

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2018

Miia Kukko

DIESEL-KOMPONENTTIEN JA NIIDEN SEOSTEN LASKENNALLISET OMINAISUUDET

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2018 | 59 sivua, 6 liitesivua

Stig Fröberg (Analysaattoriasiantuntija, Neste Oyj), Juha Nurmio (Turku AMK)

Kukko Miia

DIESEL-KOMPONENTTIEN JA NIIDEN SEOSTEN LASKENNALLISET OMINAISUUDET

Opinnäytetyössä tutkittiin Neste Oyj:n diesel-komponenttien ja niistä valmistettujen binääriseosten laskennallisia ominaisuuksia. Opinnäytetyössä käsitellään dieselin ominaisuuksia, rakennetta ja valmistusta yleisesti, sekä esitellään kaikki tutkimuksessa käytetyt analyysit ja menetelmät sekä laskukaavat. Opinnäytetyössä tarkasteltiin useita eri laskentakaavoja, joiden antamia tuloksia verrattiin lähtöaineista ja/tai seoksista mitattuihin arvoihin.

Lähtöaineina käytettiin kahdeksaa Naantalin ja Porvoon jalostamon tuotetta. Kaikista lähtöaineista ja seoksista määritettiin kiehumisaluejakauma kahdella eri tislusmenetelmällä, tiheys, samepiste, jähmepiste, kylmäsuodatettavuus, IQT setaaniluku, leimahduspiste, kinemaattinen viskositeetti, taitekerroin ja aniliinipiste. Opinnäytetyön analysointiosuus suoritettiin Naantalin laadunvalvontalaboratoriossa.

Tutkittavat laskentakaavat oli kerätty ASTM-standardeista ja alan tutkimusartikkeleista. Laskentakaavoja oli yhteensä 24 kpl. Laskentakaavoilla laskettiin same- ja jähmepisteitä, kylmäsuodatettavuuksia, kahden eri menetelmän tisluspisteitä, leimahduspisteitä, setaani-indeksejä, taitekertoimia sekä kinemaattista viskositeettia, ja niihin käytettiin jo edellä mainittujen lisäksi mitattuja tiheyksiä ja aniliinipisteitä.

Erityisesti same-, jähme- sekä leimahduspisteelle löydettiin erittäin toimivat laskentakaavat, joskin suurin osa muistakin kaavoista osoittautui täysin käyttökelpoiseksi. Samepisteelle löytyi kaksi erittäin toimivaa laskukaavaa, jähmepisteelle yksi, ja leimahduspisteelle kolme. Laskentakaavat ovat käyttökelpoisia perinteisille keskitisleille, eli fossiilille diesel-komponenteille ja -tuotteille.

Laskentakaavoja ei ole aiemmin testattu kyseisillä tuotteilla, joten opinnäytetyö antaa arvokasta tietoa tuotannonsuunnittelulle. Suurin osa laskukaavoista voidaan ottaa osaksi tehokasta fossiilisten diesel-polttoaineiden tuotannon suunnittelua.

ASIASANAT:

tislus, simuloitu tislus, tiheys, samepiste, jähmepiste, kylmäsuodatettavuus, IQT setaaniluku, leimahduspiste, kinemaattinen viskositeetti, taitekerroin, aniliinipiste, laskentakaava

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

2018 | 59 pages, 6 pages in appendices

Kukko Miia

CALCULATORY PROPERTIES OF DIESEL COMPONENTS AND THEIR BLENDS

In this thesis, the calculatory properties of the Neste Oyj diesel components and binary blends were studied. The properties, structure and production of diesel in general are dealt with. All analyses, methods and calculation formulae used in this study are discussed. Several different mathematical formulae were calculated and the calculation results were compared with the measured values of the components or blends.

Eight products from the Naantali and Porvoo refineries were used as components. Boiling range distribution by two different methods, density, cloud point, pour point, cold filter plugging point, IQT cetane number, flash point, kinematic viscosity, refractive index and aniline point were measured from all the components and blends. The analysis part of the thesis was performed in the Naantali quality control laboratory.

The calculation formulae to be examined had been collected in the relevant ASTM standards and field specific research articles. There were 24 formulae altogether. With the calculation formulae all the properties were calculated: cloud points, pour points, cold filter plugging points, distillation points of two different methods, flash points, cetane indexes, refractive indexes and kinematic viscosities. In addition, the properties used for the calculations also included densities and aniline points.

Extremely well-functioning calculation formulae were found for especially cloud point, pour point and flash point, although most of the other formulae also proved to be fully functional. For the calculation of cloud point, two extremely functional formulae were found, and for pour point, also one well-functioning formula and for flash point, three well-functioning formulae. The calculation formulae are useful for traditional petroleum products, in other words fossil diesel components and diesel products.

These calculation formulae have not been tested earlier with the products in question, so this thesis gives valuable information for the production planning. The majority of the formulae can be introduced as part of efficient diesel fuel production planning.

KEYWORDS:

distillation, simulated distillation, density, cloud point, pour point, cold filter plugging point, IQT cetane number, flash point, kinematic viscosity, refractive index, aniline point, calculation formulae

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO	7
1 JOHDANTO	8
2 RAAKAÖLJYSTÄ DIESELIKSI	9
2.1 Raakaöljyn jalostus ja dieselin valmistus	10
2.2 Raakaöljyn sisältämät hiilivedyt	12
3 TARKASTELTAVAT LASKENTAKAAVAT	15
3.1 Seosten same-, jähme- sekä leimahduspisteen laskenta (Kari Aaljoen kaavat)	15
3.2 Setaani-indeksin laskentakaava ASTM D976	15
3.3 Taitekertoimen laskenta (Riazin kaava)	16
3.4 D86 tislauspisteiden laskenta ASTM D2887 tislauspisteistä	16
3.5 Seosten samepisteen ja kylmäsuodatettavuuden laskenta (Bulgarialaiset kaavat)	17
3.6 Seosten samepisteen ennustaminen (Bulgarialainen malli)	18
3.7 Setaani-indeksin laskentakaava ASTM D4737	19
3.8 Setaani-indeksin laskentakaava aniliinipisteen avulla	19
3.9 Leimahduspisteen laskenta käyttäen ASTM D2887 tislauspisteitä	20
3.10 Viskositeetin laskenta (Fröbergin kaava)	20
3.11 Leimahduspisteen laskenta (Intialaiset kaavat)	21
3.12 Samepisteen ja jähmepisteen laskenta (Intialaiset kaavat)	22
3.13 Jähmepisteen ja kylmäsuodatettavuuden ennustaminen samepisteen avulla	22
4 ANALYSOINTIMENETELMÄT	23
4.1 Tislaus	23
4.2 Simuloitu tislaus	24
4.3 Tiheys	24
4.4 Samepiste	25
4.5 Jähmepiste	25
4.6 Kylmäsuodatettavuus CFPP	26
4.7 IQT setaaniluku	26
4.8 Leimahduspiste	27
4.9 Kinemaattinen viskositeetti	28
4.10 Taitekerroin	28

4.11 Aniliinipiste	29
5 KOKEELLISEN TYÖN SUORITUS JA TYÖTURVALLISUUS	30
5.1 Valmistetut komponenttiseokset ja niiden analysointi	30
5.2 Työturvallisuus	33
6 TULOKSET JA POHDINTA	36
6.1 Seosten same-, jähme- sekä leimahduspisteen laskenta (Kari Aaljoen kaavat)	36
6.2 Setaani-indeksin laskentakaava ASTM D976	38
6.3 Taitekertoimen laskenta (Riazin kaava)	39
6.4 D86 tislauspisteiden laskenta ASTM D2887 tislauspisteistä	40
6.5 Seosten samepisteen ja kylmäsuodatettavuuden laskenta (Bulgarialaiset kaavat)	43
6.6 Seosten samepisteen ennustaminen (Bulgarialainen malli)	45
6.7 Setaani-indeksin laskentakaava ASTM D4737	45
6.8 Setaani-indeksin laskentakaava aniliinipisteen avulla	46
6.9 Leimahduspisteen laskenta käyttäen ASTM D2887 tislauspisteitä	47
6.10 Viskositeetin laskenta (Fröbergin kaava)	48
6.11 Leimahduspisteen laskenta (Intialaiset kaavat)	49
6.12 Samepisteen ja jähmepisteen laskenta (Intialaiset kaavat)	50
6.13 Jähmepisteen ja kylmäsuodatettavuuden ennustaminen samepisteen avulla	52
7 PÄÄTELMÄT	54
LÄHTEET	56

LIITTEET

- Liite 1. ASTM D86 – TISLAUSTULOKSET. (Luottamuksellinen)
 Liite 2. ASTM D2887 - SIMULOIDUN TISLAUKSEN TULOKSET. (Luottamuksellinen)
 Liite 3. MUUT MITTAUSTULOKSET. (Luottamuksellinen)

KAAVAT

Kaava 1. K. Aaljoen laskentamallit same-, jähme- ja leimahduspisteelle.	15
Kaava 2. ASTM-standardin D976 mukainen laskentamalli setaani-indeksille.	16
Kaava 3. M. Riazin laskentakaava taitekertoimen laskemisessa tarvittavalle η :lle.	16
Kaava 4. Taitekertoimen laskentakaava.	16

Kaava 5. D86-tislauspisteiden laskukaava ASTM-standardin D2887 mukaan.	17
Kaava 6. Samepisteen ja kylmäsuodatettavuuden laskentakaavat Dinkovin ym. mukaan.	18
Kaava 7. Seoksen samepisteen laskentakaava Dinkovin ym. mukaan.	19
Kaava 8. Setaani-indeksin laskentakaava ASTM-standardin D4737 mukaan.	19
Kaava 9. Aniliinipisteeseen perustuva setaani-indeksin laskentakaava Ladommatoksen ym. mukaan.	20
Kaava 10. Leimahduspisteen laskentakaava ASTM standardin D2887 mukaan.	20
Kaava 11. Viskositeetin laskentakaava sekä apukaavat Fröbergin mukaan.	21
Kaava 12. Leimahduspisteen laskentakaavat Model-01, Model-02 ja Model-03 Kukretin ym. mukaan.	21
Kaava 13. Maheshwarin ym. kehittämät samepisteen ja jähmepisteen laskentakaavat.	22

KUVAAJAT

Kuvaaja 1. Parafiinien rakennekaavoja.	13
Kuvaaja 2. Olefiinien rakennekaavoja.	13
Kuvaaja 3. Nafteenien rakennekaavoja.	14
Kuvaaja 4. Aromaatistien yhdisteiden rakennekaavoja.	14
Kuvaaja 5. Seosten samepisteen laskenta K. Aaljoen laskentakaavan avulla.	36
Kuvaaja 6. Seosten jähmepisteen laskenta K. Aaljoen laskentamallin avulla.	37
Kuvaaja 7. Seosten leimahduspisteiden laskenta K. Aaljoen laskentamallin avulla.	38
Kuvaaja 8. Setaani-indeksin laskenta ASTM-standardin D976 mukaan.	39
Kuvaaja 9. Taitekertoimen laskenta Riazin laskentakaavan mukaan.	40
Kuvaaja 10. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: IBP.	41
Kuvaaja 11. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: T10 %.	41
Kuvaaja 12. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: T50 %.	42
Kuvaaja 13. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: T90 %.	42
Kuvaaja 14. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: FBP.	43
Kuvaaja 15. Samepisteen laskenta bulgarialaisen kaavan mukaan.	44
Kuvaaja 16. Kylmäsuodatettavuuden laskenta bulgarialaisen kaavan mukaan.	44
Kuvaaja 17. Seoksen samepisteen laskenta bulgarialaisen kaavan mukaan.	45
Kuvaaja 18. Setaani-indeksin laskenta ASTM-standardin D4737 mukaan.	46
Kuvaaja 19. Setaani-indeksin laskenta aniliinipisteen avulla.	47
Kuvaaja 20. Leimahduspisteen laskenta ASTM-standardin D7215 mukaan.	48
Kuvaaja 21. Kinemaattisen viskositeetin laskenta S. Fröbergin kaavan mukaan.	49
Kuvaaja 22. Leimahduspisteen laskenta intialaisten kaavojen mukaan.	50
Kuvaaja 23. Samepisteen laskenta intialaisen kaavan mukaan.	51
Kuvaaja 24. Jähmepisteen laskenta intialaisen kaavan mukaan.	51
Kuvaaja 25. Kylmäsuodatettavuuden ennustaminen samepisteen avulla.	52
Kuvaaja 26. Jähmepisteen ennustaminen samepisteen avulla.	53

TAULUKOT

Taulukko 1. Hiilivetyjen tislautuminen kiehumispisteen mukaan. (3)	11
Taulukko 2. K. Aaljoen laskentamalleissa käytettävät vakiot. (7)	15

Taulukko 3. D86-tislauspisteiden laskennassa käytettävät vakiot. (10)	17
Taulukko 4. Samepisteen ja kylmäsuodatettavuuden laskennassa käytettävät vakiot. (11)	18
Taulukko 5. S. Fröbergin laskukaavassa käytettävät lämpötilasta riippuvat vakiot. (15)	21
Taulukko 6. Valmistettujen seosten komponentit ja tilavuusprosentit.	31
Taulukko 7. Keskitisleiden H- ja P-lausekkeet. (35)	34
Taulukko 8. Aniliinin H- ja P-lausekkeet. (36)	35
Taulukko 9. ASTM D86 -tislauspisteiden laskennan luotettavuuden tarkastelu.	40

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO

RTKA	Raakaöljyn tislauksessa keskitisleenä syntyvä kaasuöljy
RTKAK	Raakaöljyn tislauksessa keskitisleenä syntyvä kevyt kaasuöljy
RTPE	Raakaöljyn tislauksessa keskitisleenä syntyvä petroli
DIR -5/-15	Neste Oyj:n Naantalin jalostamolla valmistettava kesädiesel-laatu
DIR -29/-38	Neste Oyj:n Naantalin jalostamolla valmistettava talvidiesel-laatu
NEXBTL	Neste Oyj:n Porvoon jalostamolla valmistettava 100 % uusiutuva diesel-laatu
KAAPO	Neste Oyj:n Porvoon jalostamon prosessituote kaasuöljyn aromaattien poisto-yksiköstä
DICK	Neste Oyj:n Porvoon jalostamolla valmistettava kesädiesel-laatu
ASTM	American Society for Testing and Materials
Toistettavuus r	Arvo kuvaa analyysin toistettavuutta, kun sama analyysi tehdään uudelleen saman menetelmän mukaan tekijän ja laitteen pysyessä samana.
Uusittavuus R	Arvo kuvaa analyysin uusittavuutta, kun sama analyysi tehdään uudelleen saman menetelmän mukaan, mutta tekijä, laite ja laboratorio vaihtuvat.

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö toteutettiin Neste Oyj:n Naantalin jalostamon Laadunvalvontalaboratoriossa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli vertailla erilaisten laskentakaavojen ominaisuuksia, tarkkuutta ja käytettävyyttä dieseliä ja niiden komponenttien binääriseosten valmistuksessa ja analysoinnissa. Opinnäytetyössä käsitellään dieselin ominaisuuksia, rakennetta ja valmistusta yleisesti, sekä esitellään kaikki tutkimuksessa käytetyt analyysit ja menetelmät sekä laskukaavat. Opinnäytetyön teoriaosuuden lähdeaineistona käytettiin orgaanista kemiaa sekä öljyn jalostusta käsittelevää kirjallisuutta, sekä ASTM-standardeja ja tutkimusartikkeleja. Lisäksi opinnäytetyössä esitellään tutkimuksen vaiheet sekä tulokset ja päätelmät. Opinnäytetyö on osa Nesteen Diesel-työryhmän projektia. Kaavojen osoittautuessa käyttökelpoisiksi niitä voidaan hyödyntää tuotannon suunnittelussa uusien diesel-tuotteiden ja -seosten suunnittelussa ja valmistuksessa.

Tutkimuksessa valmistettiin seoksia, joissa lähtöaineina oli viisi Naantalin jalostamon diesel-tuotetta ja komponenttia, sekä kolme Porvoon jalostamon diesel-tuotetta. Näitä yhdistelemällä valmistettiin binääriseoksia suhtein 25:75, 50:50 ja 75:25. Tutkittavia seoksia ja lähtökomponentteja oli yhteensä 33 kpl, joista jokaisesta tehtiin testattavissa laskukaavoissa tarvittavat analyysit. Tutkittaviin laskukaavoihin sijoitettiin lähtöaineista analysoidut arvot sekä seoksen tarkat tilavuusosuudet, joiden avulla saatiin laskettua seosten halutut ominaisuudet. Laskettujen arvojen tarkkuutta mitattuihin arvoihin nähden arvioitiin vertailemalla tulosten keskivirhettä kunkin menetelmän toistettavuuteen (r) ja uusittavuuteen (R). Näiden perusteella pystyttiin tekemään päätelmiä laskukaavojen käytettävyydestä dieseliä ja niiden komponenttien seosten ominaisuuksista.

Tutkimuksessa testattavat laskukaavat on kerätty American Society for Testing and Materials (ASTM) järjestön julkaisemista standardikokoelmista, muista tieteellisistä ja globaaleista julkaisuista, sekä Nesteen Naantalin jalostamon henkilöstön omista tutkimuksista ja selvityksistä. Laskukaavoja ei ole ennen testattu Nesteen valmistamien komponenttien ja tuotteiden osalta. Ennen tutkimuksen aloittamista oletettiin, että kaavat olisivat erittäin tarkkoja, ja sopisivat käytettäväksi tutkittavilla tuotteilla ja komponenteilla. Mikäli laskukaavojen tarkkuus osoittautuu riittäväksi, on mahdollista, että kaavat voidaan ottaa päivittäiseen käyttöön dieselin valmistuksessa ja tuotannon suunnittelussa.

