puoli vuotta. Näytteiden koostumus on voinut muuttua pitkän säilytyksen aikana, jolloin tuloksia ei voida pitää luotettavina. Massaspektrometrinen komponenttien määrittäminen on aikaa vievä analyysi. Näytteiden analyysien väli oli liian pitkä. Näytteen analyysien kanssa samana päivänä analysoitu aromaattisen hiilen pitoisuus korreloi lasketun aromaattipitoisuuden kanssa hyvin eli aluksi standardin mukainen menetelmä vaikutti toimivan hyvin. Menetelmän mukaan aromaattirenkaiden määrä ei saa ylittää 1,5 kertaista nafteenien määrää. Massaspektrometrisesti määritettyjen tulosten mukaan TCC tuoresyötön ja TCC kokonaissyötön aromaattien pitoisuus ylittää 1,5 kertaista nafteenien määrän, joten menetelmä ei sovellu kyseisille näytteille. Osa raskaan kaasuöljyn näytteistä ylittävät kyseisen rajan, vain kaasuöljy soveltuu menetelmän mukaiseksi näytteeksi.

6.3 Yhteenveto

Standardin laskukaavojen avulla lasketut aromaattipitoisuudet eivät korreloineet tarpeeksi hyvin massaspektrometrillä määritettyjen tulosten kanssa. Koska aromaattipitoisuudet eivät korreloineet, niin ei parafiini- ja nafteenipitoisuuksiakaan voitu laskea. Porvoon laboratorion massaspektrometrianalysointi kesti liian kauan, jotta tulokset ovat vertailukelpoisia. Tulokset olisivat voineet olla paremmat, jos näytteet olisi analysoitu nopeammin massaspektrometrillä, koska niiden koostumus on voinut muuttua säilytyksessä.

LÄHTEET

ASTM International, ASTM D3238-95(2005), Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA 1358–1359

Bela G. Liptak Instrument Engineers' Handbook, Fourth Edition, Volume One: Process Measurement and Analysis: Process Measurement and Analysis Vol 1 s. 847 – 848

Goossens Adriaan G. Prediction of the Molecular weight of petroleum fractions Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, s. 985-988

Keskiniva Jaana, Perusllyjen FIMS-ryhmäanalyysi, Menetelmäohje 1.3.2013

Lietosaari Taina, Aromaatti- ja ei-aromaattifraktioiden erotus hiilivetynäytteistä pylväskromatografisesti, 26.8.2005

Maja Jarmo, TCC:n Prosessikuvaus, 5.10.2010

Ojala Kalle, Aromaattinen hiili FTIR spektrofotometrillä Menetelmäohje 14.11.2012

Ruotsalainen Armi, Taitekerroin, Menetelmäohje 3.10.2008

Selin Pirjo, Rikkipitoisuus röntgenfluoresenssispektrofotometrillä Menetelmäohje 1.2.2013

Selin Pirjo, Tiheys digitaalisella tiheysmittarilla Menetelmäohje 25.3.2013

Söderlund Anne, Kaasukromatografinen kiehumisaluejakauma, 8.12.2013

Riazi, M.-R. 2005 Characterization and properties of petroleum fractions USA: ASTM

Öljy- ja biopolttoaineala ry. Öljynjalostus. Viitattu 13.12.2015 <http://www.oil.fi/fi/oljytuotteet/oljynjalostus>

Massaspektrometrisesti määritetyt aromaatti-, nafteeni- ja parafiinipitoisuudet

Taulukko 14. Raskaan kaasuöljyn massaspektrometrisesti määritetyt aromaatti-, nafteeni- ja parafiinipitoisuudet.

RT1KAR	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
c/h tyyd	6,02	6	5,99	6,07	6,1	6,05	6,16	6,14
mol-p tyyd	356,3	369,2	378,4	398	395,5	368	395,2	371,2
mol-p arom	336,1	349,2	354,9	366,5	401,6	356	387,8	361,9
c/h arom	7,72	7,34	7,39	7,27	6,77	7,62	6,83	7,19
Alkyylibentseenit	9,2	9,6	11,4	12	12,4	10,5	12,2	11,9
Indaanit, tetraliinit	7,8	8,1	8,9	8,8	9	7,2	8,6	8,3
Indeenit, dihydronaftaleenit	6,2	6,2	6,4	6,7	6,8	5,7	6,2	5,6
Naftaleenit	6,4	6,7	6,6	7,1	7,3	6,1	6,6	6
Bifenyylit	6,1	6,1	6	6,5	7,1	5,7	6,3	5,9
Fluoreenit, asenaftyleenit	4,8	4,6	4,4	4,9	5,8	4,4	5,3	4,7
Fenantreenit, antraseenit	3,9	4	3,8	4,2	5,3	3,9	4,7	4,1
Parafiinit	21,7	22,2	23,4	18,5	16,3	22,8	15,4	19,6
Mononafteenit	14,4	14,1	13,9	12,8	11,6	14,5	12,8	13,1
Dinafteenit	8,2	7,6	7,5	7,3	6,9	8	7,6	7,8
Trinafteenit	4,6	4,3	4	4,4	4,4	4,4	5,3	4,6
Tetranafteenit	4,6	4,4	2,6	3,3	3,3	3,3	4	3,6
Pentanafteenit	2,1	1,9	1,2	2,2	2,3	2,3	3,1	2,7
Heksanafteenit				1,2	1,4	1,2	2,1	2,1
Yhteensä	100	99,8	100,1	99,9	99,9	100	100,2	100
Nafteenit	33,9	32,3	29,2	31,2	29,9	33,7	34,9	33,9
Parafiinit	21,7	22,2	23,4	18,5	16,3	22,8	15,4	19,6
Aromaattit	44,4	45,3	47,5	50,2	53,7	43,5	49,9	46,5

Taulukko 15. TCC-tuoresyötön massaspektrometrisesti määritetyt aromaatti, nafteeni ja parafiinipitoisuudet.

