

Opinnäytetyö (AMK)

Energia ja ympäristötekniikka

2020

Lauri Salminen

REFORMOINTIYKSIKÖN STABILOINTIOSAN OPTIMOINTI

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Energia ja ympäristötekniikka

2020 | 61 sivua + 1 liitesivu.

Lauri Salminen

REFORMOINTIYKSIKÖN STABILOINTIOSAN OPTIMOINTI

Naantalin jalostamolle vuonna 2017 tulleen konfiguraatiomuutoksen seurauksena nestekaasun myynti lopetettiin. Muutoksen johdosta reformointiprosessia voidaan optimoida energiatehokkaampaan suuntaan ja saavuttaa säästöjä poistamalla prosessista pumppuja, jotka eivät ole välttämättömiä yksikön toiminnan kannalta uudella konfiguraatiolla.

Tässä opinnäytetyössä tavoitteena oli selvittää, mitä esteitä ja rajoitteita on reformointiyksikön prosessin optimoinnissa energiatehokkaammaksi, laskemalla stabilointiosan tislaukolonnin painetta ja muuttamalla prosessia yksinkertaisemmaksi. Työssä tarkasteltiin tislaukolonnin paineenlaskusta tehtyä simulointia sekä Nesteeltä löytyvää materiaalia, kuten prosessiohjeita, PI-kaavioita, prosessilaitteiden datalehtiä ja alan kirjallisuutta. Työ alkoi selvitysvaiheesta, jossa kartoitettiin mahdollisia rajoitteita. Selvitysvaiheen pohjalta tehtiin koeajosuunnitelmat ja toteutettiin koeajot. Koeajoissa tarkasteltiin, onko ehdotetut muutokset mahdollista toteuttaa käytännössä.

Koeajot voitiin toteuttaa suunnitellusti ja ne sujuivat paremmin, kuin simulointien perusteella odotettiin. Opinnäytetyössä kuvattu uusi konfiguraatio vaatii muutoksia prosessiin ja investointiin, mikäli ajotapa halutaan pysyväksi. Tässä työssä tarkasteltuja asioita sekä tehtyjä suunnitelmia voidaan käyttää jatkossa operointiohjeina.

ASIASANAT:

Öljynjalostamo, reformointi, tislaukko, kloridit, polttokaasu, nestekaasu, energiatehokkuus.

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Energy and environmental technology

2020 | 61 pages + 1 appendix.

Lauri Salminen

STABILIZER OPTIMIZATION IN REFORMING UNIT

Due to a configuration change at the Naantali refinery in 2017, liquefied petroleum gas is no longer sold. As a result, energy efficiency in the reforming process can be optimized. This is done by removing the pumps that are considered not necessary to the functioning of the unit with the new configuration. The whole process could entail considerable economic benefits.

The aim of this thesis was to explore the obstacles and limitations of improving the energy efficiency of a reforming unit by decreasing the pressure on the stabilizer's fractioning tower while simplifying the process. The study examined a simulation of the fractioning tower's decreasing of pressure along with internal materials from Neste, such as process instructions, PI-charts, data sheets of the process equipment and literature about the field. The research began with a review phase where the possible limitations were surveyed. Based on the results, a test drive was planned and executed. A test drive was performed in order to investigate whether the changes were possible in practice.

The test drives were executed according to the plan, and moreover, were more successful than could have been expected based on the simulations. The new configuration that was described in the thesis requires alterations to the process and an investment in order to make the changes permanent. The examined issues and generated plans presented in this thesis can be used as operation manual in the future.

KEYWORDS:

Oil refinery, reforming, distillation, chlorides, fuel gas, liquefied petroleum gas, energy efficiency.

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO	7
1 JOHDANTO	9
2 TUOTANTOPROSESSI	10
2.1 Naantalin jalostamo	10
2.2 Polttokaasun käyttö Naantalin jalostamolla	11
2.3 Tislauksen perusteet	12
2.4 Reformointiyksikkö	14
2.5 Kloridit reformointiprosessissa	16
2.5.1 Orgaaniset kloridit	16
2.5.2 Vetykloridi	17
2.5.3 Ammoniumkloridin muodostuminen	17
3 STABILOINTIOSAN LAITTEET JA SÄÄDÖT	18
3.1 Erotusosa	18
3.1.1 Matalapaine-erotin FA-4001	19
3.1.2 Korkeapaine-erotin FA-4003	20
3.1.3 Keskipaine-erotin FA-4002	21
3.2 Butaaninpoistokolonni DA-4001 ja ylimenosäiliö FA-4005	21
3.3 Etaaninpoistokolonni DA-4002	24
3.4 Reformointiyksikön kuumaöljykierto	25
4 BUTAANINPOISTOKOLONNIN PAINEENLASKU	27
4.1 Stabilointiosan esteet ja rajoitteet paineenlaskulle	27
4.2 Polttokaasuverkon esteet ja rajoitteet paineenlaskulle	28
4.3 Stabilointiosan tutkimus- ja simulointitulokset	29
4.4 Polttokaasuverkon tutkimus- ja simulointitulokset	31
5 KOEAJO JALOSTAMOLLA	38
5.1 Polttokaasun itä-höyrystimen EA-2102 kapasiteetin koeajo	38
5.2 Butaaninpoistokolonnin DA-4001 paineenlaskun koeajo	43
5.3 Koeajon hyötylaskelma	53
6 YHTEENVETO	54

LIITTEET

Liite 1. Prosessista otetut kloridinäytteet.

KUVAT

Kuva 1. Naantalin jalostamo ilmakehän kuva (Neste Oyj 2015a).	11
Kuva 2. Pohjakolonnin toimintaperiaate (Pihkala 2011, 133).	14
Kuva 3. Tyypillisessä reformointiprosessissa tapahtuvat hiilivetyjen kokonaisuutokset (UOP 2014).	15
Kuva 4. Erotusosa (Neste Oyj PI-kaavio).	19
Kuva 5. DA-4001 & FA-4005 (Neste Oyj, PI-kaavio).	22
Kuva 6. Etaaninpoistokolonne (Neste Oyj, PI-kaavio).	24
Kuva 7. Reformointiyksikön kuumaöljykierto yksinkertaistettuna (Neste Oyj, PI-kaavio).	25
Kuva 8. Polttokaasuverkko yksinkertaistettuna (Neste Oyj, PI-kaavio).	32
Kuva 9. Kloridiadsorberin luonnos butaaninpoistokolonnin syöttölinjaan (Rejlers 2019).	37
Kuva 10. Itä-höyrystimen periaatekuva.	38
Kuva 11. Etaaninpoistokolonne ja ohituslinja itä-höyrystimeen (Neste Oyj, PI-kaavio).	39

TAULUKOT

Taulukko 1. KTO2- ja RVTO-yksiköistä tulevan polttokaasun kloridipitoisuudet.	35
Taulukko 2. Butaaninpoistokolonnin ylimenokaasujen %-muutos 10 bar (g) painetasolla.	51
Taulukko 3. Ylimenokaasun ja -tisleen koostumuksen muutokset koeajotilanteessa.	52

KUVAAJAT

Kuvaaja 1. Ylimenolauhduttimien vesiventtiilin asento ja jäähdytysveden lämpötila vuonna 2019.	29
Kuvaaja 2. Butaaninpoistokolonnin ylimenokaasujen kloridipitoisuudet.	34
Kuvaaja 3. Syöttömäärän kasvu itä-höyrystimelle ja sen vaikutus höyrystimen lämpötilaan ja höyryventtiilin asentoon.	41

Kuvaaja 4. Kuumaöljyvirtaus pohjankiehuttimeen ja kuumaöljyventtiilin asento paineenlaskun aikana.	46
Kuvaaja 5. Butaaninpoistokolonnin paineensäätäjän PCA-4037 asento ja ylimenokaasujen määrä paineenlaskun aikana.	47
Kuvaaja 6. Höyrykehittimellä EA-4013 tehdyn höyryn määrä koeajon aikana.	48
Kuvaaja 7. Ylimenosäiliön FA-4005 pinta ja ylimenolauhduttimien vesiventtiilin TC-4040 asento butaaninpoistokolonnin paineenlaskun aikana.	49
Kuvaaja 8. Reformaatin virtaus varastoon ja tuoteautomaatin FC-4023 asento butaaninpoistokolonnin paineenlaskun aikana.	50
Kuvaaja 9. Huipunpalautusvirta butaaninpoistokolonniin ja ylimenotislevirta itä-höyrystimeen butaaninpoistokolonnin paineenlaskun aikana.	51
Kuvaaja 10. Reformaatin kloridinäytetulokset.	1
Kuvaaja 11. Etaaninpoistokolonnin ylimenokaasun kloridinäytetulokset.	1