2 RAAKAÖLJYSTÄ DIESELIKSI

Neste Oyj:n tarina alkaa jo 1940-luvulta, kun Suomi joutui vaikeuksiin öljyn toimitusten osalta talvisodan alettua. Tällöin syntyi ajatus suomalaisen öljy-yhtiön perustamisesta, ja vuonna 1948 perustettiin Neste huolehtimaan Suomen öljyhuollosta. Muutaman vuoden kuluttua päätettiin rakentaa Suomeen oma öljynjalostamo, ja vuonna 1957 käynnistyi Nesteen Naantalın jalostamon toiminta. Nesteen toiminta kasvoi, ja toinen jalostamo aloitti toimintansa Porvoon Kilpilahdessa vuonna 1965. Toiminta jatkoi kasvuaan, ja jalostamojen toimintoja eriytettiin. Porvoon jalostamosta on kasvanut huomattavasti suurempi kuin Naantalın jalostamo, mutta vuonna 2017 yhtiö on saanut päätökseen ”One refinery” -hankkeen, mikä tarkoittaa jalostamojen yhdistämistä yhdeksi jalostamokokonaisuudeksi. Porvoossa toimii tämän jalostamokokonaisuuden neljä tuotantolinjaa ja Naantalissa yksi. Neste-konserniin kuuluvat lisäksi jalostamot Singaporessa ja Rotterdammassa, esikäsittelylaitos Sluiskilissa, sekä yhteisyritykset Bahrainissa ja Ruotsissa. (1)

Neste on maailman johtava uusiutuvan dieselin tuottaja, jonka tuotantokapasiteetti on jopa 2,6 miljoonaa tonnia vuodessa. Nesteen kehittämää Neste MY -uusiutuvaa dieseliä valmistetaan Porvoon, Singaporen ja Rotterdamin jalostamoilla. Neste MY-uusiutuva diesel eroaa voimakkaasti perinteisestä biodieselistä. Perinteinen biodiesel (FAME) valmistetaan esteröintimenetelmällä, kun taas Neste MY luokitellaan vetykäsitellyksi kasviöljyksi (HVO). Fossiilista dieseliä valmistetaan kaikilla Nesteen jalostamoilla. Tiedetyt fossiilisetkin dieselit sisältävät jopa 15 % uusiutuvaa dieseliä. Nesteen dieselit eivät kuitenkaan koskaan sisällä FAMEA. Tämä tarkoittaa, että dieselit eivät aiheuta mikrobikasvusto- tai vesiongelmia tai suodattimien tukkeutumista. Lisäksi Nesteen dieselit sisältävät komponentteja, jotka puhdistavat, suojaavat ja voitelevat moottoria, sekä estävät korroosiota ja vaahtoutumista. Nesteen dieselit on valmistettu pohjoismaisiin äärioloihin sopiviksi. (1)

Nesteen Naantalın jalostamo on toiminnassa pysähtymättä vuoden ympäri. Poikkeuksen jalostamon toimintaan tuovat viiden vuoden välein tehtävät seisokit, jolloin jalostamon toiminta ajetaan alas neljäksi-kuudeksi viikoksi. Naantalın tuotantolinjalla tuotetaan tärkeimpiä liikenteessä, maataloudessa, teollisuudessa ja lämmityksessä käytettäviä öljytuotteita, sekä Porvoon jalostamon syöttötuotteita. Tuotannosta kuitenkin noin 25 % koostuu erikoistuotteista, kuten liuottimista, bitumeista ja erikoisbensiineistä. Pääasialli-

sena raaka-aineena Naantalin tuotantolinjalla käytetään Venäjältä ja Pohjamereltä tuotua raakaöljyä, mutta raaka-aineena käytetään myös keveitä, keskiraskaita ja raskaita syöttöaineita Porvoon jalostamolta, sekä muita tuontiraaka-aineita. Suurin osa raaka-aineista, kuten raakaöljy sekä muut nestemäiset raaka-aineet, toimitetaan jalostamolle meriteitse. Keskitisle- ja kevytbensiiniluokan raaka-aineet sekä joitakin tuotekomponentteja toimitetaan raideliikenteen avulla, ja kemikaaleja, apuaineita sekä katalyytteja säiliöautoilla. Raaka-aineiden purku suoritetaan kalliosäiliöihin, josta ne syötetään prosessiin tai välisäiliöihin. Raakaöljyn jalostaminen mm. öljykomponenteiksi tapahtuu useissa eri prosessiyksiköissä. Myös muut raakaöljystä erotellut aineet käsitellään jatkokäyttöön, esimerkiksi eri jakeista poistetusta rikistä prosessoidaan alkuainerikkiä. Valmiit öljytuotteet valmistetaan eri komponenteista seoksiksi, kunkin tuotteen laatuvaatimukset huomioiden. (2)

2.1 Raakaöljyn jalostus ja dieselin valmistus

Raakaöljy on monimuotoinen hiilivetyjen seos. Ennen kuin sitä voidaan hyödyntää öljytuotteiden valmistukseen, siitä pitää erotella eripituiset hiilivedyt tislaamalla raakaöljy eri fraktioihin. Öljynjalostus perustuukin juuri raakaöljyn sisältämien eripituisien hiilivety molekyylien erottamiseen, kemiallisen rakenteen muokkaamiseen ja jalostusarvon nostamiseen erilaisten reaktioiden avulla. Tärkeimmät öljynjalostusprosessit ovat tislaus, rikinpoisto ja reformointi. Tislaus on helpoin erotusmenetelmä, sillä eripituiset hiilivety molekyylit omaavat tyypilliset kiehumispisteensä. Kiehumispiste nousee hiilten lukumäärän noustessa hiilivety molekyylissä. Hiilivetyjen kiehumispistealue on laaja, sillä keveimmän raakaöljyn sisältämän kaasun, metaanin, kiehumispiste on -160 °C ja raskaimpien raakaöljyn komponenttien jopa yli 750 °C . (3)

Taulukko 1. Hiilivetyjen tislautuminen kiehumispisteen mukaan. (3)

Öljyjae	Hiilivetyjen määrä	Arvioitu kiehumispiste	
		°C	°F
Kevyet kaasut	C ₂ -C ₄	-90-1	-130-30
Bensiinit	C ₄ -C ₁₁	-1-205	30-400
Lentopetroli	C ₉ -C ₁₄	150-255	300-490
Petroli	C ₁₁ -C ₁₄	205-255	400-490
Dieselöljy	C ₁₁ -C ₁₆	205-290	400-550
Kevyt kaasuöljy	C ₁₄ -C ₁₈	255-315	490-600
Raskas kaasuöljy	C ₁₈ -C ₂₈	315-425	600-800
Kiinteä "vaha"	C ₁₈ -C ₃₆	315-500	600-930

Öljyn jalostaminen alkaa tislausta edeltävällä suolanpoistolla, jossa raakaöljystä poistetaan vesi, suolat ja kiinteät epäpuhtaudet. Esilämmitettyyn raakaöljyyn lisätään vettä, joka liuottaa raakaöljyn sisältämät suolat. Suolanpoistossa syntynyt jätevesi ja liete johdetaan jäteveden käsittelyyn, ja puhdistettu raakaöljy johdetaan raakaöljyn tislauksyksiköihin, RT1 ja RT2, joissa tapahtuu öljyn karkea jako eri jakeisiin. (2) Jako toteutetaan tislamalla raakaöljy kiehumispisteensä (kp.) mukaisesti eri jakeisiin, jotka ovat kaasut (kp. alle 20 °C), benssiinit (kp. 20-200 °C), petrolit (kp. 175-275 °C), kaasuöljyt (kp. 250-400 °C) ja pohjaöljyt (kp. yli 400 °C). (3)

Raakaöljyn tislauksessa tislautumatta jäänyt pohjaöljy johdetaan tyhjötislauksyksikköön TT, jossa erotetaan tyhjökaasuöljy ja raskas pohjaöljy, joka johdetaan lämpökrakkaukseen ja bitumin valmistukseen. Kevyistä jakeista valmistetaan moottoribensiiniä, erikoisbensiiniä ja kevyitä liuottimia käsittelemällä niitä useissa eri yksiköissä, kuten heksaaninpoisto- (HEXPO), liuotintislau- (LT), aromaattien poisto- (AROSAT), rikinpoisto- (BERP) ja reformointiyksikössä (REF). Kevyimmät kaasujakeet sekä jalostamon hönkäkaasut johdetaan talteenottoyksikköön (KTO2), missä niistä valmistetaan nestekaasuja. (2)

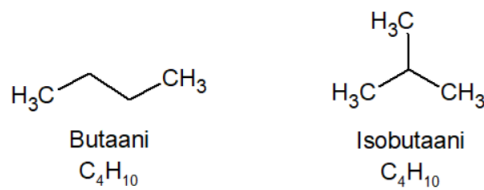
Raakaöljyn tislauksessa erotetuista keskitisleistä, kuten raskasbensiini (RTBER), raaka-petroli (RTPE), kevyt kaasuöljy (RTKAK) ja kaasuöljy (RTKA), valmistetaan raskaita liuottimia, petrolituotteita, dieseliä sekä kevyttä polttoöljyä. Liuottimia valmistettaessa keskitisle käsitellään liuottimien rikinpoistoyksikössä (LIRP) sekä liuottimien aromaattien poistoyksikössä (LARPO). Kaasuöljyistä, KA ja KAK, valmistetaan dieselöljyä ja kevyttä polttoöljyä käsittelemällä ne kaasuöljyn rikinpoistoyksikössä (KARP). (2)

KARP-yksikköön syötetään raakaöljyn tislauksessa tuotettuja raaka-aineita, jotka on johdettu tislauksen jälkeen eri säiliöihin. KARP-yksikköön syötetään siis petrolia, kevyttä kaasuöljyä sekä keskiraskasta kaasuöljyä. Raaka-aine esilämmitetään lämmönvaihtimilla 320 °C:ksi, jonka jälkeen se johdetaan uuniin kuumennettavaksi yli 350 °C:een. Seuraavaksi se vedytetään reaktoreissa, ja johdetaan edelleen kuumaerottimelle kevyen hiilivety-vetyseoksen poistamiseksi. Kuumaerottimen pohjatuote johdetaan kuivaimen rikkivedyn haihduttamista varten. Kuivaimen pohjatuote johdetaan jälleen jäähdyttimiin. Jäähdyttimien jälkeen lisätään voitelevuuslisäaine, jonka jälkeen tuotteen laatu tarkistetaan laboratorioissa. (4)

2.2 Raakaöljyn sisältämät hiilivedyt

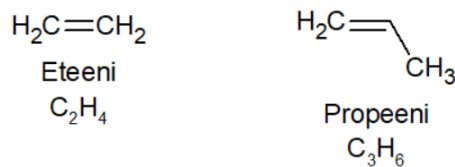
Eloperäiset ja hiiltä sisältävät kemialliset yhdisteet luokitellaan orgaanisiksi yhdisteiksi. Suurimman orgaanisten yhdisteiden ryhmän muodostavat hiilivedyt, joissa on hiilen lisäksi nimensä mukaisesti vain vetyä. Raakaöljy sisältääkin paljon erikokoisia ja -muotoisia hiilivety-molekyylejä, jotka kaikki kuitenkin noudattavat kemiallista kaavaa C_xH_y . Esimerkkinä mainittakoon yksinkertaisin ja kevein hiilivety metaani, jonka kemiallinen kaava on CH_4 . (5)

Hiilivedyt jaetaan yleisesti neljään ryhmään: parafiinit, olefiinit, nafteenit ja aromaattit. Parafiinit ovat suurin hiilivetyjen ryhmä. Ne ovat alkaaneja, ja näissä molekyyleissä hiiliatomit ovat sitoutuneet toisiinsa yksinkertaisilla kovalenttisilla sidoksilla. Tämän vuoksi niiden rakenne on hyvin vakaa ja ne pysyvät muuttumattomina hyvinkin pitkään. 20 % raakaöljystä koostuu parafiineista, joiden hiilien määrä on 1-40. Parafiinit jaetaan lisäksi rakenteensa mukaisesti normaaleihin (n-parafiinit) ja isoparafiineihin. N-parafiinit ovat suoraa, avoketjuisia ja tyydyttyneitä hiilivetyjä, kuten metaani (CH_4), etaani (C_2H_6) tai n-butaani (C_4H_{10}). Isoparafiinit sen sijaan ovat haaroittuneita hiilivetyjä. Isoparafiinit ovat siis n-parafiinien isomeerejä. Yksinkertaisin isoparafiini on isobutaani (C_4H_{10}). Isobutaanilla ja n-butaanilla on sama molekyylikaava, mutta rakennekaava on eri. Isobutaanin metyyli-ryhmä on kiinnittynyt molekyylin toiseen hiileen, kun taas n-butaanissa kaikki hiilet ovat avoimessa ketjussa peräkkäin (Kuvaaja 1). Isobutaani on siis n-butaanin isomeeri. Hiilien määrän lisääntyessä molekyylissä, lisääntyy myös isomeerien määrä. Esimerkiksi butaanilla C_4H_{10} on vain kaksi isomeeriä, kun taas oktadekaanilla $C_{18}H_{38}$ on jopa 60523 isomeeriä. (6)



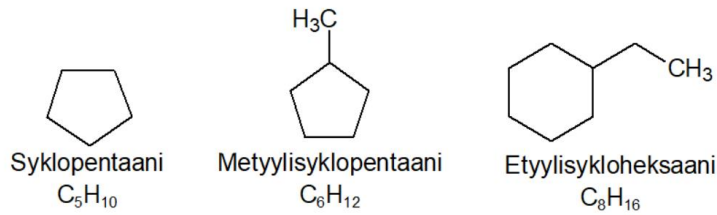
Kuvaaja 1. Parafiinien rakennekaavoja.

Olefiinit ovat toinen hiilivetyjen ryhmä. Ne sisältävät ketjussaan vähintään yhden hiilten välisen kaksoissidoksen ja ovat näin ollen tyydyttymättömiä. Yhdisteitä, jotka sisältävät vain yhden kaksoissidoksen, kutsutaan mono-olefiineiksi tai alkeeneiksi, kuten eteeni C_2H_4 tai propeeni C_3H_6 (Kuvaaja 2). Näiden molekyylikaava noudattaa muotoa C_nH_{2n} . Mikäli taas yhdisteessä on kaksi kaksoissidosta, käytetään nimitystä diolefiini tai dieeni, kuten butadieeni C_4H_6 . Kaksoissidoksiin liittyvän isomerian lisäksi olefiineilla esiintyy myös cis-trans-isomeriaa, jolla ilmaistaan ovatko metyyliiryhmät kiinnittyneet kaksoissidoksen samoilta vai vastakkaisille puolille. Tyydyttymättömiä yhdisteitä on raakaöljyssä melko vähän, sillä ne pyrkivät reagoimaan vedyn kanssa muodostaen tyydyttyneen sidoksen. (6) (3)



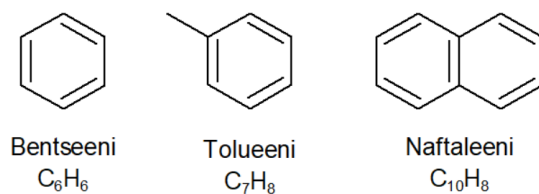
Kuvaaja 2. Olefiinien rakennekaavoja.

Nafteenit eli sykloalkaanit ovat syklisiä, tyydyttyneitä hiilivetyjä, joiden kaava noudattaa yleisesti muotoa C_nH_{2n} . Nafteeneja voidaan kutsua myös sykloparafiineiksi (Kuvaaja 3). Yhden renkaan sisältämiä nafteeneja voidaan kutsua monosykloparafiineiksi, kun taas useamman renkaan sisältämiä yhdisteitä polysykloparafiineiksi. Tutkimukset ovat osoittaneet, että viiden tai kuuden hiiliatomin muodostamat nafteenirenkaat ovat vakaimpia ja pysyvimpiä nafteenisia hiilivetyjä. Raakaöljy sisältää useimmiten syklopentaania, sykloheksaania ja näiden johdannaisia. Sykloparafiinien osuus raakaöljystä saattaa olla jopa 60 %. (6)



Kuvaaja 3. Nafteenien rakennekaavoja.

Parafiineja, nafteneja ja olefiineja voidaan nimittää myös alifaattisiksi yhdisteiksi, millä ne erotetaan aromaattisista yhdisteistä. Aromaatit ovat yksi tärkeimmistä hiilivetyjen ryhmistä, joita raakaöljy sisältää. Aromaatit ovat myös syklisiä, mutta tyydyttymättömiä hiilivety molekyyliä, joissa esiintyy aina bentseenirengas (Kuvaaja 4). Bentseeni on karsinogeeninen yhdiste, jonka pitoisuutta bensiini- ja dieseltuotteissa rajoitetaan. Aromaatista bentseeni, tolueni ja ksyleeni ovat normaaliolosuhteissa nestemäisiä, mutta naftaleeni on kiinteä. Raakaöljyssä esiintyvissä bentseenijohdannaisissa on mukana usein alkyyli ryhmä, jolloin sitä kutsutaan alkyylibentseeniksi. Yleisesti ottaen aromaatteja, joissa on vain yksi bentseenirengas, kutsutaan monoaromaateiksi, kun taas naftaleenin johdannaisia, joissa on kaksi tyydyttymätöntä hiilivetyrengasta, kutsutaan diaromaateiksi. Raakaöljyn raskaissa jakeissa ilmenee myös polyaromaattisia hiilivetyjä, joissa on enemmän kuin kaksi bentseeni- tai nafteenirengasta sitoutuneena yhteen. (6)



Kuvaaja 4. Aromaattisten yhdisteiden rakennekaavoja.

3 TARKASTELTAVAT LASKENTAKAAVAT

Tässä osiossa esitellään opinnäytetyössä tarkasteltavat laskentakaavat. Laskentakaavoja on yleisellä tasolla yhteensä 13 kpl, mutta eri vakioiden avulla tiettyjä kaavoja voidaan käyttää useamman ominaisuuden laskemiseen, jolloin tarkasteltavien kaavojen määrä kasvaa 24:ään. Laskentakaavat on kerätty alan tutkimusartikkeleista, ASTM-standardeista sekä Neste Oyj:n henkilöstön tutkimuksista.

3.1 Seosten same-, jähme- sekä leimahduspisteen laskenta (Kari Aaljoen kaavat)

K. Aaljoen tutkimuksen mukaan binääriseosten same-, jähme- ja leimahduspiste ovat laskettavissa, kun tunnetaan puhtaiden lähtöaineiden mittaustulokset. Sekoitussyhtälössä käytetään jokaiselle suurelle erikseen määritettyä vakiota, komponentin tilavuusosuutta, sekä puhtaan komponentin mittaustulosta. (7)

$$e^{x/T} = \sum_{i=1}^n V_i e^{x/T_i}$$

x = vakio taulukosta 2

T = laskettava suure (K)

V_i = komponentin tilavuusosuus (tilavuus-% / 100)

T_i = puhtaan komponentin mittaustulos (K)

e = Neperin luku 2,71828

Kaava 1. K. Aaljoen laskentamallit same-, jähme- ja leimahduspisteelle.

Taulukko 2. K. Aaljoen laskentamalleissa käytettävät vakiot. (7)

	Samepiste	Jähmepiste	Leimahduspiste
x	-3829,86	-2392,21	7068,58

3.2 Setaani-indeksin laskentakaava ASTM D976

ASTM-standardin D976 mukaan setaaniluku voidaan ennustaa, kun tunnetaan öljyn tiheys 15 °C ja D86 tislauksen T50 % -tisluspiste. ASTM-standardin mukaan setaani-

indeksin laskenta ei kuitenkaan korvaa täysin setaaniluvun määrittystä, vaikka onkin käytökelpoinen tietyissä tapauksissa, esimerkiksi näytemäärän ollessa liian pieni setaanimoottorilla tehtävään määrittelyyn. (8)

$$CCI = 454,74 - 1641,416 * D + 774,74 * D^2 - 0,554 * B + 97,803 * (\log B)^2$$

CCI = laskettu setaani-indeksi (Calculated Cetane Index)

D = tiheys 15 °C (g/m^3)

B = D86 -tislauksen T50 % -tisluspiste (°C)

Kaava 2. ASTM-standardin D976 mukainen laskentamalli setaani-indeksille.