TCC-Tuores	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
c/h tyyd	6,1	6,1	6,12	6,15	6,14	6,05	6,17	6,19
mol-p tyyd	413	404,9	423,8	415,9	423,2	395,5	397,2	392,7
mol-p arom	398,7	408,3	404,9	415,9	398,7	368,5	377,4	365,7
c/h arom	6,97	7,1	6,87	6,74	6,85	7,57	7,6	7,74
Alkyylibentseenit	11,8	11,8	12,3	12,4	12,5	13,2	12,8	11,6
Indaanit, tetraliinit	9,8	9,9	10,5	10,4	10,6	10	10,2	9,2
Indeenit, dihydronaftaleenit	6,6	7	7,3	7,2	7	7	6,7	5,6
Naftaleenit	7,3	7,4	7,6	7,6	7,7	7,6	7,7	6,6
Bifenyylit	7,4	7,7	7,8	7,8	8,1	7,3	7,3	7
Fluoreenit, asenaftyleenit	6,5	6,8	7,4	7,3	7,4	6,1	6,4	6
Fenantreenit, antraseenit	5,5	6	6,5	6,6	6,5	4,9	5,5	5,2
Parafiinit	15,2	14,9	13,3	13,8	12,9	17,1	14	16
Mononafteenit	11,1	10,5	9,8	9,4	9,5	12	10,7	11,3
Dinafteenit	6,9	6,6	6,2	5,9	6,2	6,7	6,7	6,8
Trinafteenit	4,5	4,2	4,2	3,8	4,1	3,6	4,1	4,2
Tetranafteenit	3,4	3,4	3,1	3,1	3,3	2,4	3,4	3,9
Pentanafteenit	2,4	2,4	2,3	2,7	2,6	1,4	2,6	3,5
Heksanafteenit	1,5	1,5	1,6	2,1	1,7	0,3	1,9	3,4
Yhteensä	99,9	100,1	99,9	100,1	100,1	99,6	100	100,3
Nafteenit	29,8	28,6	27,2	27	27,4	26,4	29,4	33,1
Parafiinit	15,2	14,9	13,3	13,8	12,9	17,1	14	16
Aromaattit	54,9	56,6	59,4	59,3	59,8	56,1	56,6	51,2

Taulukko 16. TCC-kokonaissyötön massaspektrometrisesti määritetyt aromaatti, nafteeni ja parafiinipitoisuudet.

TCC-Kokons	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
c/h tyyd	6,05	6,06	6,11	6,09	6,15	6,2	6,18	6,19
mol-p tyyd	391,3	391,4	411,3	393,6	416,1	399	400,7	380,6

mol-p arom	353,9	352,9	372,1	356,8	373,3	337,1	370	342,3
c/h arom	7,45	7,47	7,06	7,47	7,29	7,99	7,43	7,92
Alkyylibentseenit	12,4	12,2	12,4	11,7	12,9	13,6	12,8	12,8
Indaanit, tetraliinit	10,3	11,2	12,7	10,8	12,4	10,8	10,8	10,2
Indeenit, dihydronaftaleenit	6,6	7,2	7,9	6,7	7,7	5,9	6,7	5,9
Naftaleenit	7,4	8,2	7,2	7,9	7,6	7,1	7,2	6,4
Bifenyylit	6,8	7,5	7,2	7,6	7,4	6,7	7	6,4
Fluoreenit, asenaftyleenit	5,6	6	6,2	6,4	6,4	5,9	6	5,2
Fenantreenit, antraseenit	6,8	7,1	7,6	8,8	8,3	7,5	6,7	6,5
Parafiinit	16,8	14,5	13,1	12,9	10,5	13,6	13,3	15,6
Mononafteenit	11,9	10,9	9,8	10,5	9,2	10,3	10,4	11
Dinafteenit	6,6	6,3	5,9	6,1	6,1	6,1	6,7	6,3
Trinafteenit	3,6	3,7	3,8	3,8	4,2	3,7	4	4,2
Tetranafteenit	2,6	2,8	2,9	3,3	3,4	3,3	3,4	3,6
Pentanafteenit	1,7	1,8	1,9	2,3	2,3	2,9	2,8	3,2
Heksanafteenit	0,7	0,8	1,3	1,4	1,4	2,5	2,2	2,6
Yhteensä	99,8	100,2	99,9	100,2	99,8	99,9	100	99,9
Nafteenit	27,1	26,3	25,6	27,4	26,6	28,8	29,5	30,9
Parafiinit	16,8	14,5	13,1	12,9	10,5	13,6	13,3	15,6
Aromaattit	55,9	59,4	61,2	59,9	62,7	57,5	57,2	53,4