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO

RT1	Raakaöljyn tislauk 1. Prosessiyksikön tehtävä on poistaa epäpuhtaudet raakaöljystä ja tislata raakaöljy eri jakeisiin jatkokäsittelyä varten. (Neste Oyj 2018e.)
RT2	Raakaöljyn tislauk 2. Prosessiyksikön tehtävä on sama, kuin RT1:llä. (Neste Oyj 2018e.)
REF	Reformointi. Prosessiyksikön tehtävä on nostaa raskasbenziiniin oktaanilukua katalyyttisellä prosessilla. (Neste Oyj 2018e.)
KARP	Kaasuöljyn rikinpoisto. Prosessiyksikön tehtävä on poistaa kaasuöljyisyötöstä rikki vedyn ja katalyytin avulla. (Neste Oyj 2018e.)
BERP	Bensiinin rikinpoisto. Prosessiyksikön tehtävä on poistaa raskasbenziinisyötöstä rikki vedyn ja katalyytin avulla. (Neste Oyj 2018e.)
LIRP	Liuttimien rikinpoisto. Prosessiyksikön tehtävä on poistaa liuotinsyötöstä rikki vedyn ja katalyytin avulla. (Neste Oyj 2018e.)
LARPO	Liuttimien aromaatinpoisto. Prosessiyksikön tehtävä on poistaa rikittömästä liuotinsyötöstä aromaattit vedyn ja katalyytin avulla. (Neste Oyj 2018e.)
AROSAT	Aromaattien saturaatio. Prosessiyksikön tehtävä on poistaa kevyestä liuotinsyötöstä rikki ja aromaattit vedyn ja katalyytin avulla. (Neste Oyj 2018e.)
KTO2	Kaasujen talteenotto 2. Prosessiyksikön tehtävä on komprimoida jalostamon rikkivetytöiset kaasut ja johtaa ne RVTO:n amiinipesuriin puhdistettavaksi ja siitä polttokaasuverkkoon. (Neste Oyj 2018e.)
BIY	Bitumiyksikkö. Prosessiyksikön tehtävä on nostaa bitumisyötön pehmenemispistettä ja tunkeumaa sekä parantaa bitumin kylmäominaisuuksia. (Neste Oyj 2018e.)
TT	Tyhjötislauk. Prosessiyksikön tehtävä on tislata RT1- ja RT2- yksiköiden pohjaöljyistä alipaineessa eri jakeita jatkojalostettavaksi. (Neste Oyj 2018e.)
RTO	Rikin talteenotto. Prosessiyksikön tehtävä on erottaa rikkivety- ja ammoniakkipitoisesta hapankaasusta rikki. Erotus tapahtuu polttamalla ja katalyytin avulla. (Neste Oyj 2018e.)
RVTO	Rikkivedyn talteenotto. Prosessiyksikön tehtävä on pestä polttokaasusta, nestekaasusta ja vedystä rikkivety amiinikiertoon. (Neste Oyj 2018e.)

BEL	Lentobensiiniyksikkö. Prosessiyksikön tehtävä on tislata alkylaattisyötöstä kolme tuotejaetta erilleen. (Neste Oyj 2018e.)
HVY	Hapanvesiyksikkö. Prosessiyksikön tehtävä on puhdistaa tislamalla prosessivesistä rikkivety, sulfidit ja typpi. (Neste Oyj 2018e.)
LK	Lämpökrakkaus. Prosessiyksikön tehtävä on pilkkoa lämmön avulla TT:n pohjaöljyjä ja siten alentaa sen tunkeumaa. (Neste Oyj 2018e.)
Kuumaöljy	Käytetään laajasti jalostamalla lämmönsiirtoaineena sen hyvien lämmönsiirto-ominaisuuksien takia.
Oktaaniluku	Polttoaineen puristuskestävyyttä ilmaiseva luku. (Neste oyj 2015c.)
Faasi	Aineen olomuoto. Kiinteä, neste tai kaasu. (Tieteen termipankki 2020a.)
Katalyytti	Aine joka nopeuttaa kemiallisten reaktioiden syntymistä, kuitenkin osallistumatta itse reaktioon. Katalyytti ei ole kemiallisen reaktion alku- tai lopputuote. (Tieteen termipankki 2020b.)
FA	Prosessisäiliöt (Neste Oyj 2019c.)
GA	Pumput (Neste Oyj 2019c.)
BA	Uunit (Neste Oyj 2019c.)
DA	Kolonnit (Neste Oyj 2019c.)
EA	Lämmönvaihtimet (Neste Oyj 2019c.)
EC	Ilmajäähdyttimet (Neste Oyj 2019c.)
BF	Höyryn tulistimet (Neste Oyj 2019c.)
PI-kaavio	Putkisto- ja instrumenttikaavio, josta käy ilmi mm. säätöpiirit, putkistot ja laitteet.
DNA-tietojärjestelmä	Valmetin DNA on hajautettu ohjausjärjestelmä ja vaativille prosessiautomaatiosovelluksille tarkoitettu tietöalusta, jolla pystytään ohjamaan mm. prosessia ja sen laitteita. (Valmet 2020.)
Ylipaine	Paine voidaan ilmaista ylipaineena bar (g). Ylipaine kertoo, kuinka paljon paine on suurempi, kuin normaali ilmanpaine. (1,01325 bar). (Neste oil 2012.)
Höyrynpaine	Höyrynpaine kuvaa aineen haihtuvuusherkkyyttä. Höyrynpaineen mittayksikkönä käytetään paineen mittayksiköitä. (Neste oil 2012.)

1 JOHDANTO

Reformointiyksikön päätuotteena on korkeaoktaaninen reformaatti ja sivutuotteena syntyy vetyä sekä nestekaasua. Reformointiyksikkö koostuu reaktio-osasta, erotusosasta ja stabilointiosasta. Stabilointiosassa reformaatista erotetaan nestekaasut butaaninpoistokolonissa. Erotuksella säädetään reformaatin höyrynpaine halutulle tasolle. Erotetusta nestekaasusta on edelleen erotettu propaani ja sitä kevyemmät komponentit etaaninpoistokolonissa, niin että on jätetty ainoastaan butaani jäljelle. Propaania sekä kevyempiä komponentteja on käytetty prosessiuuneilla polttokaasuna ja butaani on myyty nestekaasuna jalostamon ulkopuolelle. Polttokaasua tuotetaan prosessien sivutuotteena myös muissa yksiköissä. Vuonna 2017 tulleen konfiguraatiomuutoksen seurauksena nestekaasua ei enää myydä, joten sitä ei tarvitse tarkasti erottaa polttokaasusta. Nestekaasun myynti lopetettiin, sillä konfiguraatiomuutoksen johdosta jalostamolta poistui yksiköitä, minkä seurauksena nykyään tuotettu kaasu ei enää täytä laatuvaatimuksia. Muutoksen johdosta sekä nestekaasu että polttokaasu menevät jalostamon uuneille poltettavaksi. Tämä mahdollistaa muutoksia yksikköön, minkä seurauksena saadaan pienennettyä stabilointiosan energiantarvetta sekä yksinkertaistettua prosessia.

Energiansäästöä tulisi butaaninpoistokolonin paineenlaskusta, jolloin kolonin pohjan kiehutukseen ohjatun energian tarve laskisi. Energiaa voidaan ohjata tällöin enemmän höyryntuotantoon. Butaaninpoistokolonin paineenlaskun mahdollistaa ylimenokaasujen ohjaaminen suoraan polttokaasuverkkoon, reformointiyksikön erotusosan sijaan. Tämä on mahdollista polttokaasuverkon pienemmän vastapaineen johdosta. Butaaninpoistokolonin ylimenotisle höyrystettäisiin uudella konfiguraatiolla nestekaasuhöyrystimellä polttokaasuverkkoon ja etaaninpoistokolonni ohitettaisiin prosessista, millä saavutetaan myös energiansäästöä. Butaaninpoistokolonin paineenlaskun ja etaaninpoistokolonin ohituksen johdosta prosessista saataisiin pois turhaksi jääneitä pumppuja. Näin saataisiin yksinkertaistettua prosessia sekä säästöjä pumppujen kunnossapitokustannuksista. Stabilointiosan kolonneissa tarvittava energia tuodaan reformointiyksikön suljetusta kuumaöljykierrosta. Kiehutuksen tarpeen vähennyttyä tätä energiaa voisi käyttää enemmän korkeapaineisen höyryn tekemiseen. Tällöin jalostamolle ulkopuolelta ostetun höyryn määrää voitaisiin vähentää.