3.3 Taitekertoimen laskenta (Riazin kaava)

M. Riazin tutkimuksen mukaan taitekerroin voidaan ennustaa C₇₊ -jakeille, kun niiden ominaisuuksista tunnetaan kaksi tai kolme. Taitekertoimen laskukaavaan tarvittava funktio / lasketaan tässä tapauksessa käyttäen tiheyden avulla laskettavaa ominaispainoa ja D86 -tislauksen T50 % -tisluspistettä. (9)

$$I = 2,3435 * 10^{-2} \exp(7,029 * 10^{-4} T_b + 2,468 S - 10,267 * 10^{-4} T_b S) T_b^{0,0572} S^{-0,72}$$

T_b = D86-tislauksen T50 % -tisluspiste (K)

S = Ominaispaino [(D-1,16128/1000) / 0,998175]

Kaava 3. M. Riazin laskentakaava taitekertoimen laskemisessa tarvittavalle I:lle.

$$N20 = \left(\frac{2 * I + 1}{1 - I} \right)^{0,5} \quad (6)$$

N20 = taitekerroin lämpötilassa 20,0 °C

Kaava 4. Taitekertoimen laskentakaava.

3.4 D86 tisluspisteiden laskenta ASTM D2887 tisluspisteistä

ASTM-standardin D2887 mukaan D86-tislauksen tisluspisteet on mahdollista laskea D2887-tislauksen tisluspisteiden avulla käyttäen korrelaatioyhtälöitä. D86-tisluspisteiden laskentaan voidaan käyttää D2887-tislauksesta tislauksen alkupiste, T5 %-, T10 %- , T20 %-, T30 %-, T50 %-, T70 %-, T80 %-, T90 %- ja T95 % -tisluspiste, sekä tislauksen loppupiste. Laskukaavaan käytetään myös vakioita (Taulukko 3), jotka on standardissa annettu. (10)

Tässä työssä tutkitaan kaavaa viiden tisluspisteen osalta, jotka ovat tislauksen alkupiste, T10 % -, T50 % - ja T90 % -tisluspiste, sekä tislauksen loppupiste.

$$t_n = a_0 + a_1 * T_{n-1} + a_2 * T_n + a_3 * T_{n+1}$$

t_n = n:s tisluspiste D86 -tislaukseen

a_i = i:s vakio vakiotaulukosta 3

T_n = n:s tisluspiste °C D2887 -tislauksesta

Kaava 5. D86-tisluspisteiden laskukaava ASTM-standardin D2887 mukaan.

Taulukko 3. D86-tisluspisteiden laskennassa käytettävät vakiot. (10)

Taulukko							
	a0	a1	a2	a3	T _{n-1}	T _n	T _{n+1}
IBP	25,351	0,32216	0,71187	-0,04221	TIBP	T5	T10
T10 %	15,173	0,20149	0,30606	0,48227	T5	T10	T20
T50 %	6,3753	0,07763	0,68984	0,18302	T30	T50	T70
T90 %	0,09966	0,24335	0,32051	0,37357	T80	T90	T95
FBP	19,444	-0,38161	1,08571	0,17729	T90	T95	TFBP

3.5 Seosten samepisteen ja kylmäsuodatettavuuden laskenta (Bulgarialaiset kaavat)

Bulgariaalaisten tutkijoiden R. Dinkovin ym. mukaan kylmäominaisuudet ovat dieselin valmistajien ja käyttäjien suurimpia haasteita. Paras tapa näiden haasteiden voittamiseksi on pyrkiä ennustamaan samepiste ja kylmäsuodatettavuus tunnettujen seosten arvojen perusteella. Laskentakaavassa hyödynnetään seosten ominaispainoa, eli tiheyttä 15 °C:ssa, sekä D86-tisluspisteitä T20 %, T50 % ja T90 %. Samaa kaavaa voidaan käyttää sekä samepisteen että kylmäsuodatettavuuden laskentaan käyttäen kuitenkin eri vakiota, jotka on taulukoitu alla (Taulukko 4). (11)

$$CP = a + bT_{50} + cT_{90} + dT_{90-20} + eT_{50} * T_{90} + fSG + gSG * T_{90}$$

$$CFPP = a + bT_{50} + cT_{90} + dT_{90-20} + eT_{50} * T_{90} + fSG + gSG * T_{90}$$

CP = samepiste (Cloud Point) °C

CFPP = kylmäsuodatettavuus (Cold Filter Plugging Point) °C

a = vakio taulukosta 4

b = vakio taulukosta 4

c = vakio taulukosta 4

d = vakio taulukosta 4

e = vakio taulukosta 4
 f = vakio taulukosta 4
 g = vakio taulukosta 4
 T_{20} = D86-tislauksen T20 %-tisluspiste °C
 T_{50} = D86-tislauksen T50 %-tisluspiste °C
 T_{90} = D86-tislauksen T90 %-tisluspiste °C
 SG = ominaispaino eli tiheys 15 °C

Kaava 6. Samepisteen ja kylmäsuodatettavuuden laskentakaavat Dinkovin ym. mukaan.

Taulukko 4. Samepisteen ja kylmäsuodatettavuuden laskennassa käytettävät vakiot. (11)

CP:n vakiot:		CFPP:n vakiot:	
a	40,5188082034628	a	1639,74142105029
b	0,352055808730715	b	2,78518229261183
c	0,0213385486437754	c	-4,54863132880978
d	-0,11817892070543	d	-0,131872294283347
e	-0,00116227648075031	e	-0,00802540514795706
f	-345,341766942041	f	-2960,97360934179
g	0,91964970145254	g	8,36085679109224

3.6 Seosten samepisteen ennustaminen (Bulgarialainen malli)

Edellä jo mainitun R. Dinkovin ym. tutkimuksen mukaan seosten samepisteitä voidaan myös ennustaa, vaikka seoksista ei ole tiedossa niiden fysiokemiallisia ominaisuuksia, joita aiemmassa kaavassa (3.5) käytetään, mutta tunnetaan lähtöaineiden samepisteet sekä niiden tilavuusosuudet. Tämä kaava antaa tutkimuksen mukaan 0,4 °C – 1,2 °C tarkkuuden mitattuun samepisteeseen verrattuna. (11)

$$CP_{index} = [0,0026415(1,8CP + 492)]^{20}$$

$$BlendCP_{index} = \sum_{i=1}^n x_{vi} CP_{index,i}$$

$$BlendCP = \frac{\frac{BlendCP_{index}^{0,05}}{0,0026415} - 492}{1,8}$$

CP = samepiste (Cloud Point) °C

x_{vi} = komponentin tilavuusosuus seoksessa (tilavuus-% / 100)

CP_{index} = samepisteindeksi

Kaava 7. Seoksen samepisteen laskentakaava Dinkovin ym. mukaan.

3.7 Setaani-indeksin laskentakaava ASTM D4737

ASTM-standardin D4737 mukaan laskettu setaani-indeksi tarkoittaa ASTM setaaniluvun (D613) arviointia polttoaineiden tiheyden ja D86-tislauspisteiden avulla neljän muuttujan yhtälöllä. Laskentakaavassa käytetään tiheyden 15 °C sekä D86-tislauspisteiden mitaustulosten lisäksi myös laskennallisia arvoja. Näiden mitattujen ja laskennallisten arvojen avulla voidaan ennustaa laskettu setaani-indeksi. (12)

$$CCI = 45,2 + (0,0892 * T_{10N}) + [0,131 + (0,901 * B)] * T_{50N} + [0,0523 - (0,420 * B)] * T_{90N} + 0,00049 * [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 107 * B + 60 * (B)^2$$

CCI = laskettu setaani-indeksi (Calculated Cetane Index)

D = tiheys 15 °C g/ml

DN = D-0,85

B = $[e^{(-3,5)(DN)}] - 1$

T₁₀ = D86-tislauksen T10 % -tislauspiste °C

T_{10N} = T₁₀-215

T₅₀ = D86-tislauksen T50 % -tislauspiste °C

T_{50N} = T₅₀-260

T₉₀ = D86-tislauksen T90 % -tislauspiste °C

T_{90N} = T₉₀-310

Kaava 8. Setaani-indeksin laskentakaava ASTM-standardin D4737 mukaan.

3.8 Setaani-indeksin laskentakaava aniliinipisteen avulla

Setaaniluvun määrittäminen setaanimoottorilla on aikaa vievää ja kallista. N. Ladommatoksen ja J. Goacherin tutkimuksen mukaan setaani-indeksi voidaan määrittää myös aniliinipisteen avulla. Sen mukaan dieselin alhainen aniliinipiste merkitsee myös alhaista setaanilukua. Tutkimuksen mukaan diesel, jonka aniliinipiste on alhainen, sisältää veraten paljon rengasrakenteisia ja aromaattisia komponentteja, jotka eivät syty helposti, ja näin ollen setaaniluku on alhainen. (13)

$$CI = 9,6493 + 0,11381 * APP + 0,000927 * APP^2$$

CI = setaani-indeksi (Cetane Index)

APP = aniliinipiste Fahrenheit-asteissa ($\frac{9}{5} * AP + 32$)

AP = aniliinipiste (°C)

Kaava 9. Aniliinipisteeseen perustuva setaani-indeksin laskentakaava Ladommatoksen ym. mukaan.

3.9 Leimahduspisteen laskenta käyttäen ASTM D2887 tisluspisteitä

ASTM -standardin D7215 mukaan leimahduspiste voidaan ennustaa simuloidun tislauksen D2887 antamien tisluspisteiden avulla, mikäli analyysiä ei syystä tai toisesta voida tehdä. Laskentakaavassa käytetään D2887 tislauksen alkupistettä, T5 %- ja T10 %-tisluspistettä. (14)

$$CFP_{D93} = -51,7 + 0,403 * T_{IBP} + 0,163 * T_{5\%} + 0,214 * T_{10\%}$$

CFP = laskettu leimahduspiste (Calculated Flash Point) °C

T_{IBP} = D2887-tislauksen tislauksen alkupiste °C

$T_{5\%}$ = D2887-tislauksen T5 %-tisluspiste °C

$T_{10\%}$ = D2887-tislauksen T10 %-tisluspiste °C

Kaava 10. Leimahduspisteen laskentakaava ASTM standardin D2887 mukaan.

3.10 Viskositeetin laskenta (Fröbergin kaava)

S. Fröbergin mukaan kinemaattinen viskositeetti voidaan ennustaa, mikäli tunnetaan lähtöaineen tiheys 15 °C:ssa sekä D86-tislauksen T50 %-tisluspiste. Fröbergin mukaan kaavalla voidaan laskea kinemaattinen viskositeetti missä tahansa lämpötilassa, kun se huomioidaan laskussa käytettävissä vakioissa (Taulukko 5). (15)

$$VT = 10^{C_1} - 0,8$$

$$C_1 = 10^{C_0}$$

$$C_0 = A_0 + A_1 * K + A_2 * API + A_3 * API^2 + A_4 * K * API$$

$$K = 1,2164404 * \frac{Tb^{\frac{1}{3}}}{S}$$

VT = kinemaattinen viskositeetti

API = 141,5 / S-131,5

Tb = D86-tisluspiste T50 % + 273,15

S = (D-1,16128 / 1000) / 0,998175

A_0 = vakio taulukosta 5

A_1 = vakio taulukosta 5
 A_2 = vakio taulukosta 5
 A_3 = vakio taulukosta 5
 A_4 = vakio taulukosta 5

Kaava 11. Viskositeetin laskentakaava sekä apukaavat Fröbergin mukaan.

Taulukko 5. S. Fröbergin laskukaavassa käytettävät lämpötilasta riippuvat vakiot. (15)

Vakiot	
A0	$-6,023-0,004658*T$
A1	$0,658-0,0001254*T$
A2	$0,006147+0,0001415*T$
A3	$(0,4+0,00004857*T)/1000$
A4	$-0,005921-0,000009042*T$

3.11 Leimahduspisteen laskenta (Intialaiset kaavat)

V. Kukretin ym. tutkimuksen mukaan dieselin leimahduspiste on mahdollista laskea D86-tislauksen tislausepisteiden avulla. Kukreti ym. ovat kehittäneet kolme laskentamallia, joissa käytetään eri tislausepisteitä. (16)

$$\text{Model- 01} \quad T_f = -61,159 + (0,6522 * T_5)$$

$$\text{Model- 02} \quad T_f = -65,313 + (0,6573 * T_{10})$$

$$\text{Model- 03} \quad T_f = -90,938 + (0,6947 * T_v)$$

T_f = leimahduspiste °C

T_5 = D86-tislauksen T5 %-tislausepiste °C

T_{10} = D86-tislauksen T10 %-tislausepiste °C

T_v = T10 %- ja 2*T50 %- ja T90 %-tislausepisteiden keskiarvo $(T_{10}+2*T_{50}+T_{90})/4$

T_{50} = D86-tislauksen T50 %-tislausepiste °C

T_{90} = D86-tislauksen T90 %-tislausepiste °C

Kaava 12. Leimahduspisteen laskentakaavat Model-01, Model-02 ja Model-03 Kukretin ym. mukaan.

3.12 Samepisteen ja jähmepisteen laskenta (Intialaiset kaavat)

A.S. Maheshwarin ym. tutkimusartikkelin mukaan samepiste ja jähmepiste ovat laskettavissa D86-tislauksen tislausepisteiden avulla. Tutkijat ovat kehittäneet molemmille arvoille omat laskukaavansa, joissa kummassakin käytetään apuna D86-tislauksen tislausepisteitä T10 %, T50 % ja T90 % sekä tiheyden mukaan laskettavaa ominaispainoa. (17)

$$CP = -267,5332SG + 0,1315T_{10\%} + 0,7837T_{50\%} - 0,4301T_{90\%} + 89,1003$$

$$PP = -122,0996SG + 0,4125T_{10\%} + 0,2614T_{50\%} - 0,1774T_{90\%} - 40,0326$$

CP = samepiste (Cloud Point) °C

PP = jähmepiste (Pour Point) °C

SG = ominaispaino (Specific Gravity) (D15-1,16128/1000)/0,998175

D15 = tiheys 15 °C g/ml

T_{10%} = D86-tislauksen T10 %-tislausepiste °C

T_{50%} = D86-tislauksen T50 %-tislausepiste °C

T_{90%} = D86-tislauksen T90 %-tislausepiste °C

Kaava 13. Maheshwarin ym. kehittämät samepisteen ja jähmepisteen laskentakaavat.

3.13 Jähmepisteen ja kylmäsuodatettavuuden ennustaminen samepisteen avulla

Tohtori Hossein Arsham on korkealle kouluttautunut fysiikan alan asiantuntija, ja hänen elämäntyönsä koostuu opettamisesta, tutkimuksesta ja asiantuntijatehtävistä. Hänen tavoitteensa on tuoda tiede lähelle ihmistä, ja tehdä siitä mahdollisimman ymmärrettävää. Hän on kehittänyt paljon erilaisia oppimateriaaleja, jotka ovat kaikkien saatavilla internetissä. Hän on kehittänyt muiden muassa internetissä toimivan lineaariseen regressioon perustuvan generaattorin, jonka avulla kuka tahansa pystyy hahmottelemaan jopa neljän muuttujan yhtälön. (18) Tämän ohjelman avulla pyritään luomaan tämän tutkimuksen oma laskentakaava jähmepisteelle ja kylmäsuodatettavuudelle, kun samepiste tunnetaan.

4 ANALYSOINTIMENETELMÄT

Tässä osiossa esitellään kaikki opinnäytetyössä käytetyt analysointimenetelmät. Kaikki tämän opinnäytetyön analyysit kuuluvat olennaisena osana dieseliin perusanalytiikkaan. Analysointi suoritettiin Neste Oyj:n Naantalin Laadunvalvontalaboratoriossa Neste Oyj:n menetelmäohjeiden mukaisesti.

4.1 Tislaus

Tätä menetelmää ASTM D 86 käytetään bensiinien, petrolien, liuottimien, keskitisleidien ja näihin verrattavien tuotteiden tislaukseen. Nesteellä tällä menetelmällä tislataan myös uusiutuvista raaka-aineista valmistetut tuotteet. Menetelmä sopii öljytuotteille, jotka eivät sisällä vettä, ja joiden tislausalue on noin 0-400 °C. Näytteen tislauksen tapahtuu standardin mukaisissa olosuhteissa määrättyllä nopeudella lämpötilaa ja tilavuutta määrääjain mitattaessa. (19)

Ennen tislauksen näyte temperoidaan esimerkiksi vesihautteessa haluttuun lämpötilaan. Tislaus suoritetaan automaattisella tislaukselaitteistolla, johon ohjelmoidaan käytettävä tislauksen ohjelma. Näytettä mitataan 100 ml laitteistoon kuuluvalla mittalasi 125 ml:n tislaukskolviin, johon on laitettu muutamia kiehumakiviä. Kolvin alusta valitaan alustan reiän koon mukaan, mikä taas määräytyy tislauksen oletetun loppupisteen mukaan. Kun alusta on sopiva, kolvin sivuhaara kiinnitetään laitteiston jäähdytysputkeen. Mittauksessa käytettyä mittalasia käytetään myös keräysastiana, ja se asetetaan laitteiston juoksuosion alapuolelle.

Petroleiden, raskaiden liuottimien ja keskitisleidien tislauksen käyrä ilmoitetaan ilmanpainekorjattuna ja pyöristettynä lähimpään 0,1 °C:een. Bensiinien ja kevyiden liuottimien tislauksen käyrä korjataan ilmanpainekorjauksen lisäksi lisäämällä tislauksen aikana haihtunut häviö tislautuneeseen tilavuuteen.

Menetelmän toistettavuutta (r) ja uusittavuutta (R) arvioitaessa huomioidaan tislauksen lämpötilat. r- ja R-arvoiksi ei ole määritelty tarkkoja arvoja, vaan ne ovat riippuvaisia tislauksituloksesta. (20)

4.2 Simuloitu tislauk

Tätä menetelmää ASTM D2887 käytetään määrittämään bensiinin, petrolin tai kaasuöljyn kiehumisaluejakaamaa kaasukromatografian ja tietokoneohjelmiston avulla. Menetelmä perustuu simuloituun tislaukseen ja sopii öljytuotteille, joiden tislauksen loppupiste on alle 538 °C, ja joiden tislaualue on laajempi kuin 55,5 °C. Hiilivetyjakeet erotetaan kiehumispistejärjestykseen sopivalla kolonnilla, jonka lämpötilaa nostetaan toistettavalla nopeudella. Kromatogrammin kokonaisala tiedetään, ja kiehumislämpötilat on määritelty aika-akselille kalibroinnin perusteella. Kiehumispisteet määritetään kokonaispinta-alan viipaleiden retentioaikojen muunnoksen perusteella. (21)

Näyte pipetoidaan lasipipetillä automaattisen syöttölaitteen lasipulloon, jossa on tiivis korkki. Pullo asetetaan näytteesyöttölaitteeseen, ja määritetään tietokoneohjelman parametrit halutunlaiseksi. Kaasukromatografialaitteistossa käytetään 5.0-laatuista typpi (N_2) ja vetykaasua (H_2).