2 TUOTANTOPROSESSI

2.1 Naantalin jalostamo

Nesteen ensimmäinen öljynjalostamo rakennettiin Naantaliin. Se aloitti toimintansa vuonna 1957, jolloin tuotantokapasiteetti oli 800 000 tonnia vuodessa. Vuonna 1962 se nostettiin jo 2,5 miljoonaan tonniin vuodessa. Tällä hetkellä valmiita tuotteita tulee noin 3 miljoonaa tonnia vuodessa. Naantalin jalostamo toimi ennen omana kokonaisuutenaan, mutta vuoden 2017 konfiguraatiomuutoksen seurauksena se liitettiin Porvoon jalostamoon yhdeksi jalostamokokonaisuudeksi. Porvoossa toimivat tuotantolinjat 1–4 ja Naantalissa tuotantolinja 5. (Neste Oyj 2019a)

Naantalin jalostamon (kuva 1) pääraaka-aineena käytetään venäläistä raakaöljyä, joka tuodaan laivoilla sekä yhä harvemmin rautateitse. Raakaöljy pumpataan kalliosäiliöön, josta sitä otetaan jalostettavaksi. Raakaöljylle ja öljytuotteille on Naantalissa yli miljoona kuutiometriä varastotilaa. Jalostamon jalostusmarginaali on korkea, sillä jalostamolla valmistetaan erikoistuotteita, kuten bitumia, liuottimia sekä pienmoottoribensiiniä. Jalostamolla tehdään erikoistuotteiden lisäksi myös tavallisempia öljytuotteita, kuten esimerkiksi bensiiniä, dieseliä ja kaasuöljyä. Valmiiden tuotteiden lisäksi Naantalissa valmistetaan tuotekomponentteja, jotka viedään Porvoon jalostamolle jatkojalostukseen. Valmiit tuotteet lähtevät jalostamon satamasta laivoilla sekä jakeluterminaalista säiliöautoilla. (Neste Oyj 2015b.)



Kuva 1. Naantalin jalostamo ilmakekuva (Neste Oyj 2015a).

Naantalin öljysataman kautta kuljetetaan vuodessa noin 4 miljoona tonnia raakaöljyä sekä öljytuotteita ja siellä käy vuosittain noin 350 alusta purkamassa tai hakemassa lastin, mikä tekee satamasta liikennemäärillä mittattuna Suomen viidenneksi suurimman. (Neste Oyj 2019b.)

Naantalin jalostamon prosessialue on jaettu maantieteellisesti etelä/pohjois-, itä- ja länsiosaan. Tämä opinnäytetyö keskittyy länsiosaan ja siellä olevaan reformointiyksikköön.

2.2 Polttokaasun käyttö Naantalin jalostamolla

Jalostusprosessien yhteydessä tuotetaan keveitä kaasuja, jotka hyödynnetään sisäisesti prosessiyksiköissä. Kaasuja poltetaan yksiköiden uuneissa syöttövirtojen lämmittämiseksi. Prosessiuunien suunnittelussa on otettu huomioon kaasujen koostumuksen muuttuvuus, joka vaihtelee vedystä butaaniin. Vaikka uuneille on annettu ohjeellinen polttokaasun koostumus, kaasun laatu jalostamolla vaihtelee maantieteellisen alueen ja ajotapojen mukaan.

Jalostamalla tuotetaan nestekaasua, eli propaanin ja butaanin seosta. Tätä raskaampaa polttokaasuseosta voidaan varastoida säiliöalueen pallosäiliöihin ja höyrystää tarpeen mukaan polttokaasuverkkoon. Kaasua varastoidaan säiliöihin esimerkiksi häiriöiden varalle. Propaania kevyempää komprimoitua eli puristettua kaasua ei voida varastoida pallosäiliöihin, vaan se menee suoraan uuneille poltettavaksi ja jos se ei kata jalostamon uunien kulutusta, voidaan lisäksi höyrystää pallosäiliössä olevaa nestekaasua polttokaasuverkkoon. Jos kevyempää kaasua syntyy liikaa, se voidaan ohjata Turun Seudun Energiantuotanto Oy:n omistamalle voimalaitokselle poltettavaksi. Voimalaitos sijaitsee jalostamon vieressä ja sinne menee jalostamolta kiinteä putkilinja. Myös tilanteessa, jossa varastossa olevan kaasun määrä lisääntyy, aletaan kaasua ohjaamaan TSE:lle. (Neste Oyj 2018c.)

2.3 Tislauksen perusteet

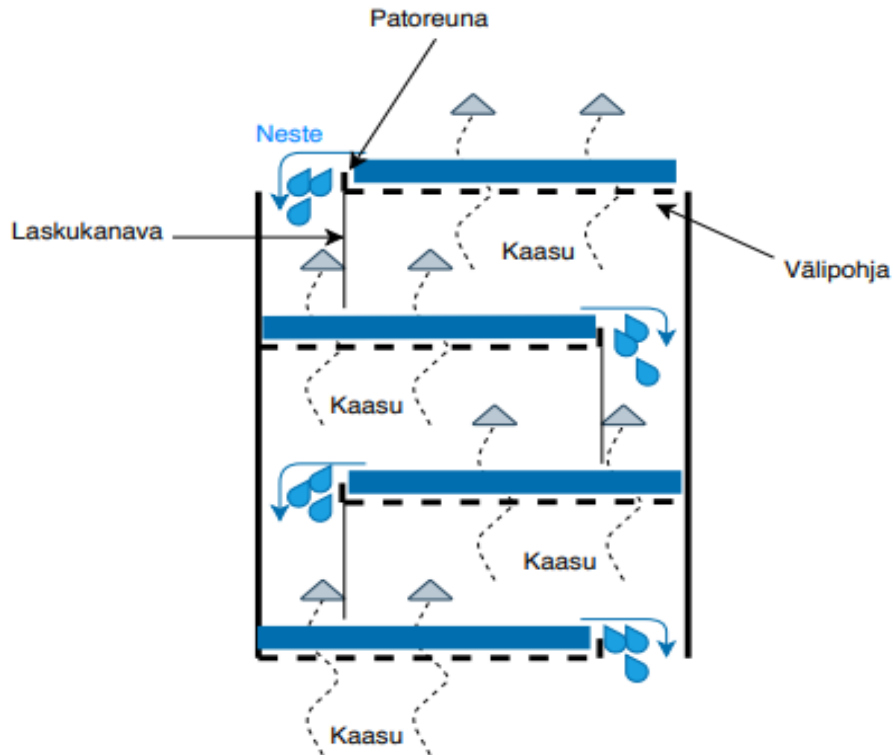
Tislaus on hyvin tunnettu ja teollisuudessa laajasti käytetty prosessi. Se on öljynjalostamon tärkein yksittäinen prosessi. Tislaus vaatii suuria määriä energiaa ja se vastaakin noin 40 % koko jalostamon energiantarpeesta. Yhdysvalloissa tislauksen on laskettu kulluttavan 4 % koko maan energiankäytöstä. Tislausta pyritään jatkuvasti kehittämään energiatehokkaampaan suuntaan ja energiankulutukseen voidaankin vaikuttaa muun muassa kolonnien rakenteellisilla valinnoilla sekä ajotavoilla. (Neste Oil 2012, 1.)

Tislaus ei perustu kemiallisiin reaktioihin, vaan seosten kiehumispisteisiin eli höyrynpaineisiin. Korkeamman höyrynpaineen omaavat komponentit väkevöityvät kaasufaasiin, kun taas matalamman höyrynpaineen omaavat komponentit väkevöityvät nestefaasiin. Kun aletaan kuumentaa useamman aineen seosta, korkeimman höyrynpaineen omaava neste tislautuu ensimmäisenä, jonka jälkeen nestefaasin lämpötila nousee taas seuraavaksi korkeimman höyrynpaineen omaavan aineen kiehumispisteeseen. Tämä toistuu, kunnes koko seos on saatu tislattua. Jos tislattavassa seoksessa olevien komponenttien kiehumispisteet ovat hyvin lähellä toisiaan, niitä on haastavampi erotella tislaamalla. (Pihkala 2011, 128.)

Syöttö tulee tavallisesti kolonnin keskiosaan. Tyypillisesti kolonnissa on pohjankiehutin ja ylimenolauhdutin. Ne ovat lämmönvaihtimia, joissa lämmönsiirtoaine vastaanottaa tai luovuttaa lämpöenergiaa prosessin seoksille. Lämpöä tuotetaan pohjankiehuttimella, jotta kevyet komponentit saadaan kaasuntumaan ja kaasufaasi myös syöttökohdan alapuolelle. Kaasua kutsutaan ylimenokaasuksi, joka poistuu kolonnin yläpäästä lauhduttimeen, jossa osa kaasusta tai se kokonaan lauhtuu ylimenotisleeksi. Osa ylimenotisleestä palautetaan takaisin kolonnin huippuun, jotta syöttökohdan yläpuolelle saadaan nestefaasi ja näin parannettua kolonnin erotuskykyä. Tätä palautusta kutsutaan huipunpalautukseksi. Kolonnin pohjasta lähtevää, raskaimmat komponentit sisältävää nestettä kutsutaan pohjatuotteeksi. (Pihkala 2011, 132–133.)

Jalostamoilla kolonnissa olevat neste- ja kaasufaasit virtaavat jatkuvasti, eli puhutaan jatkuvatoimisesta tislauksesta. Yleisesti tässä tislaustyypissä käytetään pohjakolonneja tai täytekappalekolonneja. Välipohjien lisääminen kolonniin parantaa sen erotuskykyä. Mitä lähempänä syöttöseoksessa olevien aineiden kiehumispisteet ovat toisiaan, sitä enemmän kolonnissa on välipohjia. Pohjakolonnin toimintaperiaate perustuu siihen, että neste virtaa painovoiman vaikutuksesta alaspäin ja välipohjien välillä olevan paine-eron johdosta kaasun virtaussuunta on ylöspäin. Kaasu virtaa välipohjan ja sen päällä olevan nestekerroksen läpi luovuttaen lämpöenergiaa nesteeseen ja väkevoityy nestefaasiin. Neste, joka vastaanottaa kaasun luovuttaman lämpöenergian, väkevoityy kaasufaasiin. Tämä tapahtuu jokaisella välipohjalla, minkä seurauksena kevyemmät komponentit rikastuvat vähitellen kaasufaasiin ja raskaammat komponentit valuvat pohjalle nestefaasissa. (Pihkala 2011, 132–133). Kuvassa 2 havainnollistetaan välipohjien päälle kertynyttä nestekerrosta, jonka läpi kaasu virtaa. Kun nestepinta on ylittänyt patoreunan tason, se alkaa valua alemmalle tasolle laskukanavaa pitkin. (Pihkala 2011, 133.)

Reformointiyksikössä oleva butaaninpoistokolonni on venttiilipohjakolonni. Butaaninpoistokolonnin välipohjissa on pieniä venttiilejä, joista kaasu pääsee virtaamaan ylöspäin. Venttiilit eivät päästä nestettä läpi, vaan se kulkeutuu alemmille tasoille laskukanavia pitkin. (UOP 1985.)



Kuva 2. Pohjakolonnin toimintaperiaate (Pihkala 2011, 133).

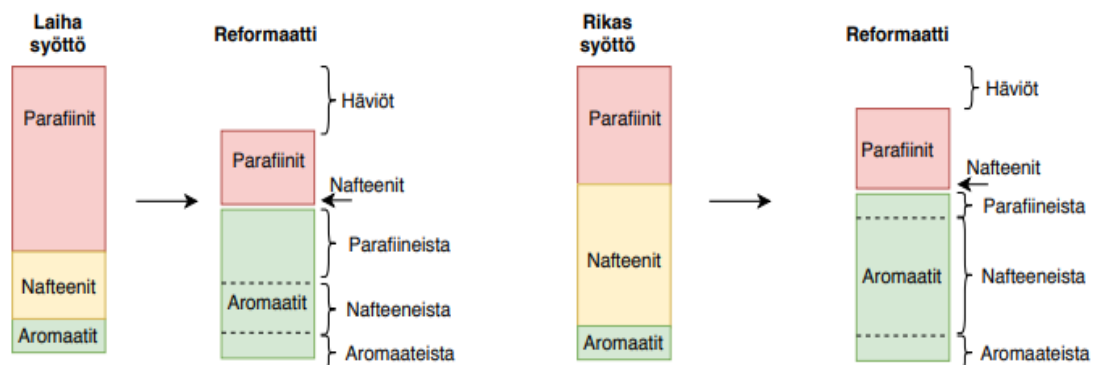
Kolonnit toimivat tietyissä suunnitelluissa virtausolosuhteissa, jossa kaikki kolonniin tulevat sekä lähtevät virrat ovat ennalta suunniteltu. Neste- ja kaasuvirran suhde kolonnissa on tärkeä, jotta kolonni ei menetä erotuskykyään. Jos höyryvirtaus on liian suuri, nestepisararat seuraavat höyryä ylöspäin ja toisaalta jos höyryvirta on liian pieni, välipohjien reikien läpi pääsee valumaan nestettä. Molemmissa tapauksissa kolonnin erotuskyky heikkenee. Nestevirran kasvaessa liian suureksi, kolonni alkaa täyttyä ja erotuskyky heikentyä. (Pihkala 2011, 133.)

2.4 Reformointiyksikkö

Reformointiyksikön tehtävä on nostaa raskasbensinisyötön oktaanilukua katalyyttisen prosessin avulla. Reformointiyksikössä tapahtuu reaktioita, joissa suoraketjuisista hiilivedyistä tehdään rengasrakenteisia ja rengasrakenteisista aromaattisia yhdisteitä. Yksikön päätuote on korkeaoktaaninen reformaatti ja sivutuotteena prosessissa syntyy vetyä sekä nestekaasua ja kevyempiä hiilivetyjä. Reformointiyksikkö onkin yksi Naantalin jalostamon tärkeimmistä, koska muiden yksiköiden käyttämä vety tuotetaan reformointiyk-

sikössä. Reformointiyksikön syöttöaine on BERP-yksikön tuotteesta erotettu raskasbenziinijae, joka sisältää tavallisesti hiilivetyjä, joissa on 7–11 hiiliatomia. Syötössä olevat hiilivedyt voidaan jakaa parafiineihin, nafteneihin ja aromaatteihin. Aromaattiset hiilivedyt menevät reformointiyksikön läpi käytännössä muuttumattomina. Useimmat nafteneista reagoivat nopeasti ja tehokkaasti aromaattisiksi yhdisteiksi. Parafiinien muuttaminen aromaattisiksi yhdisteiksi on kaikista hankalinta. Vain pieni osa syötössä olevista parafiineista reagoi aromaattisiksi yhdisteiksi ja reaktiot ovat hitaita ja tehottomia. (UOP 2014, 1–10.)

Raakaöljy ei ole aina tasalaatuista, jonka vuoksi syötön hiilivetytitoisuudet vaihtelevat. (Kuva 3). Eri raakaöljyistä tehdyt bensiinit eroavat reformoitavuudeltaan huomattavasti toisistaan. Reformoitavuus riippuu siitä paljonko parafiineja, nafteneja ja aromaatteja syöttöbenssiini sisältää. Syöttöbenssiinin käyttäytyminen reformointiprosessissa riippuu näiden kolmen hiilivetytyypin jakaumasta. Mitä enemmän syötössä on nafteneja, sitä helpommin se reformoituu. (Neste Oyj 2018b.)



Kuva 3. Tyypillisessä reformointiprosessissa tapahtuvat hiilivetyjen kokonaisuudet (UOP 2014).