Menetelmän toistettavuus (r) ja uusittavuus (R) määritetään erillisestä taulukosta tislaukspisteiden perusteella. (22)

4.3 Tiheys

Tiheys määritellään näytteen painona tilavuusyksikköä kohden tietyssä lämpötilassa. Tämä menetelmä perustuu ASTM 4052 -standardiin. Tätä menetelmää käytetään bensiinin, keskitisleiden, raskaiden polttoöljyjen, perusöljyjen ja voiteluöljyjen tiheyden määrittämiseen mitta-alueella 600...1100 kg/m^3 . Pääsääntöisesti tiheys mitataan bensiinin, petrolin ja keskitisleiden osalta lämpötiloissa 15 °C tai 20 °C, mutta tässä työssä mitataan myös lämpötilassa 60 °C, mikä yleensä on raskaiden polttoöljyjen ja bitumituotteiden tiheyden määrittämissä lämpötila. (23)

Tiheyden mittaaminen tällä menetelmällä ja käytössä olevalla tiheyslaitteella perustuu näytteen aiheuttaman u-putken värähtelytaajuuden muutokseen suhteessa putken massa- ja tilavuuteen. Tällä laitteella on mahdollista mitata tiheys myös tavanomaisesta 15 °C:sta poikkeavassa 60 °C:ssa. (24)

Menetelmän toistettavuus (r) kirkkailla keskitisleillä on 0,2 kg/m^3 , ja uusittavuus (R) on 0,5 kg/m^3 . (25)

4.4 Samepiste

Samepiste on lämpötila, jossa parafiinikiteet alkavat muodostua. Tässä pisteessä öljytuotteet alkavat samentua ja ensimmäiset parafiinikiteet voidaan havaita. Samepisteen alapuolella parafiinit kiteytyvät kiihtyvällä vauhdilla, jolloin dieselöljy saattaa tukkia esimerkiksi moottorin suodattimet. Samepiste on yksi tärkeimmistä dieselöljyjen kylmäominaisuuksista. Mitä kylmemmät käyttöolosuhteet, sitä alhaisempaa samepistettä polttoaineilta vaaditaan. (6)

Samepisteen analysointi Nesteellä perustuu ASTM D7689 standardiin. Tätä menetelmää käytetään tuotteille, jotka ovat läpinäkyviä 40 mm:n paksuisena kerroksena, ja joiden samepiste on välillä $-50\dots+6$ °C. Tutkittavan näytteen on oltava vähintään 14 °C lämpimämpi kuin oletettu samepiste. Samea näyte suodatetaan veden poistamiseksi. Erittäin samea näyte voidaan kuivata tarvittaessa lisäksi vedettömällä natriumsulfaatilla ja suodattaa uudelleen. Esivalmisteltua näytettä pipetoidaan 500 µl laitevalmistajan toimittamiin lasisiin näyteputkiin, joihin asetetaan korkki päälle. Putki asetetaan laitteeseen ja analysointi ohjelmoidaan laiteohjeen mukaisesti. Menetelmän toistettavuus (r) on 0,0206(30 °C-X), ja uusittavuus (R) on 0,0561(30 °C-X), joissa X on samepiste. (26)

4.5 Jähmepiste

Jähmepiste on lämpötila, jonka alapuolella öljytuote ei enää liiku tai virtaa, kun sitä jäähdytetään standardiolosuhteissa ilman sekoitusta. Jähmepiste kertoo missä lämpötilassa tuotetta voidaan varastoida niin, että se on vielä käyttökelpoista. Jähmepiste on yksi keskiraskaiden ja raskaiden öljytuotteiden tärkeitä kylmäominaisuuksia. Jähmepistettä voidaan saada laskettua lisäainein jopa -40 °C:seen. (6)

Jähmepisteen analysointi Nesteellä perustuu ASTM D7346 standardiin, ja voidaan määrittää tällä menetelmällä alueella $-58\dots+12$ °C. Näyte esivalmistellaan kuten samepisteen analysoinnissakin, pipetoidaan lasiputkeen ja korkitetaan. Laite mittaa paineen muutosta näytettä sisältävässä näyteastiassa, sillä nestemäisen näytteen liike kompensoi paineen alenemista näytteen pinnalla. Paineen lasku havaitaan siinä lämpötilassa, jossa näyte ei enää liiku. Tätä lämpötilaa edeltävä kolmella jaollinen kokonaisluku on analysoitavan nesteiden jähmepiste. Menetelmän toistettavuus (r) on 0,0221(50-X), ja uusittavuus (R) on 0,0411(50-X), joissa X on jähmetulos. (27)

4.6 Kylmäsuodatettavuus CFPP

Kylmäsuodatettavuutta käytetään arvioitaessa polttoaineen alinta lämpötilaa, jossa polttoaine virtaa vielä ongelmitta polttoainejärjestelmässä. CFPP on siis alin lämpötila, jossa tilavuudeltaan tietty määrä polttoainetta pystyy vielä kulkeutumaan 45 µm suodattimen läpi 60 sekunnin aikana, kun imu pysyy vakiona, ja näytettä jäähdytetään vakionopeudella. Kylmäsuodatettavuus on samepisteen määrittämisen ohella tärkeimpiä analyyseja erityisesti dieselin kylmäominaisuuksia tutkittaessa. (28)

Kylmäsuodatettavuuden määrittäminen Nesteellä perustuu standardiin EN 116, joka vastaa standardia ASTM D6371. Tällä menetelmällä voidaan määrittää kevyiden polttoöljyjen ja erilaisten diesalien suodatettavuus. Näytteen tulee olla vähintään huoneenlämpöistä, mutta tarvittaessa voidaan lämmittää jopa 45 °C:een ja jäähdyttää huoneenlämpöön. Näytettä suodatetaan noin 50 ml ja näyteastia asetetaan laitteen ohjeiden mukaisesti, sekä käynnistetään määrittäminen. Näytettä jäähdytetään tietyllä nopeudella, ja testi suoritetaan aina 1 °C välein. Testissä näytettä imetään 2 kPa:n paineella suodattimen läpi. Testaus jatkuu, kunnes vahakiteitä on muodostunut niin paljon, että näyte ei pääse suodattimen läpi 60 sekunnissa, tai koko näytemäärä ei ehdi virtaamaan takaisin näyteastiaan ennen seuraavaa testiä. Tuloksena ilmoitetaan tämä lämpötila kokonaislukuna °C. Menetelmän toistettavuus (r) on 1,2-0,027X, ja uusittavuus (R) on 3,0-0,060X, kun X on kahden määrittämisen keskiarvo. (29)

4.7 IQT setaaniluku

Diesel-moottoreissa polttoaine suihkutetaan ilmaan kovan paineen ja lämpötilan alaisena, jonka seurauksena se syttyy. Syttymistä edeltää sarja fysikaalisia ja kemiallisia reaktioita mukaan lukien höyrystyminen, polttoaineen sekoittuminen ympäröivän kuumen ilman kanssa, sekä kemialliset hajoamis- ja hapettumisreaktiot. Dieselin syttymistä mitataan setaaniluvun avulla. Setaaniluku määritetään perinteisesti yksisylinterisen setaanimoottorin avulla. (13) Määrittäminen on hyvin aikaa vievä ja moottori erittäin kallis, minkä vuoksi setaaniluku määritetään usein setaanimoottorin syttymisviivettä mittaavalla IQT-analysaattorilla (Ignition quality tester).

Nesteellä setaaniluvun määrittämisessä on käytössä IQT-analysaattori. Määrittäminen perustuu standardiin EN 15195. Menetelmä sopii keskitisille öljyjakeille, kaasuöljyille ja dieselkomponenteille, sekä näytteille, jotka sisältävät setaaniluvun korottajaa. IQT-analysaattori mittaa syttymisviivettä ID, joka muunnetaan laskennalliseksi setaaniluvuksi, DCN, joka vastaa setaanimoottorilla määritettyä setaanilukua. Määrittäminen toimii näytteillä, joiden syttymisviive on välillä 2,8-6,3 ms, mikä vastaa setaanilukua välillä 34,1-71,1. Määrittämisessä laite injektioi näytettä kammioon vakioaineella ja vakioämpötilassa, sekä mittaa suuttimen avautumisen ja näytteen syttymisen välistä aikaa. Yksi määrittäminen sisältää 32 injektioita, joista lasketaan keskiarvo. Näyte tulee suodattaa joko 3-5µm suodatinpaperin tai ruiskusuodattimen läpi. Menetelmän toistettavuus (r) on syttymisviiveestä laskettuna $0,01523 \cdot ID$ ja setaaniluvusta laskettuna $0,01380 \cdot DCN$, ja uusittavuus (R) on syttymisviiveestä laskettuna $0,05238 \cdot ID$ ja setaaniluvusta laskettuna $0,04682 \cdot DCN$. (30)

4.8 Leimahduspiste

Leimahduspiste on alin lämpötila, jossa normaalissa ilmanpaineessa oleva neste höyrystyy niin, että se liekillä koetettaessa leimahtaa. Leimahduspiste kuvaa siis aineen herkkyttä muodostaa ilman kanssa syttyvä seos. Se on kuitenkin vain yksi monesta huomioitavasta ominaisuudesta aineen syttymisherkkyttä arvioitaessa. Leimahduspiste on tärkeää tietää suunniteltaessa materiaalien kuljetus- ja turvallisuusmääräyksiä. Leimahduspiste kertoo mahdollisen leimahtavan komponentin läsnäolon muutoin leimahtamattomassa tai haihtumattomassa materiaalissa. (14) (31)

Nesteellä käytössä oleva menetelmä perustuu standardiin EN ISO 2719, joka vastaa standardia ASTM D93-15. Menetelmä sopii leimahduspisteen määrittämiseen keskitisistä, dieselistä, raskaista polttoöljyistä, voiteluaineista, biosyötöistä, bitumituotteista sekä Nessol 40 (LI200) ja sitä raskaammista liuottimista, joiden leimahduspiste on alueella 40-360 °C. Näytettä kaadetaan kupin merkkiviivaan asti ja asetetaan paikalleen. Määrittäminen asetetaan ja käynnistetään määrittäminen. Näytettä lämmitetään ja sekoitetaan tietyllä nopeudella suljetussa astiassa, ja koetetaan hehkulangalla tai liekillä leimahtako se. Näytteen leimahtaessa laite havaitsee sen, ja antaa tulokseksi ko. lämpötilan 0,5 °C tarkkuudella. Menetelmän toistettavuus (r) on $0,029 \cdot X$, ja uusittavuus $0,071 \cdot X$, joissa X on tulosten keskiarvo. (31)

4.9 Kinemaattinen viskositeetti

Kinemaattisen viskositeetin määritelmä on dynaamisen (absoluuttisen) viskositeetin ja absoluuttisen tiheyden suhde samassa lämpötilassa. Nesteen viskositeetti laskee lämpötilan noustessa. Kinemaattinen viskositeetti on hyödyllinen parametri erityisesti raskaiden jakeiden analysoinnissa, mikäli kiehumispistettä ei ole saatavilla. (6)

Kinemaattinen viskositeetti kuvaa nesteen virtauksen vastusta painovoiman vaikutuksessa. Tietyn nestemäärän virtausaika korreloi suoraan kinemaattisen viskositeetin kanssa. Tietty määrä näytettä virtaa kalibroidussa putkessa tietyssä lämpötilassa tietyn matkan. Virtaukseen kulunut aika mitataan ja tulos kerrotaan putkelle määritetyllä kalibroitukertoimella, jolloin tulokseksi saadaan viskositeetti. Nesteellä käytettävä menetelmä perustuu EN ISO 3104 -standardiin, mutta vastaa ASTM D 445 -standardia. Tällä menetelmällä voidaan määrittää kaikkien öljytuotteiden viskositeetti. Näyte suodatetaan tarvittaessa suodatinpaperin läpi, ja kaadetaan näyteastiaan merkkiviivaan asti. Laitteeseen asetetaan halutut tiedot, ja asetetaan näyte laitteeseen. Määritys käynnistetään ja laite antaa tuloksena kahden rinnakkaisen määrittelyn keskiarvon neljällä merkitsevällä numerolla. Tässä tutkimuksessa viskositeetti määritetään lämpötilassa 40,0 °C, eli KV40. Tämä on dieseliin yleinen käytössä oleva määrittelylämpötila. Tässä lämpötilassa voidaan määrittää myös muut keskitisleet ja petrolit. Tässä lämpötilassa menetelmän toistettavuus (r) on $0,0011 \cdot X$ ja uusittavuus (R) on $0,0065 \cdot X$, joissa X on mittausten keskiarvo. (32)

4.10 Taitekerroin

Taitekertoimen määritelmä on valon nopeus tyhjiössä jaettuna valon nopeudella aineessa. Valonsäteen nopeus muuttuu sen kulkiessa aineesta toiseen, esimerkiksi ilmasta nesteeseen, ja näin ollen se taittuu. Taitekerroin kuvaa tätä taittumisen astetta. Nestemäisillä aineilla on korkeampi taitekerroin kuin kaasuilla, koska valon nopeus nesteessä on pienempi. Tästä syystä joillakin kaasuilla taitekerroin lähenee jopa arvoa 1. Hiilivetyjen arvot vaihtelevat propaanin 1,3:sta joidenkin aromaattisten hiilivetyjen arvoon 1,6. Aromaattisilla hiilivedyillä on korkeampi taitekerroin kuin parafiinisillä. Taitekerroin mitataan useimmiten lämpötilassa 20,0 °C. (6)

Nesteellä käytettävä menetelmä taitekertoimen määrittämiseen perustuu standardiin ASTM 1218. Tällä menetelmällä voidaan mitata läpinäkyvien ja heikosti värillisten hiilivetyjen tai -seosten taitekertoimia mittausalueella 1,3300-1,5000. Kalibroinnin jälkeen suoritetaan määrittäminen. Linssin päälle pipetoidaan 0,5 ml näytettä, suljetaan kansi, ja aloitetaan mittaus. Tulos ilmoitetaan neljällä desimaalilla. Käytössä olevan refraktometrin tarkkuus on vähintään 0,0001. Menetelmän toistettavuus (r) on 0,0002 ja uusittavuus (R) on 0,0005. (33)

4.11 Aniliinipiste

Aniliinipiste öljytuotteiden osalta tarkoittaa alinta lämpötilaa, jolloin sama määrä aniliinia ja öljytuotetta ovat täysin toisiinsa sekoittuneena. Aniliinipiste kuvaa öljytuotteen aromaattisuutta. Mitä korkeampi aniliinipiste, sitä vähemmän näytteessä on aromaattisia hiilivetyjä. (6)

Aniliinipisteen määrittäminen perustuu standardiin ASTM D 611. Menetelmällä määritetään aniliinipiste kirkkaista näytteistä, joiden kiehumispiste on yli huoneenlämmön, mutta aniliinipiste on alle kiehumapisteen, sekä lisäksi näyte/aniliiniseoksen jähmepisteen yläpuolella. Määrittäminen tehdään käyttäen koeputkea, johon pipetoidaan 10 ml aniliinia ja 10 ml näytettä. Putkeen asetetaan sekoittaja ja lämpömittari, ja sekoitetaan seos. Seosta lämmitetään, kunnes aniliini ja näyte ovat täysin toisiinsa lienneet. Seoksen annetaan jäähtyä koko ajan sekoittaen. Kun seos yhtäkkiä samenee, merkitään lämpötila aniliinipisteeksi. Määrittäminen tehdään kolmesti, ja keskiarvo merkitään lopulliseksi tulokseksi. Menetelmän toistettavuus (r) on 0,2 °C ja uusittavuus (R) on 0,5 °C. (34)

5 KOKEELLISEN TYÖN SUORITUS JA TYÖTURVALLISUUS

Opinnäytetyön kokeellinen osuus suoritettiin Neste Oyj:n Naantalin Laadunvalvontalaboratoriossa, kuten kappaleessa 4 kerrottiin. Tässä osiossa kuvataan työn suoritukseen liittyvät vaiheet sekä työturvallisuuskohdat.

5.1 Valmistetut komponenttiseokset ja niiden analysointi

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin erilaisia dieselin komponentteja, valmiita diesel-tuotteita sekä niiden seoksia. Nesteen Naantalin tuotantolinjalta saatiin tutkittavaksi viisi eri näytettä ja Porvoon tuotannosta kolme. Naantalin näytteet olivat RT-KAK, RT-KA, RT-PE, DIR -5/-15 Kesädiesel sekä DIR Paraf. -29/-38 Talvidiesel. Porvoon näytteet olivat NEXBTL, KAAPO ja DICK. Naantalin näytteet toimitettiin laboratorioon 10 litran peltiämpäreissä ja Porvoon näytteet 10 litran peltikanistereissa (Kuva 1).



Kuva 1. Näytteiden kuljetusastiat.

Lähtöaineista valmistettiin seokset suhtein 25:75, 50:50 sekä 75:25. Tavoitteena oli tutkia laskennallisia ominaisuuksia mahdollisimman kattavasti eri seossuhtein. Aiempien muilla tuotteilla tehtyjen tutkimusten pohjalta päädyttiin kuitenkin käyttämään vain kolmea seossuhdetta, sillä useamman seoksen ei uskottu antavan merkittävästi laajempaa tutkimustietoa. Seokset ja niiden suhteet on esitetty alla olevassa taulukossa ().

Taulukko 6. Valmistettujen seosten komponentit ja tilavuusprosentit.

Valmistettujen seosten komponentit ja tilavuusprosentit			
Komponentti 1 / vol-%		Komponentti 2 / vol-%	
RT-KAK	25 %	RT-KA	75 %
RT-KAK	50 %	RT-KA	50 %
RT-KAK	75 %	RT-KA	25 %
RT-KAK	25 %	RT-PE	75 %
RT-KAK	50 %	RT-PE	50 %
RT-KAK	75 %	RT-PE	25 %
RT-KAK	25 %	DIR -5/-15 Kesädiesel	75 %
RT-KAK	50 %	DIR -5/-15 Kesädiesel	50 %
RT-KAK	75 %	DIR -5/-15 Kesädiesel	25 %
RT-KAK	25 %	DIR Paraf. -29/-38 Talvidiesel	75 %
RT-KAK	50 %	DIR Paraf. -29/-38 Talvidiesel	50 %
RT-KAK	75 %	DIR Paraf. -29/-38 Talvidiesel	25 %
RT-KA	25 %	DIR -5/-15 Kesädiesel	75 %
RT-KA	50 %	DIR -5/-15 Kesädiesel	50 %
RT-KA	75 %	DIR -5/-15 Kesädiesel	25 %
RT-KAK	25 %	NEXBTL	75 %
RT-KAK	50 %	NEXBTL	50 %
RT-KAK	75 %	NEXBTL	25 %
RT-KAK	25 %	KAAPO	75 %
RT-KAK	50 %	KAAPO	50 %
RT-KAK	75 %	KAAPO	25 %
RT-KAK	25 %	DICK	75 %
RT-KAK	50 %	DICK	50 %
RT-KAK	75 %	DICK	25 %

Pääsääntöisesti seoksen toisena komponenttina oli RT-KAK yhtä seosta lukuun ottamatta. RT-KAK on hyvin usein dieselin valmistuksessa käytettävä raaka-aine, ja sen kanssa valmistettujen seosten käyttäytymistä, mm. tislauskäyrän yhtäjaksoisuutta, voitiin karkeasti ennustaa. Seokset valmistettiin 1 litran kirkkaiisiin lasipulloihin, joista osa näytteestä siirrettiin välittömästi valmistuksen jälkeen ruskeisiin 250 ml lasipulloihin valolta suojaan. 100 % näytteetkin siirrettiin pulloihin analysoinnin helpottamiseksi sekä valolta suojaamisen varmistamiseksi. Analysoitavia lähtöaineita sekä seoksia oli yhteensä 33 kpl. Näytteet eivät vaatineet kylmäsäilytystä tai muitakaan erityisjärjestelyjä, joten niitä säilytettiin niille varatulla paikalla huoneenlämmössä (Kuva 2).