Naantalin jalostamon reformointiyksikössä on kolme reaktoria, missä tasapainoreaktiot tapahtuvat. Kaikissa reaktoreissa vallitsee tietynlainen tasapaino lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden suhteen. Syötön koostumus ja reaktorin olosuhteet, kuten lämpötila ja paine vaikuttavat muodostuvaan tasapainoon. Reformointiyksikön katalyytti sisältää kloridista muodostuvan happo-osan ja platinasta muodostuvan metalliosan. Reaktoreihin lisättävän katalyytin tehtävä on nostaa reaktionopeutta. Se ei vaikuta lopputuotteiden määrään

suhteessa lähtöaineisiin, vaan sen avulla saadaan aikaan haluttu konversio matalammalla lämpötilatasolla, jolloin myös ei toivottuja sivureaktioita tapahtuu vähemmän. Reformointiyksikössä tapahtuvia haluttuja reaktioita ovat muun muassa naftteenien dehydraus, isomeroituminen ja syklistoituminen. Ei toivottuja reaktioita ovat mm. vetykrakkautuminen, demetylointi ja dealkylointi. Kaikkia ei toivottuja reaktioita kiihdyttää reaktorissa oleva korkea lämpötila ja paine. Jotta haluttuja reaktioita tapahtuisi mahdollisimman paljon, on reaktorien lämpötila ja paine pyrittävä pitämään mahdollisimman alhaalla. (Neste Oyj 2018b.)

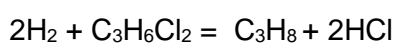
2.5 Kloridit reformointiprosessissa

Reformointiyksikössä katalyytti menettää jatkuvasti aktiivisuuttaan. Regeneroinnilla tarkoitetaan katalyytin uudelleenaktivointia. Katalyyttiä regeneroidaan kaiken aikaa ja katalyytti onkin jatkuvassa kierrossa reaktorien ja regeneroinnin välillä. Kierto mahdollistaa reaktiovaiheen ja regenerointivaiheen. Reformointiyksikössä katalyytin regenerointiin kuuluu neljä vaihetta. Koksipoltto, katalyytin metallin hapetus, liiallisen kosteuden poisto ja katalyytin metallin pelkistys. Koksipolton aikana katalyytistä poistuu kloridia. Katalyyttiin lisätään orgaanista kloridia aktiivisuuden ylläpitämiseksi. Kloridointivyöhykkeellä, katalyytin metallin hapetuksen aikana katalyytti hapetetaan korkeassa lämpötilassa ja happipitoisuudessa. Samaan aikaan katalyyttiin lisätään höyrystynyttä propyleenidikloridia. Kloridi happamoittaa katalyytin, jonka seurauksena isomeroitumisreaktio on mahdollinen. Ilman kloridin lisäystä isomeroitumista ei tapahtuisi. (Neste Oyj 2018a.)

2.5.1 Orgaaniset kloridit

Orgaaninen kloridi on yhdiste, joka sisältää vähintään yhden klooriatomin sitoutuneena hiiliatomiin. Orgaanisten kloridien rakenne ja kemialliset ominaisuudet vaihtelevat laajasti. Rakenne riippuu osittain siitä, mihin komponenttiin se on sitoutunut. (Nace 2019.)

Katalyyttiin lisätty propyleenidikloridi reagoi reaktorissa muodostuvan vedyn kanssa useiden eri reaktioiden kautta. Yksi tunnettu reaktio on esitetty alla.



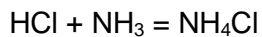
Reaktion tuloksena syntyy propaania ja vetykloridia. (NIST 2018.)

2.5.2 Vetykloridi

Vetykloridia muodostuu muun muassa yllä olevan reaktion mukaisesti reformointireaktoreissa. Vetykloridia irtoaa katalyytista syötön seassa olevan kosteuden seurauksena. Tämä lisää korroosiota reformointiyksikön lisäksi myös niissä yksiköissä, missä käytetään reformointiyksikössä tuotettua vetyä. (ASM international 2015, 300). Reformointiyksikössä vetykloridin aiheuttama korrosio on usein minimaalista, koska korkeat lämpötilat estävät korrosoivien aineiden kondensoitumisen. Matalammissa lämpötiloissa olevissa laitteissa ei ole suuria määriä kosteutta, joten kondensoituvat suolat eivät ole aggressiivisesti korrosoivia. Reformointiyksikön putket ja laitteet ovat suurimmaksi osaksi tehty hiiliteräksestä. Kuiva vetykloridi ei aiheuta korroosiota hiiliteräkseen, varsinkaan suurten hiilivetyvirtojen läsnäollessa. Kun vetykloridi pääsee kosketuksiin veden kanssa matalammissa lämpötiloissa, se kondensoituu ja muodostaa voimakkaasti korrosoivaa suolahappoa. (Nace 2019.)

2.5.3 Ammoniumkloridin muodostuminen

Seuraava reaktio selittää ammoniumkloridin muodostumista reformointiprosessissa.



Tyypillisesti reformointiyksikön syötössä on alle 1,0 mg/kg typpeä. Vetykloridi reagoi typen yhdisteen, ammoniakkin kanssa muodostaen ammoniumkloridia. (Neste Oyj 2018b.)

Lämpötilojen ollessa korkeita, ammoniumkloridi pysyy kaasumaisessa olomuodossa. Kaasumainen ammoniumkloridi aiheuttaa korroosiota putkistoihin ja laitteisiin. Tuotevirran jäähtyessä, pinnoille alkaa muodostua kiinteää ammoniumkloridisuolaa. Suola saostuu varsinkin reformointiyksikön erotusosan kompressoreihin sekä stabilointiosan kolonneihin. (Neste Oyj 2018b). Kolonnien suolaantuminen laskee niiden hyötysuhdetta ja heikentää erotuskykyä, vaatiessa säännöllistä puhdistusta.

3 STABILOINTIOSAN LAITTEET JA SÄÄDÖT

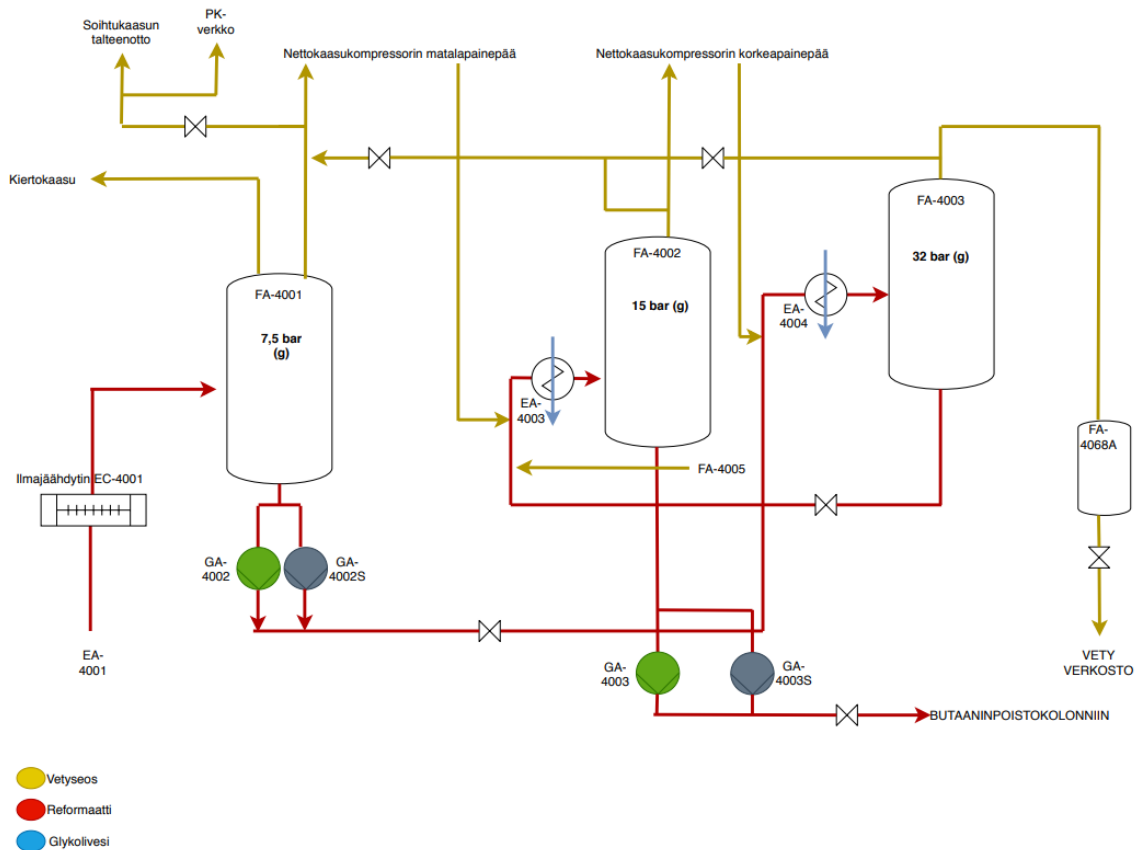
3.1 Erotusosa

Erotusosan tehtävä reformointiyksikössä on nostaa kaasuvirtojen painetta, puhdistaa kaasuissa olevaa vetyä ja lisätä reformaatin nestemääräistä saantoa. Tämä saavutetaan poistamalla hiilivedyt vetyvirroista eri paineolosuhteissa. (UOP 2014, 6). Vety halutaan erottaa hiilivedyistä, koska reformointiyksikössä tuotettua vetyä käytetään monissa muissa yksiköissä. Hiilivetyjen erotus vetyvirroista perustuu aineiden eri kiehumispisteisiin sekä siihen, että kaasut kiertävät komprimointivaiheiden kautta takaisin nestelinjaan, minkä johdosta ne sekoittuvat ja erottuvat uudelleen nesteestä eri paineissa. Uudelleen sekoittuminen ja erottuminen parantaa erotussuhdetta.

Kiehumispisteellä tarkoitetaan sitä lämpötilaa, jossa aineen höyrynpaine eli haihtuvuus on sama, kuin aineeseen vaikuttava ulkoinen paine. Mitä enemmän ulkoista painetta nostetaan, sitä enemmän kiehumispiste nousee ja vastaavasti mitä enemmän ulkoista painetta lasketaan, sitä enemmän kiehumispiste laskee. (Neste Oil 2012). Vedyllä kiehumispiste on paljon alhaisempi, kuin hiilivedyillä. Painetta kasvattaessa hiilivedyt eivät kiehu, vaan jäävät nesteen olomuotoon. Vety taas alhaisen kiehumispisteensä takia on kaasun olomuodossa. Mitä korkeampi paine erotussäiliössä on, sitä huonommin hiilivedyt kiehuvat kaasufaasiin ja erotus paranee. Korkeapaine-erottimessa paine on jo niin suuri, että keveimmätkin hiilivedyt jäävät nestefaasiin. Erotus ei ole kuitenkaan täydellinen, vaan vetyyn jää aina hieman hiilivetyjä.

Kaasujen ja nesteiden erotus tapahtuu matalapaine-erottimessa FA-4001, keskipaine-erottimessa FA-4002 sekä korkeapaine-erottimessa FA-4003. Erotusosan painetta nostetaan nettokaasukompressorilla GB-4002 sekä kiertokaasukompressorilla GB-4001. Kaasu kiertää erotusosassa matalimmasta paineesta korkeimpaan, eli matalapaine-erottimesta keskipaine-erottimen kautta korkeapaine-erottimeen. Nesteosa eli reformaatti kiertää matalapaine-erottimesta korkeapaine-erottimen kautta keskipaine-erottimelle. (Kuva 4).

Seuraavassa osassa on käyty läpi erotusvaiheet reformaatin kierron mukaan.



Kuva 4. Erotusosa (Neste Oyj PI-kaavio).

3.1.1 Matalapaine-erotin FA-4001

Kuuma tuotevirta reaktorista lähtee reaktorin syöttöpoistolämmönvaihtimeen, luovuttaen energiaa reaktorin syöttöön menevälle virralle. Syöttö menee ilmajäähdyttimeen EC-4001, jossa se jäähdytetään. Ilmajäähdyttimeltä syöttö menee matalapaine-erottimeen. (Kuva 4). Erottimien syöttö lauhdutetaan matalaan lämpötilaan, koska hiilivetyjen halutaan lauhduttavan mahdollisimman paljon nesteeksi jo ennen erotinta, sillä se tehostaa aineiden erotusta. (UOP 2014, 6.)

Naantalin jalostamolla kaikille pumppuille on olemassa varapumppu, jos toinen hajoaa. Kuvassa 4 on esitetty vihreällä käynnissä oleva varsinainen pumppu ja harmaalla värillä varapumppu.

Matalapaine-erottimella paine on tyypillisesti noin 7,5 bar (g). Erottimen painetaso määräytyy reformointireaktoreiden painetasojen mukaan. Nesteosa eli reformaatti lauhtuu pohjalle ja kaasut nousevat yläosaan. Kaasuosa, joka sisältää vetyä ja keveitä hiilivetyjä haarautuu kiertokaasukompressorille GB–4001 sekä nettokaasukompressorin GB–4002 matalapainepäähän. Kiertokaasukompressorilta vety-hiilivetyseos palautetaan takaisin reaktoriosaan. (Kuva 4). Kiertovetyä palautetaan katalyytin stabiliteetin säilyttämiseksi sekä reaktiotuotteiden ja kondensoituneiden ainesosien poistamiseksi katalyytistä. Se toimittaa myös reaktioihin tarvittavan vedyn ja sillä pystytään säätelemään reaktoreiden painetasoa. (Neste Oyj 2018). Palautus tapahtuu matalapaine-erottimesta, sillä vety-hiilivetyseos halutaan palauttaa reaktoriin alhaisessa paineessa, koska haluttuja reaktioita tapahtuu vähemmän paineen kasvaessa. (Neste Oyj 2018b). Nettokaasukompressorin nostaa matalapainepäähän tulevan kaasun painetta, josta se menee keskipaine-erottimelle FA–4002. Matalapaine-erottimen nestepintaa hallitaan pumpulla GA–4002, poistamalla nesteosaa korkeapaine-erottimeen. (Kuva 4). Matalapaine-erottimen painetta säädetään tarvittaessa ottamalla vetyä keskipaine-erottimelta tai purkamalla painetta polttokaasuverkkoon. (Neste Oyj 2018f.)

3.1.2 Korkeapaine-erotin FA–4003

Korkeapaine-erottimen kaasut tulevat keskipaine-erottimelta, nettokaasukompressorin korkeapainepään paineistamina. Kaasuvirta yhtyy nestevirtaan ennen korkeapaine-erotinta, jolloin kaksi faasia sekoittuu jälleen ja erotussuhde kasvaa. Erottimen nestesyöttö tulee matalapaine-erottimesta. Syöttö käy vielä lauhtumassa lämmönvaihtimessa EA–4004 ennen erotinta. Lämmönvaihtimen tuubipuolella virtaa reformaatti–vetyseos, joka jäähdytetään vaippapuolella virtaavalla klygolivedellä. (Kuva 4.)

Korkeapaine-erottimella paine on tyypillisesti noin 32 bar (g). Sen painetaso määräytyy vetyverkon paineen mukaan. Erottimessa pitää olla korkeampi paine, kuin vetyverkossa, jotta vety virtaa verkkoon erottimen paineella. Erottimeen kaasun olomuodossa tulevat kevyet hiilivedyt, kuten nestekaasu, kondensoituvat nestefaasiin. Erotuksen tapahduttua kaasut haarautuvat kahteen linjaan. Toinen haara palauttaa vetyä keskipaine-erottimelle, jonka painetasoa säädetään palautuksen määrällä sekä häiriötilanteessa korkeapaine-erottimen painetta saadaan laskettua.

Toinen haara lähtee kloridiadsorberiin FA-4068A. Kloridiadsorberissa vedystä poistetaan kloridit. Kloridit on välttämätöntä poistaa, koska ne aiheuttavat vetyverkossa korroosiota sekä tukkeutumisongelmia. Kloridiadsorberista vety menee säätöventtiilin läpi vetyverkkoon ja sieltä jatkokulutukseen vety-yksiköihin. Korkeapaine-erottimen nestepintaa hallitaan poistamalla nesteosa keskipaine-erottimeen. Tässä vaiheessa pumpuja ei tarvita, koska keskipaine-erottimella on alhaisempi paine. (Kuva 4). Korkeapaine-erottimen paineen laskiessa alle alarajan virtausta vetyverkkoon vähennetään. Paineen noustessa yli ylärajan, se puretaan takaisin keskipaine-erottimelle. (Neste Oyj 2018f.)