Kuva 2. Lähtöaineiden sekä seosten analysointipullot.

Kaikista lähtöaineista ja seoksista analysoitiin laskukaavoissa tarvittavat ominaisuudet. Analyysihin lukeutuivat tiheyden määrittäminen sekä 15 °C:ssa että 60 °C:ssa, tislaukset kahdella eri menetelmällä, kylmäominaisuuksien määrittäminen same- ja jäähmepisteen sekä kylmäsuodatettavuuden avulla, setaaniluvun määrittäminen IQT-analysointirilla, leimahduspisteen, kinemaattisen viskositeetin, taitekertoimen sekä aniliinipisteen määrittäminen. Lisäksi analysoitiin kaikista näytteistä rikkipitoisuus, mutta sitä ei lopulta tarvittu laskentakaavoissa, joten sitä ei käsitellä menetelmänä eikä suorituksena tässä työssä. Analyysit suoritettiin Neste Oyj:n Tutkimus ja kehitys -tulosalueen laatujärjestelmän menetelmä- ja laiteohjeiden mukaisesti. Näytteiden esivalmistelut mahdollisine jäädytyksineen, lämmityksineen ja suodatuksineen, sekä analyysien suoritus ja laitteiden käyttö on esitetty yksityiskohtaisesti kappaleessa Analysointimenetelmät. Analyysien tulokset kirjattiin erilliselle lomakkeelle. Tislauksista, sekä D86 että D2887, ja IQT-määrittämisestä tulostettiin erilliset tulosliuskat. Koska RT-KAK-komponenttia toimitettiin aluksi 10 litraa, kuten muitakin, se ei riittänyt kaikkiin seoksiin. Sitä toimitettiin myöhemmin lisää, jolloin siitä oli tehtävä uudet analyysit materiaalin ominaisuuksien hieman muuttua.

Kaikki tässä opinnäytetyössä suoritettavat analyysit ovat olennainen osa yleisesti tehtäviä diesel-analyyskejä. Kaikki komponentit eivät kuitenkaan sellaisenaan yleensä ole analysoitavia näytteitä. Joidenkin analyysien ja näytteiden osalta tietyt analyysit olivat hankalia suorittaa. RT-PE on hyvin kevyttä keskiteollista, joten sen leimahduspiste on hyvin alhainen, samoin kuin sen kylmäominaisuudetkin. Tästä syystä RT-PE:ä sisältävien seosten leimahduspisteen määrittäminen vaatii erityistä tarkkailua, eikä kylmäsuodatettavuutta voida

määrittää tarkasti laitteen kapasiteetin loputtua kesken määrittäminen. Sama ilmiö tapahtui osalle KAAPO:RT-KAK -seoksista.

Analyysien valmistuttua testattiin laskentakaavat. Jokaiseen testattavaan laskentakaavaan sijoitettiin tarvittavat arvot ja suoritettiin laskut. Joihinkin laskentakaavoihin sijoitettiin lähtöaineiden arvot ja tilavuusprosentit, kun taas toisiin sijoitettiin seosten mitattuja arvoja. Laskentakaavoista saatuja tuloksia verrattiin mitattuihin arvoihin. Kaavojen toimivuutta ja käytettävyyttä arvioitiin laskemalla mitattujen ja laskettujen arvojen poikkeamat ja keskivirheet ja vertaamalla niitä kunkin menetelmän toistettavuuteen (r) ja uusittavuuteen (R).

5.2 Työturvallisuus

Kaikki työssä käytetyt öljytuotteet ovat keskitisleitä, joten kevyempien jakeiden, kuten bensatuotteiden, käsittelyssä vaadittavaa erityistä varovaisuutta esimerkiksi lämpötilan suhteen ei tarvinnut huomioida. Siitä huolimatta ne ovat polttoaineita, eli syttyviä nesteitä joten varovaisuutta tuli noudattaa mm. varmistamalla, ettei syttymislähteitä ollut niiden läheisyydessä. RT-PE oli kevyin tutkittava öljytuote, ja sen leimahduspiste on noin 40 °C. Tämä tuli huomioida näytteiden varastoinnissa ja käsittelyssä, erityisesti lämmitystä vaativien analyysien suorittamisessa.

Dieselit, petrolit ja muut keskitisleet ovat syttyvyytensä lisäksi myös mahdollisesti tappavia nieltynä tai joutuessaan hengitysteihin, ihoa ärsyttäviä, myrkyllisiä vesiliöille, sekä aiheuttavat mahdollisesti syöpää, muuta kroonista terveyshaittaa pitkäaikaisessa tai toistuvassa altistumisessa, sekä uneliaisuutta ja huimausta. Keskitisleiden H- ja P-lausekkeet on listattu seuraavassa taulukossa (Taulukko 7) ja varoitusmerkit esitetty taulukon alla olevassa kuvassa (Kuva 3).

Taulukko 7. Keskitisleiden H- ja P-lausekkeet. (35)

Keskitisleiden H-lausekkeet	
H226	Syttyvä neste ja höyry.
H304	Voi olla tappavaa nieltynä ja joutuessaan hengitysteihin.
H315	Ärsyttää ihoa.
H332	Haitallista hengitettynä.
H336	Saattaa aiheuttaa uneliaisuutta ja huimausta.
H351	Epäillään aiheuttavan syöpää.
H373	Saattaa vahingoittaa elimiä pitkäaikaisessa tai toistuvassa altistumisessa.
H411	Myrkyllistä vesieliöille, pitkäaikaisia haittavaikutuksia.

Keskitisleiden P-lausekkeet	
P102	Säilytä lasten ulottumattomissa.
P210	Suojaa lämmöltä, kuumilta pinnoilta, kipinöiltä, avotulelta ja muilta sytytysläheteiltä. Tupakointi kielletty.
P261	Vältä höyryn hengittämistä.
P273	Vältettävä päästämistä ympäristöön.
P301+P310	JOS KEMIKAALIA ON NIELTY: Ota välittömästi yhteys MYRKYTYSTIETOKESKUKSEEN/ lääkäriin.
P302+P352	JOS KEMIKAALIA JOUTUU IHOLLE: Pese runsaalla vedellä.
P331	El saa oksennuttaa.
P501	Hävitä sisältö/ pakkaus kansallisten määräysten mukaisesti.



Kuva 3. Keskitisleiden varoitusmerkit. (35)

Analyysien suorittamiseen ei tarvittu muita reagensseja kuin tutkittavat öljytuotteet, lukuun ottamatta aniliinipisteen määrittystä. Siinä käytettävä aniliini on myrkyllistä nieltynä, joutuessaan iholle ja hengitettynä, ja voi aiheuttaa allergisen ihoreaktion, sekä vaurioittaa vakavasti silmiä. Sen epäillään aiheuttavan perimävaurioita ja syöpää, ja se vahingoittaa elimiä pitkäaikaisessa tai toistuvassa altistumisessa, ja on lisäksi erittäin myrkyllistä vesieliöille. Aniliinin H- ja P-lausekkeet on listattu alla olevassa taulukossa (Taulukko 8) ja varoitusmerkit esitetty taulukon alla olevassa kuvassa (Kuva 4).

Taulukko 8. Aniliinin H- ja P-lausekkeet. (36)

Aniliinin H-lausekkeet	
H301+H311+H331	Myrkyllistä nieltynä, joutuessaan iholle tai hengitettynä.
H317	Voi aiheuttaa allergisen ihoreaktion.
H318	Vaurioittaa vakavasti silmiä.
H341	Epäillään aiheuttavan perimävaurioita.
H351	Epäillään aiheuttavan syöpää.
H372	Vahingoittaa elimiä (Veri) pitkäaikaisessa tai toistuvassa altistumisessa.
H400	Erittäin myrkyllistä vesieliöille.

Aniliinin P-lausekkeet	
P273	Vältettävä päästämistä ympäristöön.
P280	Käytä suojakäsineitä ja silmiensuojainta.
P302+P352	JOS KEMIKAALIA JOUTUU IHOLLE: Pese runsaalla vedellä ja saippualla.
P304+P340	JOS KEMIKAALIA ON HENGITETTY: Siirrä henkilö raittiiseen ilmaan ja pidä lepoasennossa, jossa on helppo hengittää.
P305+P351+P338	JOS KEMIKAALIA JOUTUU SILMIIN: Huuhto huolellisesti vedellä usean minuutin ajan. Poista piilolinssit, jos sen voi tehdä helposti. Jatka huuhtomista.
P308+P310	Altistumisen tapahduttua tai jos epäillään altistumista: Ota välittömästi yhteys MYRKYTYSTIETOKESKUKSEEN tai lääkäriin.



Kuva 4. Aniliinin varoitusmerkit. (36)

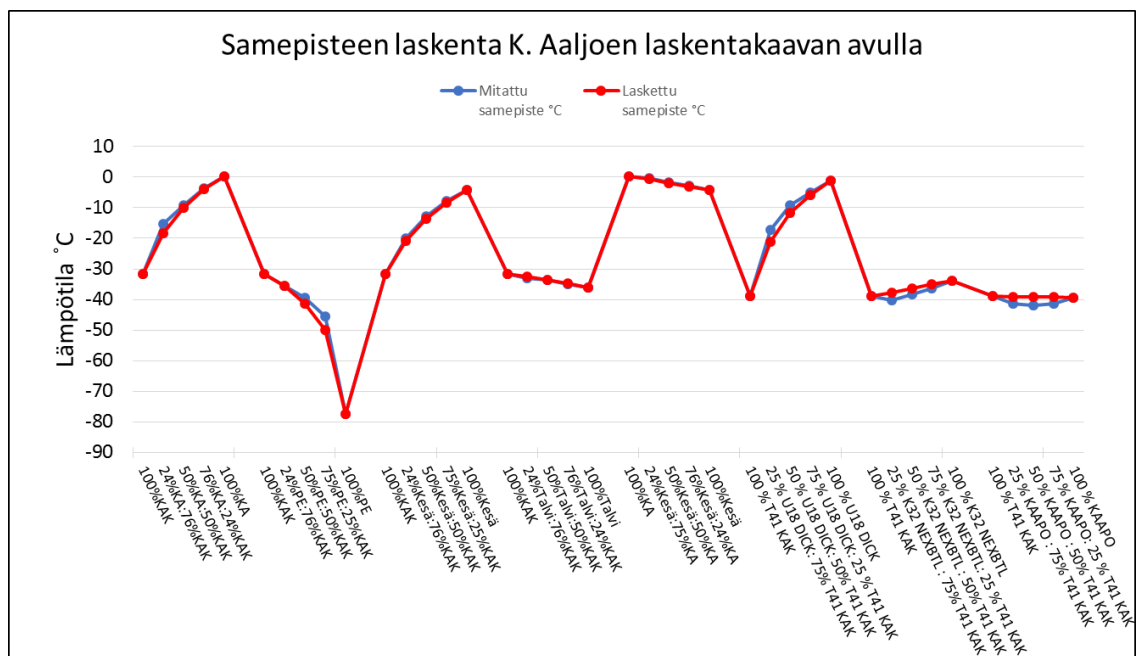
Turvallisen työskentelyn takaamiseksi tutkittavia öljytuotteita käsiteltäessä käytettiin henkilösuojaimia, eli suojavaatetusta, -laseja sekä -käsineitä. Seoksia valmistettaessa käytettiin vetokaappia sekä punnituksessa vaa'an yläpuolella olevaa kohdepoistoa. Avomien näytepullojen käsittely sekä näytteiden suodatus suoritettiin vetokaapissa. Analysoidut näytteet kaadettiin laboratoriossa käytössä olevaan öljytuotteille tarkoitettuun viemäriin. Aniliinipisteen määrittäminen suoritettiin vetokaapissa, ja määrittämisessä syntynyt aniliinijäte kerättiin sille tarkoitettuun keräysastiaan, joka hävitettiin asianmukaisesti laboratorion muiden vaarallisten jätteiden kanssa. Kaikkien analyysissä käytettyjen välineiden, muiden kuin kertakäyttöisten, pesu suoritettiin asianmukaisesti sille tarkoitettussa vetokaapissa jätteiden kulkeutuessa niille tarkoitettuun viemärijärjestelmään.

6 TULOKSET JA POHDINTA

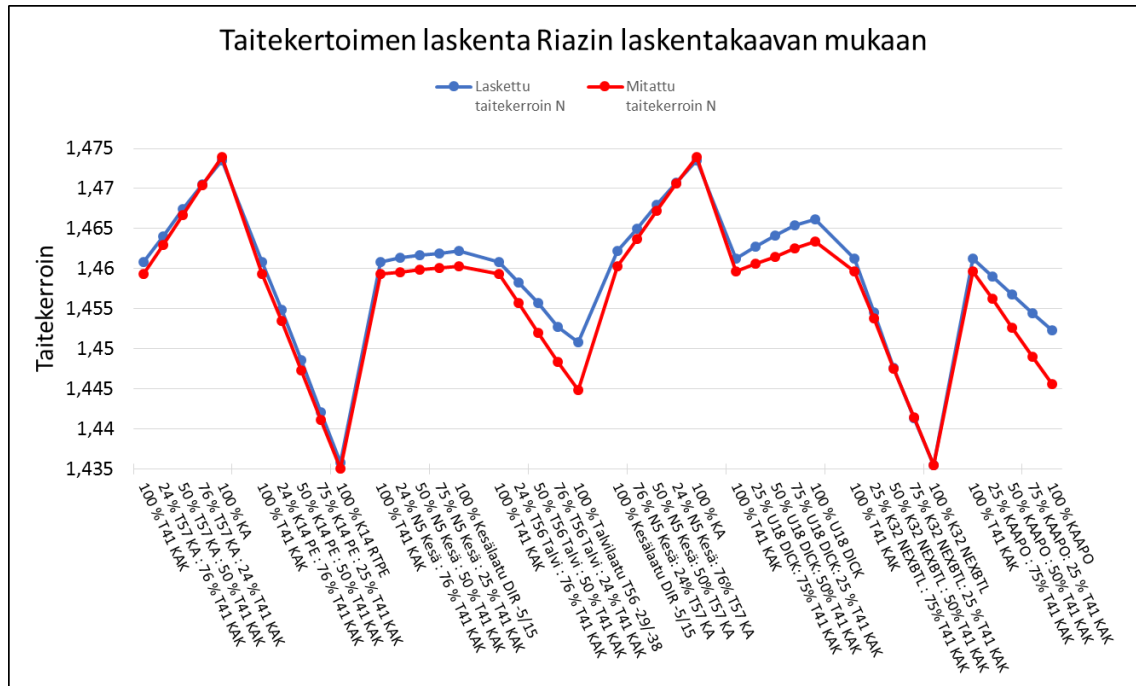
Tulosten tarkastelussa verrattiin laskentakaavojen antamia tuloksia mitattuihin arvoihin. Laskentatulosten ja mitattujen arvojen väliset poikkeamat laskettiin ja niiden perusteella laskettua keskivirhettä verrattiin kunkin menetelmän toistettavuuteen (r) ja uusittavuuteen (R). Suuri osa kaavoista toimi kuten toivottiin, mutta osa kaavoista todettiin tutkittavien diesel-tuotteiden ja -komponenttien osalta käyttökelvottomiksi. Mittaustulokset ovat luottamuksellista tietoa, ja jäävät näin ollen ainoastaan yrityksen tietoon.

6.1 Seosten same-, jähme- sekä leimahduspisteen laskenta (Kari Aaljoen kaavat)

Kari Aaljoen kehittämässä laskentakaavassa laskettiin seoksen samepiste lähtöaineista mitatun samepisteen, tilavuusprosentin sekä vakion avulla. Laskentakaava antoi erittäin tarkkoja tuloksia, kuten alla olevasta kuvaajasta (Kuvaaja 5) nähdään. Lasketut tulokset olivat analyysimenetelmän uusittavuusrajojen, mutta myös toistettavuusrajojen sisäpuolella. Laskentakaavan keskivirhe on 1,06, kun menetelmän toistettavuus (r) tutkituilla tuotteilla on 0,61–2,22 ja uusittavuus (R) 1,66–6,04.



Kuvaaja 5. Seosten samepisteen laskenta K. Aaljoen laskentakaavan avulla.



Kuvaaja 9. Taitekertoimen laskenta Riazin laskentakaavan mukaan.

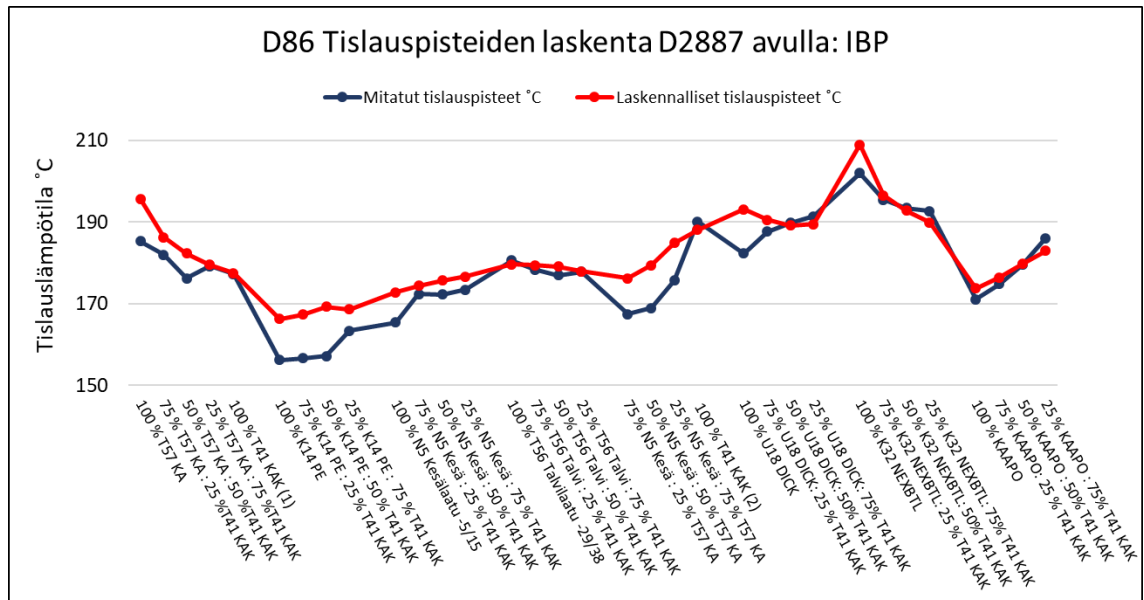
6.4 D86 tisluspisteiden laskenta ASTM D2887 tisluspisteistä

ASTM standardin D86-tisluspisteiden laskenta suoritettiin D2887 tislauksen viiden tisluspisteen, sekä ASTM D86 standardissa annettujen vakioiden avulla (Taulukko 3). Laskentaan käytetyt pisteet olivat tislauksen alkupiste, T10 % -, T50 % - ja T90 % - tisluspiste, sekä tislauksen loppupiste. Laskentakaava antoi erittäin hyviä tuloksia kaikkien tarkasteltujen pisteiden osalta. Keskivirhe oli kaikissa pisteissä toistettavuutta (r) suurempi, mutta osui uusittavuuden (R) rajoihin kaikissa pisteissä, lukuun ottamatta T50 % -tisluspistettä, jossa keskivirhe oli hieman yli toistettavuuden rajan. Alla olevassa taulukossa (Taulukko 9) on esitetty kaikkien pisteiden keskivirheet, toistettavuudet ja uusittavuudet.

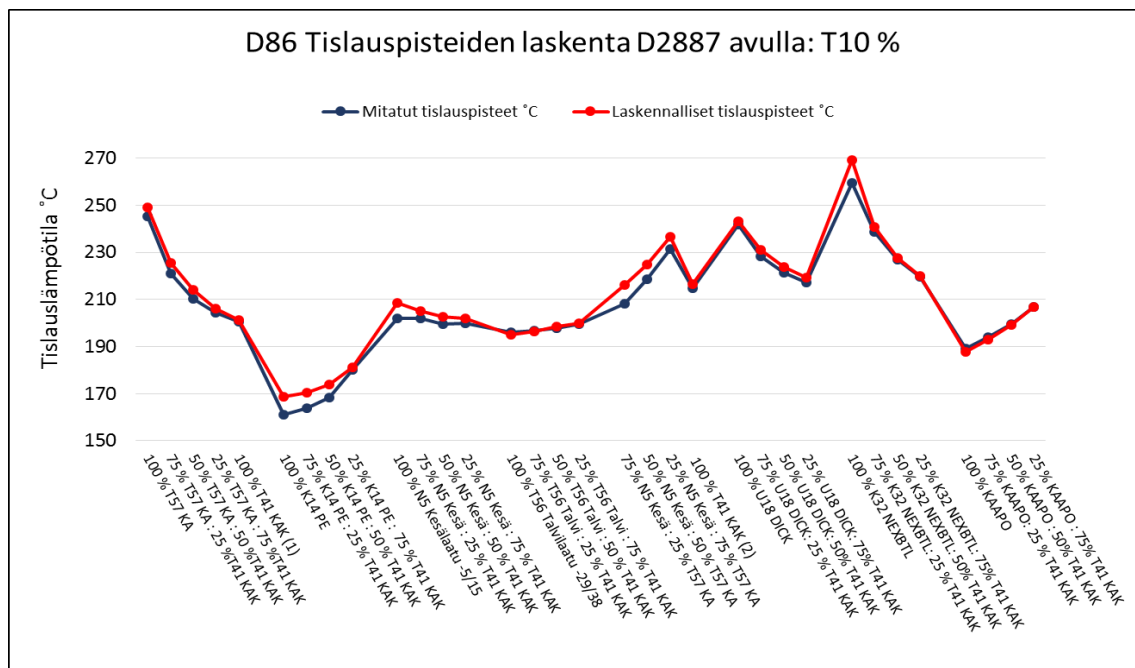
Taulukko 9. ASTM D86 -tisluspisteiden laskennan luotettavuuden tarkastelu.

		IBP	T10 %	T50 %	T90 %	FBP
Keskivirhe		4,42	2,98	3,38	2,33	4,09
r	min	2,81	1,51	0,94	0,74	2,20
	max	3,64	2,44	0,94	1,43	2,20
R	min	8,59	3,54	2,97	2,72	7,10
	max	11,11	5,71	2,97	5,22	7,10

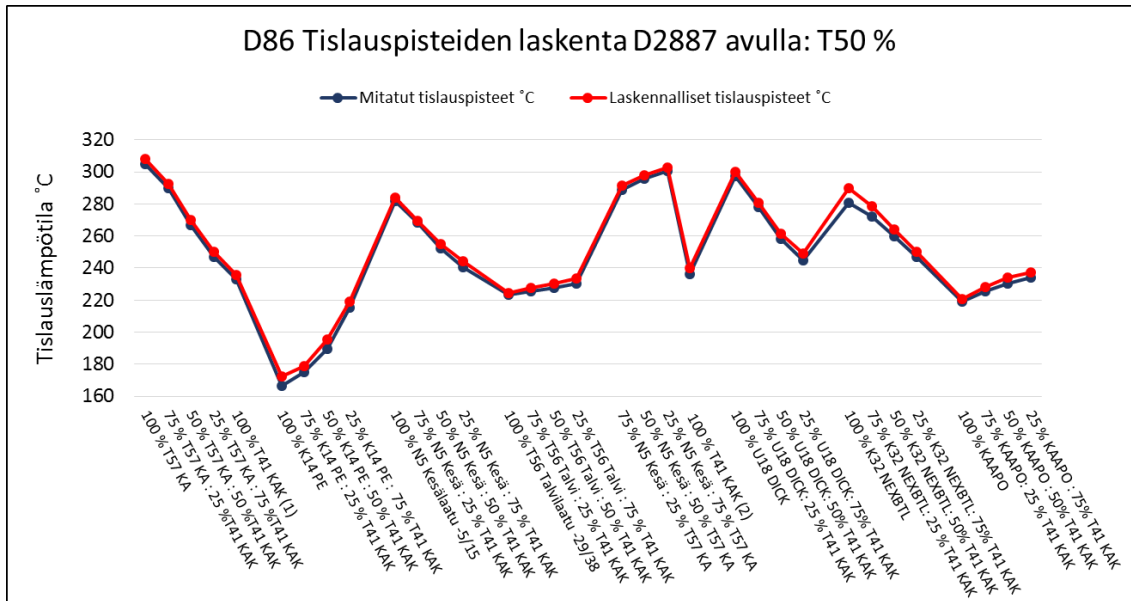
ASTM D86-tislauspisteiden mitatut arvot ja lasketut tulokset on esitetty kunkin pisteen osalta omassa kuvaajassaan. Tislauksen alkupisteen osalta tulokset löytyvät kuvaajasta Kuvaaja 10, tislauspisteen T10 % osalta kuvaajasta Kuvaaja 11, tislauspisteen T50 % osalta kuvaajasta Kuvaaja 12, tislauspisteen T90 % osalta kuvaajasta Kuvaaja 13, ja tislauksen loppupisteen osalta kuvaajasta Kuvaaja 14.



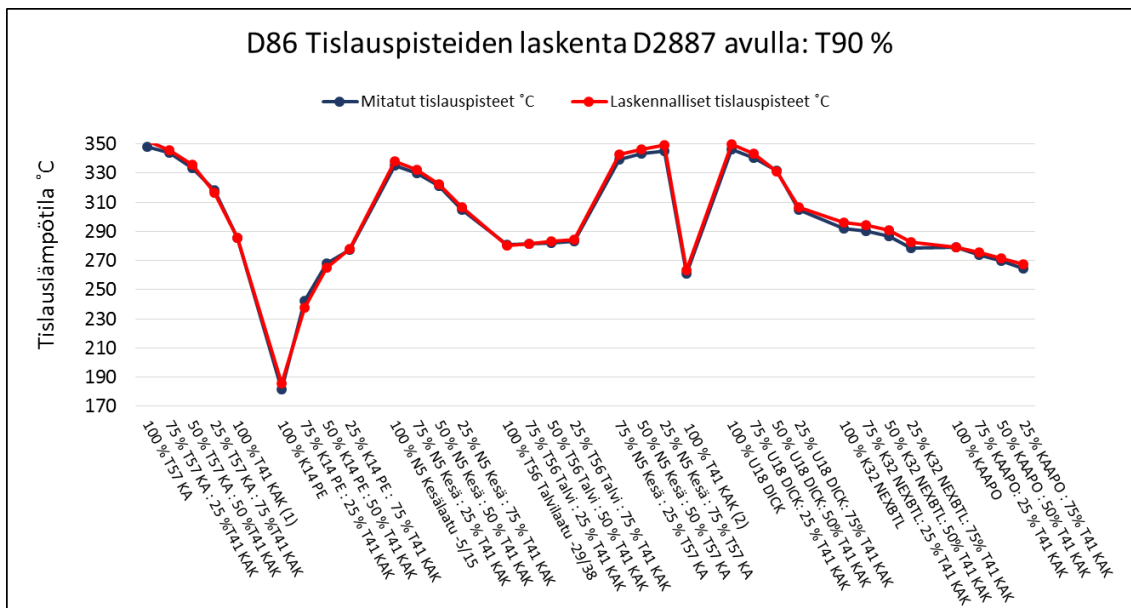
Kuvaaja 10. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: IBP.



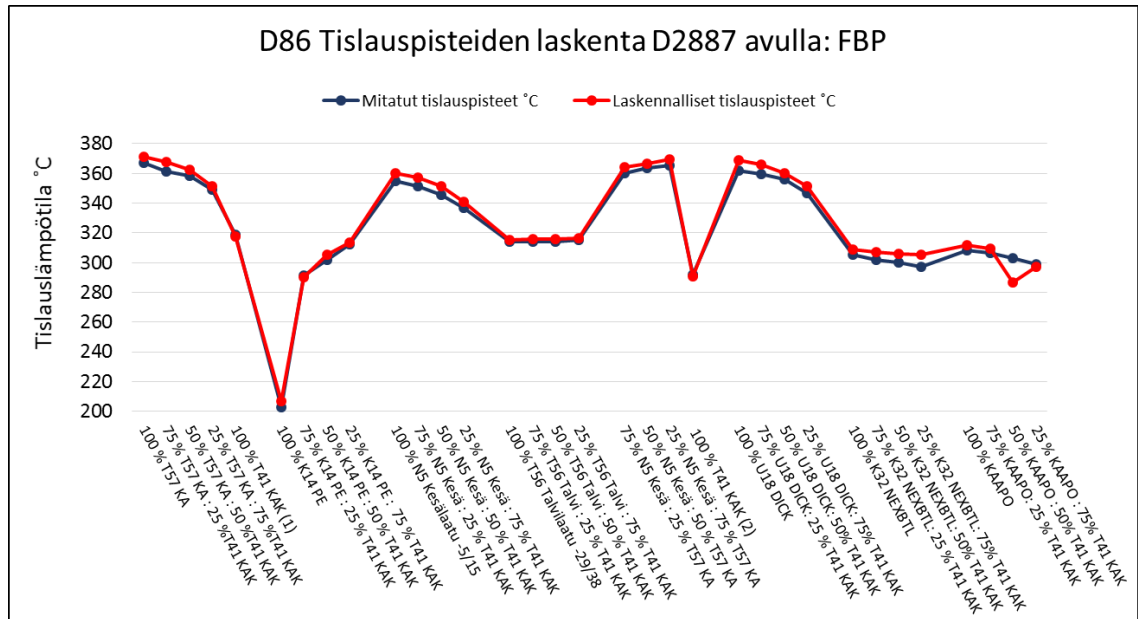
Kuvaaja 11. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: T10 %.



Kuvaaja 12. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: T50 %.



Kuvaaja 13. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: T90 %.



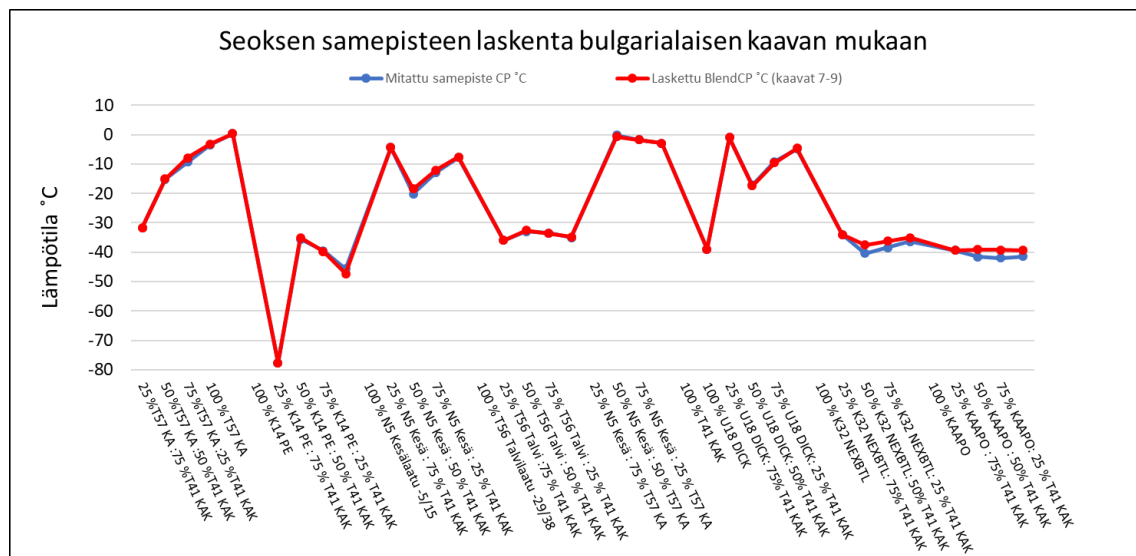
Kuvaaja 14. ASTM D86 tislauspisteiden laskenta D2887 avulla: FBP.

6.5 Seosten samepisteiden ja kylmäsuodatettavuuden laskenta (Bulgarialaiset kaavat)

Bulgariaalaisten tutkijoiden R. Dinkovin ym. kehittämän laskentakaavan avulla laskettiin seosten samepisteitä ja kylmäsuodatettavuuksia. Laskentakaavassa, jonka avulla laskettiin sekä samepiste että kylmäsuodatettavuus, käytettiin seosten ominaispainoa, eli tiheyttä 15 °C:ssa, D86-tislauspisteitä T20 %, T50 % ja T90 %, ja vakioita, jotka on esitetty aiemmin taulukossa (Taulukko 4). Laskentakaava antoi kummankin ominaisuuden kohdalla huonoja tuloksia. Samepisteiden laskennassa keskivirhe (5,6) ylitti reilusti toistettavuuden ($r = 0,61-2,22$) rajan, mutta osui uusittavuuden ($R = 1,66-6,04$) rajoihin. Laskentamallia ei kuitenkaan voida pitää kovin tarkkana. Sekä laskennalliset että mitatut tulokset on esitetty kuvaajassa (Kuvaaja 15).

6.6 Seosten samepisteen ennustaminen (Bulgarialainen malli)

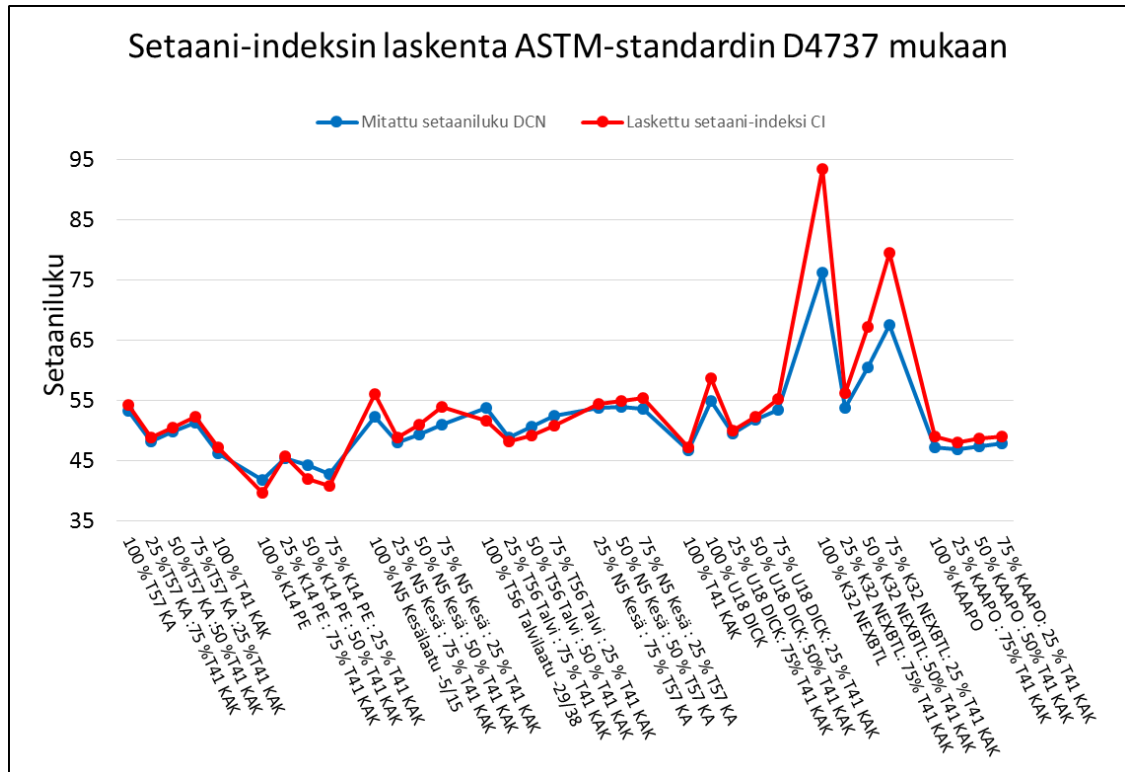
Toiseen R. Dinkovin ym. seosten samepisteen ennustamiseen kehittämään laskenta-kaavaan käytettiin seoksen lähtöaineiden samepisteitä ja niiden tilavuusosuuksia seoksessa. Tämä kaava antoi erittäin tarkkoja tuloksia keskivirheen ollessa vain 0,5. Tulokset osuivat helposti toistettavuuden ($r = 0,61-2,22$) ja uusittavuuden ($R = 1,66-6,04$) rajoihin, ja ne on esitetty kuvaajassa (Kuvaaja 17). Kaava osoittautui varsin käyttökelpoiseksi.



Kuvaaja 17. Seoksen samepisteen laskenta bulgarialaisen kaavan mukaan.