3.1.3 Keskipaine-erotin FA-4002

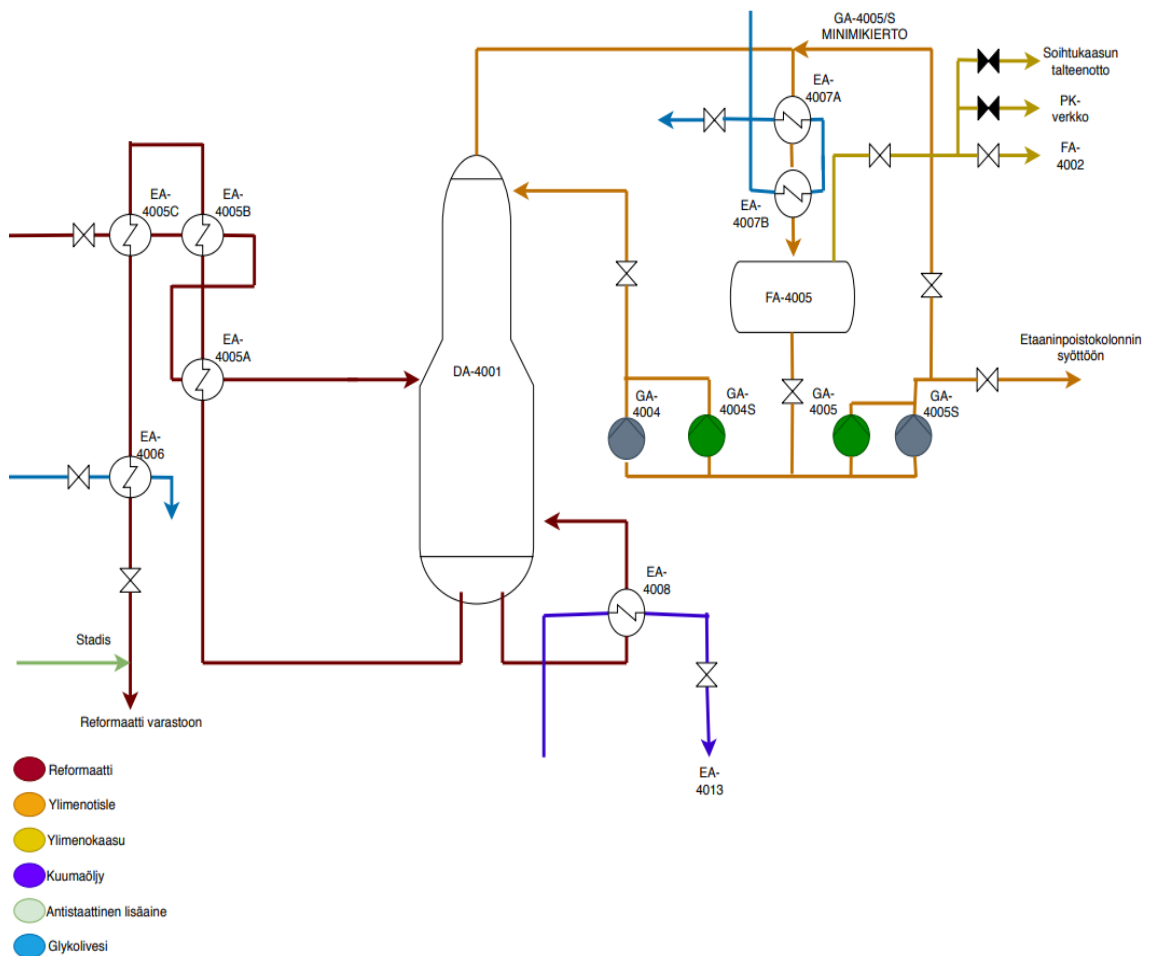
Keskipaine-erottimen syöttö koostuu matalapaine-erottimesta tulevasta vetykaasusta, joka on paineistettu kompressorin GB-4002 matalapainepäässä sekä korkeapaine-erottimesta tulevasta reformaattivirrasta. Butaaninpoistokolonnin ylimenosäiliöstä tulee keskipaine-erottimelle imeytyslinja, jota pitkin butaaninpoistokolonnin lauhtumattomat ylimenokaasut tulevat takaisin. Faasit sekoittuvat ennen lämmönvaihdinta EA-4003, jonka tuubipuolelle syöttö tulee ja se lauhtutetaan vaippapuolella virtaavalla glykolivedellä. Keskipaine-erottimen paine on tyypillisesti noin 15 bar (g). Kaasuosa ohjataan pääosin nettokaasukompressorin korkeapainepäähän ja osittain myös matalapaine-erottimelle. Keskipaine-erottimen nestepintaa hallitaan pumpulla GA-4003, poistamalla nesteosaa butaaninpoistokolonniin. (Kuva 4). Keskipaine-erottimen painetta säädetään tarvittaessa ottamalla vetyä korkeapaine-erottimesta tai purkamalla painetta matalapaine-erottimeen. (Neste Oyj 2018f.)

3.2 Butaaninpoistokolonni DA-4001 ja ylimenosäiliö FA-4005

Butaaninpoistokolonnilla säädellään reformaatin höyrynpainetta, sillä butaani liukenee reformaattiin. Butaania jätetään reformaattiin ennalta arvioitu määrä, riippuen mikä höyrynpaine reformaattiin halutaan. (UOP 2014, 9). Haluttu höyrynpaine voi vaihdella vuodenaikojen välillä. Kesällä, kun ilma on kuumempi, butaania jätetään vähemmän reformaatin joukkoon, eli reformaatin haihtuvuus on pienempi. Talvella taas butaania voidaan jättää enemmän reformaatin joukkoon, jolloin haihtuvuus eli höyrynpaine saa olla suurempi. Loput butaanista ja kevyemmät komponentit, kuten propaani ja etaani tislataan kolonnin huipusta ylimenosäiliöön. Reformaatin joukkoon ei saa kondensoitua propaania

tai kevyempiä komponentteja, koska silloin sen höyrynpaine nousee liian korkeaksi. Kun osa butaanista kiehuu ylimenosäiliöön, voidaan olla varmoja, että myös kaikki propaani on kiehunut, koska se on butaania kevyempää.

Butaaninpoistokolonni on venttiilipohjakolonni, jossa on 30 välipohjaa erotussuhteen parantamiseksi. (Kuva 2). Syöttö joka koostuu suurimmaksi osaksi reformaatista, butaanista ja kevyemmistä komponenteista tulee keskipaine-erottimelta pumpulla GA-4003. (Nace 2007). Ennen kolonnia syöttö esilämmitetään lämmönvaihtimissa EA-4005A/B/C. Esilämmityksen jälkeen osa kolonniin menevästä syötöstä on jo kaasun olomuodossa. Lämmönvaihtimien tuubipuoella virtaa butaaninpoistokolonnin pohjatuote eli varastoon menevä reformaatti, joka luovuttaa lämpöenergiaa vaippapuoella virtaavalle kolonnin syötölle. Butaaninpoistokolonnin paine on tyypillisesti noin 16–18 bar (g). Butaaninpoistokolonnin paine pidetään tällä tasolla, koska ylimenokaasut palautetaan keskipaine-erottimelle ilman pumppuja, eli paineen tulee olla korkeampi kuin erottimessa. (Kuva 5.)



Kuva 5. DA-4001 & FA-4005 (Neste Oyj, PI-kaavio).

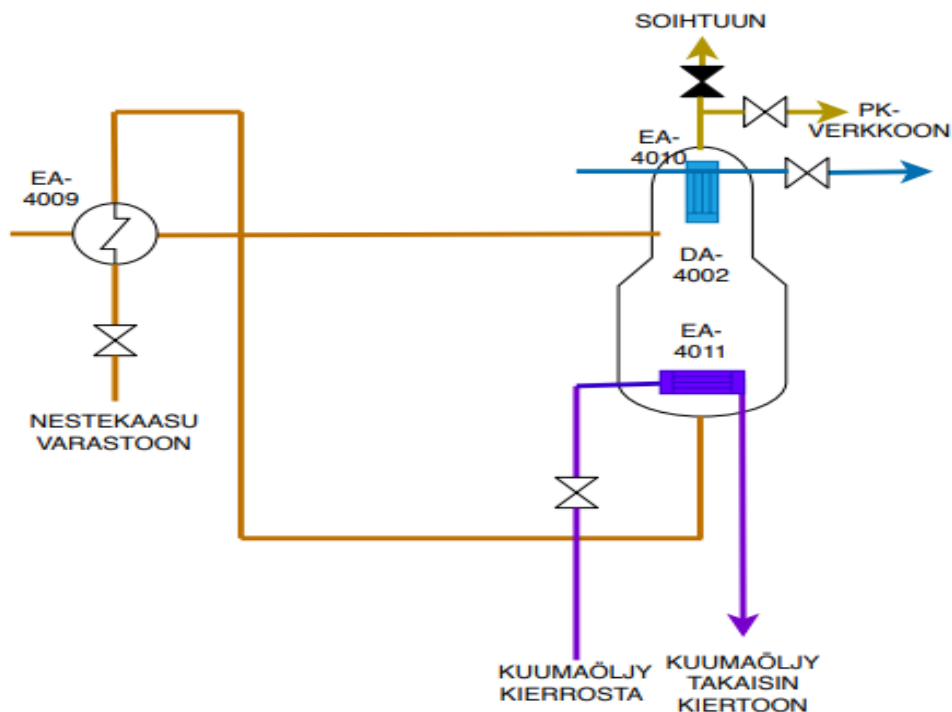
Kolonnin yläpäästä poistuvat ylimenokaasut lauhdutetaan ylimenolauhduttimilla EA-4007 A/B, jotka lauhduttavat osan kaasuista ylimenotisleeksi ylimenosäiliöön FA-4005. Ylimenosäiliöstä lauhtumattomat kaasut lähtevät imeytyslinjaa pitkin takaisin keskipaine-erottimelle. Ylimenosäiliön pohjasta lähtevä tisle palautetaan osittain takaisin butaaninpoistokolonnin huipunpalautuspumpulla GA-4004 ja osa lähtee pumpulla GA-4005 etaaninpoistokolonnin syöttöön. (Kuva 5.)