6.7 Setaani-indeksin laskentakaava ASTM D4737

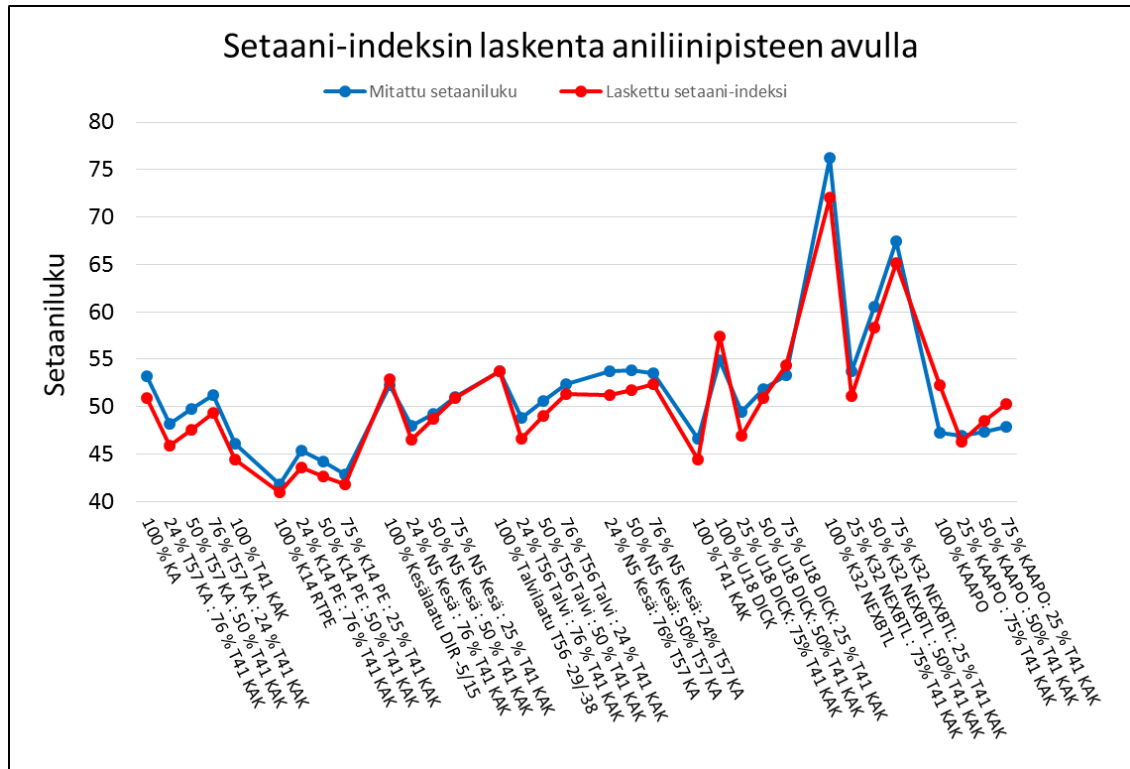
ASTM-standardin D4737 mukaiseen setaani-indeksin laskentakaavaan käytettiin tiheyttä 15 °C, D86-tislauspisteitä T10 %, T50 % ja T90 % sekä niiden perusteella laskettuja arvoja. Laskentakaava antoi hyvin tarkkoja tuloksia erityisesti fossiilisilla komponenteilla, joiden keskivirheeksi laskettiin 1,45. Uusiutuva NEXBTL ei ollut yhtä hyvin ennustettava, ja sen vuoksi keskivirhe nousi 2,44: ään. Näin ollen tätä kaavaa ei voida käyttää seoksen sisältäessä enemmän kuin 25 % NEXBTL-komponenttia. NEXBTL:ää lukuun ottamatta tulokset alittivat uusittavuuden rajan ($R = 1,96-2,27$) tutkituilla tuotteilla. Toistettavuuden rajoihin ($r = 0,58-0,76$) tulokset eivät kuitenkaan osuneet. Tulokset on havainnollistettu alla olevassa kuvaajassa (Kuvaaja 18).



Kuvaaja 18. Setaani-indeksin laskenta ASTM-standardin D4737 mukaan.

6.8 Setaani-indeksin laskentakaava aniliinipisteen avulla

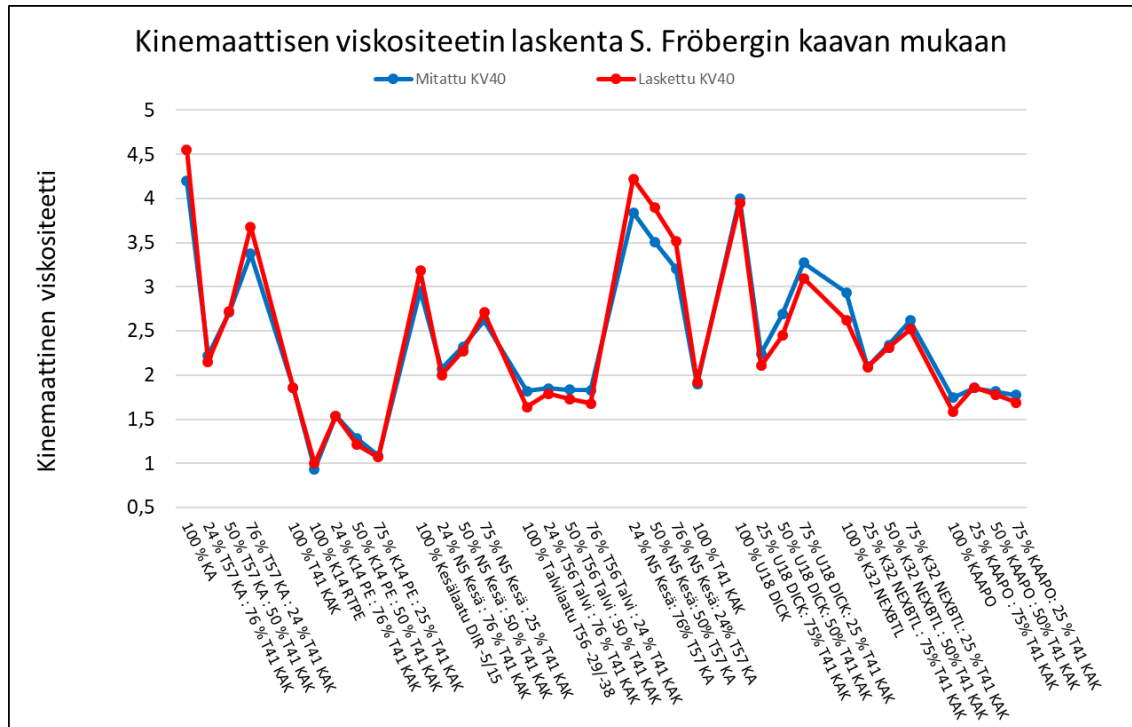
N. Ladommatoksen ja J. Goacherin kehittämällä laskentakaavalla laskettiin setaani-indeksi mitatun aniliinipisteen avulla. Laskentakaavalla saatiin hyvin tarkkoja tuloksia muiden kuin uusiutuvan NEXBTL- ja fossiilisen KAAPO-komponentin kohdalla. Näistä valmistetuilla seoksilla ongelmaa ei havaittu, mutta 100 % tuotteilla poikkeamat olivat hyvin suuret. Edellä mainitut komponentit pois lukien, tulokset olivat tarkkoja keskivirheen ollessa 1,59. Tämä osuu hyvin uusittavuuden rajoihin ($R = 1,96-3,16$), mutta ei kuitenkaan toistettavuuden ($r = 0,58-0,93$). Tulokset on esitetty alla olevassa kuvaajassa (Kuvaaja 19). Laskentakaava on erittäin käyttökelpoinen fossiilisilla komponenteilla.



Kuvaaja 19. Setaani-indeksin laskenta aniliinipisteen avulla.

6.9 Leimahduspisteen laskenta käyttäen ASTM D2887 tisluspisteitä

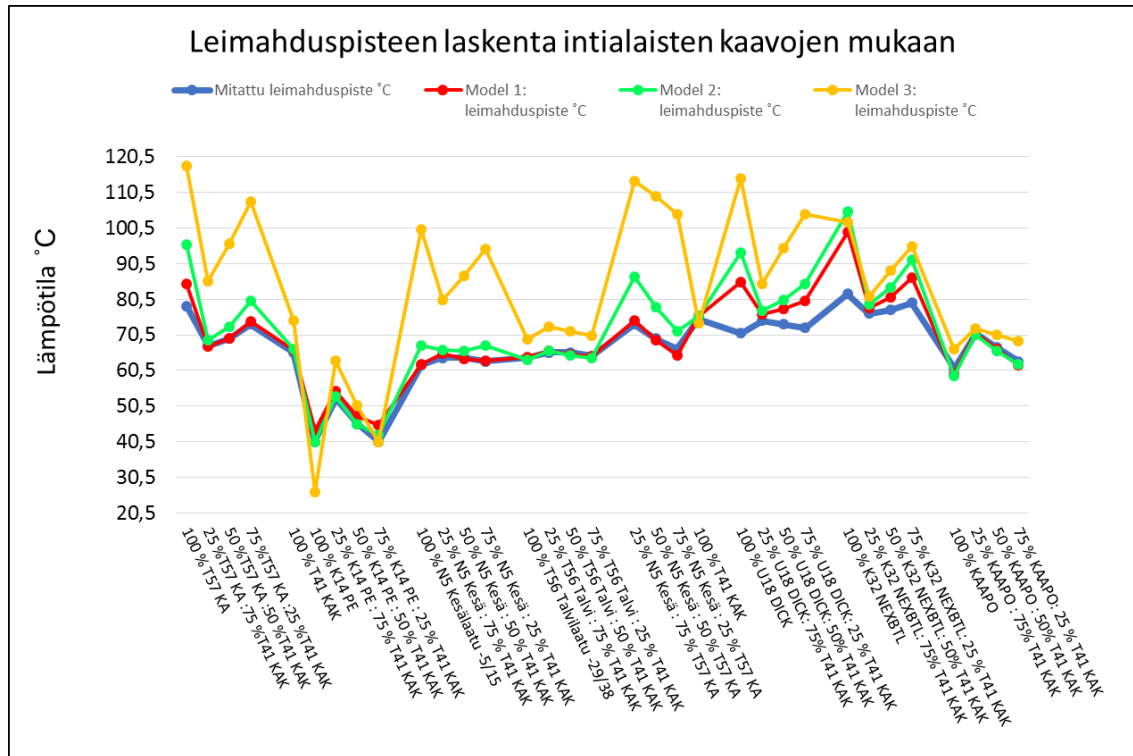
ASTM-standardissa D7215 on esitetty leimahduspisteen ennustaminen simuloidun tislauksen D2887 antamien tisluspisteiden avulla. Tisluspisteistä käytetään laskukaa-
vassa tislauksen alkupistettä, T5 %- ja T10 %-tisluspistettä. Laskentakaava antoi erit-
täin tarkkoja tuloksia, lukuun ottamatta kevyimpiä petrolista valmistettuja seoksia sekä
100 % petroolia. Myöskään 100 % NEXBTL:n kohdalla ei saatu hyviä tuloksia. Kun näitä
seoksia ja lähtöaineita ei oteta lukuun, tulosten keskivirheeksi tuli 1,13, mikä osuu erin-
omaisesti toistettavuuden ($r = 1,77-2,31$) sekä uusittavuuden ($R = 4,33-5,64$) rajoihin.
Tulokset on esitetty kuvaajassa (Kuvaaja 20).



Kuvaaja 21. Kinemaattisen viskositeetin laskenta S. Fröbergin kaavan mukaan.

6.11 Leimahduspisteen laskenta (Intialaiset kaavat)

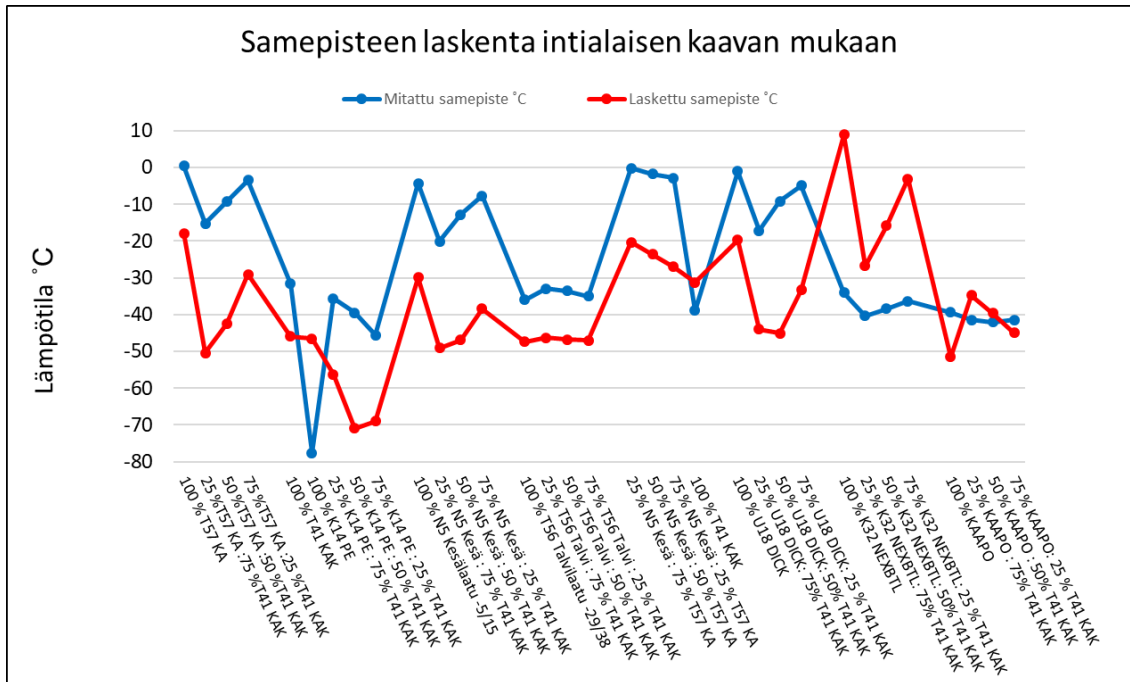
Kukretin ym. kehittämässä laskentamalleissa lasketaan leimahduspisteitä D86-tislauksen eri tislaukspisteiden avulla. Laskentamalleja on kolme, ja niissä käytetään eri tislaukspisteitä ja vakioita. Kaikkiaan malleissa käytetään tislauksen T5 %-, T10 %-, T50 %- ja T90 %- tislaukspisteitä. Malli 1 osoittautui erittäin hyväksi, joskin jälleen vain fossiilisille komponenteille sopivaksi. Uusiutuva NEXBTL ei käyttäydy kaavan oletusten mukaisesti, joten se oli jätettävä pois keskivirheen laskennasta. Myöskään U18 DICK:lle kaava ei tässä testauksessa sopinut, joten myös se jätettiin pois keskivirheen laskennasta. Näin ollen keskivirheeksi saatiin 1,81, joka osuu toistettavuuden ($r = 1,17-2,38$) sekä uusittavuuden ($R = 2,88-5,82$) rajoihin erinomaisesti. Malli 2 oli huonompi kuin malli 1 antaen tulosten keskivirheeksi 5,14, mutta malli 3 sen sijaan ei antanut järkeviä tuloksia, kuin muutaman komponentin kohdalla, joten se ei ole käyttökelpoinen laskentamalli. Keskivirhe mallissa 3 oli 17,74. Kaikki tulokset on esitetty seuraavassa kuvaajassa (Kuvaaja 22).



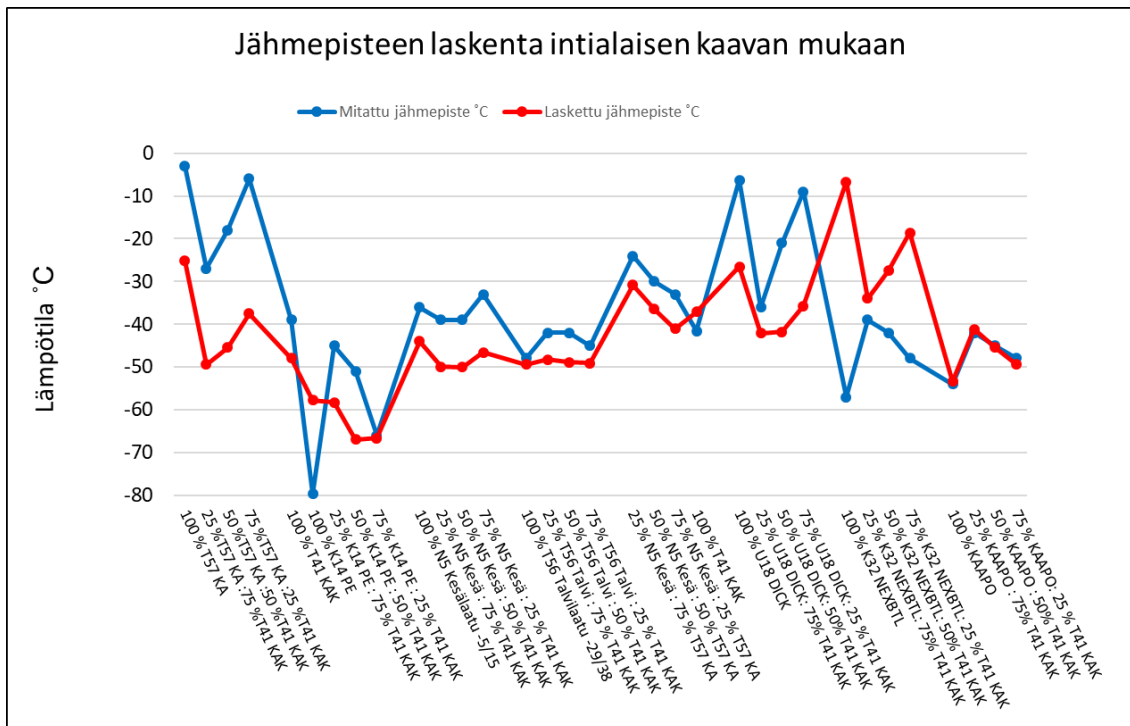
Kuvaaja 22. Leimahduspisteen laskenta intialaisten kaavojen mukaan.

6.12 Samepisteen ja jäähmepisteen laskenta (Intialaiset kaavat)

Maheshwarin ym. kehittämiin kaavoihin samepisteen ja jäähmepisteen laskentaan käytettiin D86-tislauksen T10 %-, T50 %- ja T90 %-tislaukspisteitä, tiheyden avulla laskettavaa ominaispainoa sekä vakioita. Kumpikaan kaavoista ei sopinut tutkittaville tuotteille lainkaan. Samepisteen laskentakaava antoi keskivirheeksi 21,9, kun toistettavuus (r) on 0,61–2,22 ja uusittavuus (R) on 1,66–6,04. Jäähmepisteen laskentakaava antoi parempia tuloksia, mutta keskivirhe oli silti 13,0, toistettavuus (r) 1,17–2,87 ja uusittavuus (R) 2,18–5,33. Näin ollen kumpikaan kaava ei ole käyttökelpoinen tutkituilla dieseltuotteilla. Tulokset on havainnollistettu seuraavissa kuvaajissa (Kuvaaja 23 ja Kuvaaja 24).



Kuvaaja 23. Samepisteen laskenta intialaisen kaavan mukaan.



Kuvaaja 24. Jähmepisteen laskenta intialaisen kaavan mukaan.

6.13 Jähmepisteen ja kylmäsuodatettavuuden ennustaminen samepisteen avulla

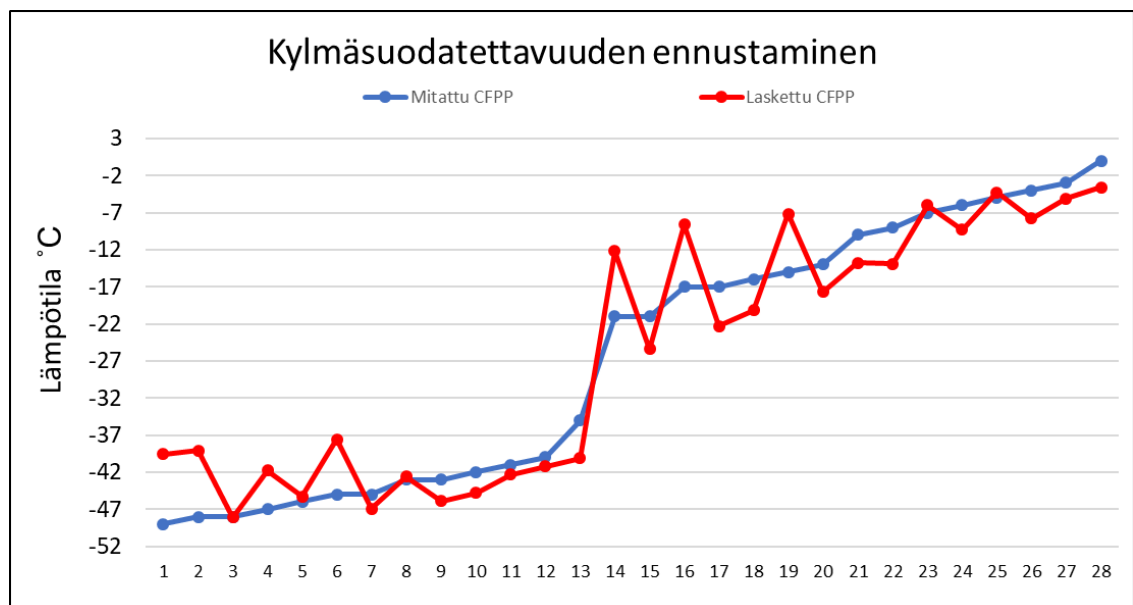
Arshamin lineaarisessa monimuuttujaregressio -laskentaohjelmassa pitää tuntea vähintään kaksi muuttujaa, jotka ohjelmaan syötetään. Tässä työssä laskettiin kylmäsuodatettavuudelle yhtälö samepisteen ja mitatun kylmäsuodatettavuuden avulla. Ohjelmaan syötettiin molemmat arvot 11 mittauksesta koko mittausalueelta mahdollisimman edustavasti. Näiden avulla ohjelma antoi yhtälöksi:

$$CFPP = -4,074 + 1,061 * CP$$

CFPP = kylmäsuodatettavuus (Cold Filter Plugging Point)
CP = samepiste (Cloud Point)

Yhtälön $R = 0,977995758$, ja $R^2 = 0,95647570319$.

Tällä yhtälöllä testattiin kaikkien mitattujen samepisteiden avulla seosten kylmäsuodatettavuudet ja tulokset olivat hyvin tarkkoja. Tulosten keskivirheeksi laskettiin 4,04, mikä osuu uusittavuuden ($R = 3,00-5,94$) rajoihin, mutta ei kuitenkaan toistettavuuden ($r = 1,20-2,52$). Tulokset on esitetty alla olevassa kuvaajassa (Kuvaaja 25).



Kuvaaja 25. Kylmäsuodatettavuuden ennustaminen samepisteen avulla.

Samalla ohjelmalla laskettiin jähmepisteelle yhtälö samepisteen ja mitatun jähmepisteen avulla. Ohjelmaan syötettiin molemmat arvot 13 mittauksesta koko mittausalueelta mahdollisimman edustavasti. Näiden avulla ohjelma antoi yhtälöksi:

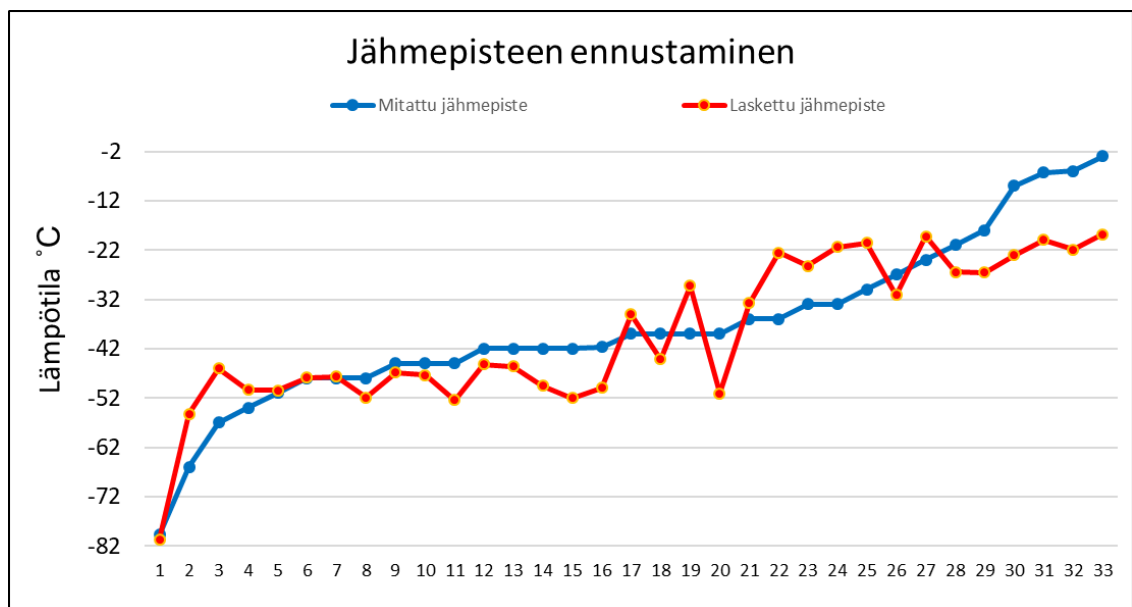
$$PP = -19,09 + 0,7926 * CP$$

PP = jähmepiste (Pour Point)

CP = samepiste (Cloud Point)

Yhtälön $R = 0,952280937$ ja $R^2 = 0,90683898208$.

Tällä yhtälöllä testattiin kaikkien mitattujen samepisteiden avulla seosten jähmepisteet ja tulokset olivat melko heikkoja. Tulosten keskivirheeksi laskettiin 7,10, mikä ei osu uusittavuuden ($R = 2,18-5,33$) eikä toistettavuuden ($r = 1,17-2,87$) rajoihin. Tulokset on esitetty alla olevassa kuvaajassa (Kuvaaja 26).



Kuvaaja 26. Jähmepisteen ennustaminen samepisteen avulla.

7 PÄÄTELMÄT

Kaikki tutkitut kaavat on kehitetty fossiilisten diesel-tuotteiden ja -komponenttien ominaisuuksien laskemiseen. Tästä syystä usean kaavan kohdalla tuli ongelmia NEXBTL-dieseliä sisältävien seosten kanssa. NEXBTL on 100 % uusiutuvaa dieseliä, jolloin siitä puuttuvat fossiiliselle raakaöljypohjaiselle dieselille ominaisia hiilivetyrakenteita ja näin ollen sen ominaisuudet ja käyttäytyminen poikkeavat fossiilisten öljykomponenttien ominaisuuksista.

Kylmäominaisuuksia koskevien laskentakaavojen kohdalla havaittiin ongelmia kesälääntaisen dieselin osalta. Kesädieselissä on todennäköisesti käytetty suodatettavuuden alentajaa, mikä vaikuttaa sen kylmäominaisuuksiin. Kesädieseliä ja RT-KA:ä sisältävissä seoksissa oli havaittavissa muista seoksista poikkeavia tuloksia tietyissä laskentakaavoissa, mikä saattaisi selittyä tällä.

Suurin osa laskentakaavoista toimi erittäin hyvin tai hyvin. Laskentakaavoja oli yhteensä 24, joista 15:n tulokset osuivat uusittavuuden (R) rajoihin. Kuuden laskentakaavan tulokset osuivat toistettavuuden (r) rajoihin. Paras laskentakaava samepisteen laskemiseen oli bulgarialaisten tutkijoiden R. Dinkovin ym. kehittämä laskentakaava. Myös K. Aaljoen kehittämä samepisteen laskentakaava toimi erinomaisesti. Jähmepisteen laskentaan puolestaan soveltui parhaiten K. Aaljoen kehittämä laskentakaava. Leimahduspisteen laskentakaavoista parhaimmaksi osoittautui niin ikään K. Aaljoen kehittämä laskentakaava, joskin ASTM D7215 -standardin mukainen laskentakaava antoi myös loistavia tuloksia, sekä myös intialaisen tutkijaryhmä Kukretin ym. kehittämä malli 1. Nämä kaikki laskentakaavat antoivat tuloksia, joiden keskivirhe osui toistettavuuden (r) rajoihin.

Setaani-indeksin laskentamalleista parhaaksi osoittautui ASTM D4737 -standardin laskentakaava, mutta myös N. Ladommatoksen ym. kehittämä aniliinipisteeseen perustuva sekä ASTM D976 -standardin laskentakaavat antoivat hyviä tuloksia. Mikään näistä ei yltänyt toistettavuuden (r) rajoihin, mutta uusittavuuden (R) rajoihin keskivirheet osuivat kaikissa tapauksissa. ASTM D2887-standardin mukaista laskentakaavaa voidaan käyttää D86-tislauspisteiden laskentaan, vaikka tulosten keskivirhe ei osunutkaan toistettavuuden (r) rajoihin. Keskivirhe osui kuitenkin lähes kaikkien pisteiden, lukuun ottamatta T50 % -tislauspistettä, osalta uusittavuuden (R) rajoihin, joten se on täysin käyttökelpoinen laskentakaava. Kylmäsuodatettavuuteen ei tässä tutkimuksessa löydetty erittäin hy-

vää laskentakaavaa. Opinnäytetyön tekijän Arshamin ohjelmalla generoima laskentakaava antoi kuitenkin uusittavuuden (R) rajoihin osuvan keskivirheen, joten tätä kaavaa voitaisiin käyttää kylmäsuodatettavuuden laskennassa. M. Riazin kehittämän taitekertoimen laskentakaavan sekä S. Fröbergin kehittämän viskositeetin laskentakaavan keskivirheet eivät osuneet r- eivätkä R-rajoihin, mutta tuottivat tasaisesti hyviä ja suuntaantavia tuloksia, joten näitäkin kaavoja voidaan käyttää.

Tämän opinnäytetyön tulosten perusteella voidaan todeta, että tuotannon suunnittelussa voitaisiin ottaa käyttöön ainakin samepisteen, jähmepisteen sekä leimahduspisteen laskentakaavat. Täysin käyttökelpoisia ovat myös setaani-indeksin sekä D86-tislauspisteiden laskentakaavat. Nämä kaavat ovat käyttökelpoisia perinteisille keskitisille, eli fossiilisille diesel-komponenteille ja -tuotteille. Laskentakaavojen käyttö päivittäisen tuotannon suunnittelun ja laadunvarmistuksen osana toisi kustannustehokkuutta ja ennakoitavuutta dieselöljytuotteiden jalostukseen ja valmistukseen. Tämä mahdollistaisi myös keskeneräisten tuotteiden ominaisuuksien analysointiin käytettävien resurssien vapautumisen muihin toimintoihin sekä jalostamon prosesseissa, että laboratoriossa.

LÄHTEET

1. **Neste.** Tietoa meistä. *Juuremme*. [Online] 2017. [Viitattu: 23. 3 2018.] <https://www.neste.com/fi/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/juuremme>.
2. **Etelä-Suomen Aluehallintavirasto.** *Lupapäätös*. Helsinki : s.n., 26. 2 2018. Neste Oil Oyj:n Naantalin öljynjalostamon ympäristölupahakemuksen lupamääräysten tarkistus.
3. **McMurry, John ja Simanek, Eric.** *Fundamentals of Organic Chemistry*. Sixth Edition. Belmont : Thomson Brooks/Cole, 2007. ss. 48-49, 73-77.
4. **Arama, Riku.** Naantali : s.n., 18. 7 2017.
5. **Bell, H.S.** *American Petroleum Refining*. Third Edition. Lancaster : Lancaster Press, 1945. ss. 12-46.
6. **Riazi, M. R.** *Characterization and properties of petroleum fractions*. Philadelphia : s.n., 2005. ss. 3-138. Osa/vuosik. 1.
7. **Aaljoki, Kari; Neste Oy, Porvoon tuotantolaitokset.** *Keskittiseosteiden same-, jähme ja leimahduspisteen estimointimenetelmistä*. 1979. Tutkimusselostus.
8. **American Society for Testing and Materials.** Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels. *Annual book of ASTM standards; Petroleum products, lubricants and fossil fuels*. s.l. : ASTM, 2010, Osa/vuosik. vol 05.01 D56-D3348, D976-06, ss. 404-406.
9. *A Continuous Model for C7+ Fraction Characterization of Petroleum Fluids.* **Riazi, Mohammad R.** 10, 1. 10 1997, Industrial&Engineering Chemistry Research, Osa/vuosik. 36, ss. 4299-4307.
10. **American Society for Testing and Materials.** Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. *Annual Books of ASTM Standards; Petroleum products, lubricants and fossil fuels*. s.l. : ASTM, 2010, Osa/vuosik. vol 05.01 D56-D3348, D2887-08, ss. 1212-1231.
11. *Investigation on diesel cold flow properties.* **Dinkov, Rym.** Bratislava : s.n., 13. 6 2011, 45th International Petroleum Conference.

12. **American Society for Testing and Materials.** Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation. *Annual Books of ASTM Standards; Petroleum products, lubricants and fossil fuels*. s.l. : ASTM, 2010, Osat/vuosik. vol 05.02 D3427-D5763, D4737-09, ss. 679-682.
13. *Equations for predicting the cetane number of diesel fuels from their physical properties.* **Ladommatos, Nicos ja Goacher, John.** 7, s.l. : Elsevier Science Ltd, 1995, Fuel, Osa/vuosik. 74, ss. 1083-1093.
14. **American Society for Testing and Materials.** Standard Test Method for Calculated Flash Point from Simulated Distillation Analysis of Distillate Fuels. *Annual Books of ASTM standards; Petroleum products, lubricants and fossil fuels*. s.l. : ASTM, 2010, Osat/vuosik. vol 05.04 D6730-latest, D7215-08, ss. 1067-1070.
15. **Fröberg, Stig.** *Kinemaattisen viskositeetin laskenta.* 2017.
16. *Studies of volatile characteristics of middle distillates and their inter dependency.* **Kukreti, Vivek;ym.** New Delhi, India : s.n., 2010. Petrotech-2010.
17. *Correlations for Pour Point and Cloud Point of middle and heavy distillates using density and distillation temperatures.* **Maheshwari, Aprit S ja Chellani, Jitendra G.** 98, s.l. : Elsevier, 8 2012, ScienceDirect, ss. 55-60.
18. **Arsham, Hossein.** Multiple Linear Regressions Analysis. [Online] 1996. [Viitattu: 28. 5 2018.] <https://home.ubalt.edu/ntsbarsh/Business-stat/otherapplets/MultRgression.htm>.
19. **American Society for Testing and Materials.** Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. *Annual Books of ASTM Standards; Petroleum products, lubricants and fossil fuels*. s.l. : ASTM, 2010, Osat/vuosik. vol 05.01 D56-D3348, D86-09, ss. 18-44.
20. **Neste Oyj: Reivo, Heidi.** Menetelmäohje. *Tislaus öljytuotteista.* 16. 3 2016.
21. **American Society for Testing and Materials.** Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. *Annual Books of ASTM Standards; Petroleum products, lubricants and fossil fuels*. s.l. : ASTM, 2012, Osat/vuosik. vol 05.01 C1234-D3710, ss. 1225-1244.

22. **Neste Oyj: Söderlund Anne.** Menetelmäohje. *Kaasukromatografinen kiehumisaluejakauma*. 26. 6 2017.
23. **American Society for Testing and Materials.** Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. s.l. : ASTM, 2012, Osat/vuosik. vol 05.02 D3711-D6122, D4052-09, ss. 125-132.
24. **Rudolph Research Analytical.** *Laitteen käyttöohje/Rudolph DDM 2911* .
25. **Neste Oyj: Selin, Pirjo.** Menetelmäohje. *Tiheys digitaalisella tiheysmittarilla*. 10. 10 2016.
26. **Neste Oyj: Koivunen, Olga.** Menetelmäohje. *Samepiste ISL Minilaitteella*. 10. 3 2018.
27. **Neste Oyj: Reivo, Heidi.** Menetelmäohje. *No flow point ja jäähmepiste ISL minilaitteella*. 15. 3 2016.
28. **AmSpec.** *Cold Filter Plugging Point*. Technical Notes. #023.
29. **Neste Oyj: Ruotsalainen, Armi.** Menetelmäohje. *CFPP, Suodatettavuus*. 5. 10 2017.
30. **Neste Oyj: Selin, Pirjo.** Menetelmäohje. *Setaaniluku (EN menetelmä) keskitisleistä käyttäen IQT-testilaitetta*. 11. 1 2016.
31. **Neste Oyj: Blom, Marja; Juutila, Riikka.** Menetelmäohje. *Leimahduspiste Pensky Martens suljettu kuppi*. 14-22. 8 2017.
32. **Neste Oyj: Vuorinen, Ritva.** Menetelmäohje. *Kinemaattinen viskositeetti (ja dynaamisen viskositeetin laskeminen)*. 10. 10 2017.
33. **Neste Oyj: Haapanen, Birgitta.** Menetelmäohje. *Taitekerroin*. 6. 10 2017.
34. **Neste Oyj: Selin, Pirjo.** Menetelmäohje. *Aniliinipiste ja seosaniliinipiste öljytuotteista*. 7. 7 2017.
35. **Neste Oyj.** Tuote- ja käyttöturvallisuustiedotteet. [Online] 2018. [Viitattu: 29. 5 2018.] <https://www.neste.com/fi/yritysasiakkaille/tuote-ja-k%C3%A4ytt%C3%B6turvatiedotteet>.

36. **VWR.** MSDS. [Online] 2018. [Viitattu: 29. 5 2018.]
<https://fi.vwr.com/store/product/758800/aniliini-ensure-analyttinen-reagenssi>.

ASTM D86 - TISLAUSTULOKSET

Taulukko 10. D86-Tislaustulokset 1/3.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

ASTM D86 - TISLAUSTULOKSET

Taulukko 11. D86-Tislaustulokset 2/3.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

ASTM D86 - TISLAUSTULOKSET

Taulukko 12. D86-Tislaustulokset 3/3.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

ASTM D2887 - SIMULOIDUN TISLAUKSEN TULOKSET

Taulukko 13. Simuloidun tislauksen tulokset 1/2.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

ASTM D2887 - SIMULOIDUN TISLAUKSEN TULOKSET

Taulukko 14. Simuloidun tislauksen tulokset 2/2.

Tiedot ovat luottamuksellisia.

MUUT MITTAUSTULOKSET

Taulukko 15. Mittaustulokset.

Tiedot ovat luottamuksellisia.