Kolonnin pohjaa lämmittää pohjankiehutin EA-4008, jossa tuubipuolella virtaava kuumaöljy luovuttaa lämpöenergiaa vaippapuolella virtaavalle reformaatille. Kolonnin pohjasta lähtevä reformaattituote käy vielä kuumentamassa syötön lämmönvaihtimilla EA-4005/A/B/C ja jäähtyy vielä lisää lämmönvaihtimella EA-4006, ennen kuin se menee varastoon. EA-4006:ssa tuubipuolella virtaava reformaatti luovuttaa lämpöenergiaa vaippapuolelle virtaavalle glykolivedelle. (Kuva 5). Reformaattiin lisätään vielä antistaattista lisäainetta, joka lisää reformaatin sähkönjohtokykyä ja näin vähentää staattisen sähkön aiheuttamaa räjähdysriskiä esimerkiksi lastauksen yhteydessä. (Neste Oyj 2018d.)

Kolonnin ylimenokaasut lauhdutetaan lämmönvaihtimilla, joiden jäähdytysvesivirtaa ohjaa lämpötilasäädin TC-4040. Ylimenosäiliön pinnansäätäjänä toimii LCA-4009, joka ohjaa virtaussäätimen FC-4027 huipunpalautuksen virtaussäätöä kolonnille. Kolonnin painetta säättää PCA-4037, ohjaamalla ylimenosäiliön kaasut keskipaine-erottimelle. Kolonnin ylimenotisleen määrää etaaninpoistokolonnin syöttöön säädetään TCA-4036:lla, joka ohjaa virtaussäädintä FC-4025. Tällä säädöllä varmistetaan myös butaaninpoistokolonnin pohjatuotteen laatu. Kolonnin pohjankiehutusta ohjataan säätämällä kuumaöljyn määrää pohjankiehuttimeen EA-4008, sarjasäätönä pohjankiehutuksen lämpötilan TC-4037 ohjaamana. Kolonnin pohjan pintaa säättää LCA-4008 ohjaamalla reformaattivirtausta varastoon virtaussäätimen FC-4023 sarjasäätönä. Virtaussäätimien vaikuttaa myös varastoon menevän tuotteen lämpötila, jota mittaa TI-4032. (Neste Oyj 2018f.)

3.3 Etaaninpoistokolonni DA-4002

Etaaninpoistokolonnin tehtävä on erottaa nestekaasusta kevyet osat, kuten etaani, metaani ja vety. (UOP 2014, 9). Käytännössä siis erottaa uuneille menevä kevyempi polttoaika varastoon menevästä raskaammasta nestekaasusta. Etaaninpoistokolonnin paine on tyypillisesti noin 28 bar (g). Kolonnin pohjankiehuttimena toimii kuumaöljykiehuutin EA-4011. Kolonnin ylimenokaasut jäädyttää ylimenolauhduutin EA-4010. Kolonnin pohjalinjasta lähtevä nestekaasu käy esilämmittämässä etaaninpoistokolonnein tulevan syötön lämmönvaihtimella EA-4009, ennen kuin se menee varastoalueelle pallosäiliöön. Ylimenokaasut menevät ylimenolinjaa pitkin suoraan polttoaasuverkkoon. (Kuva 6).

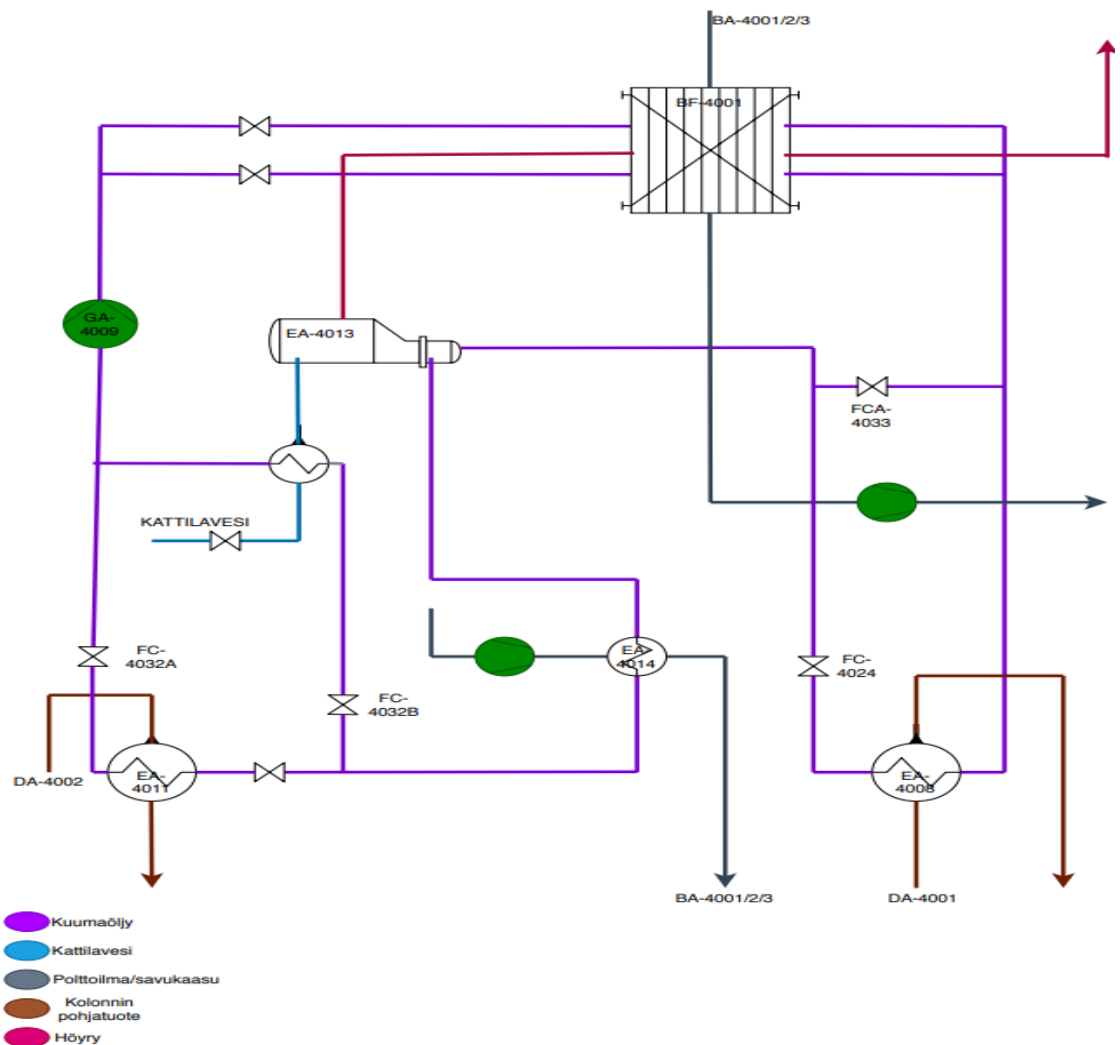


Kuva 6. Etaaninpoistokolonni (Neste Oyj, PI-kaavio).

Etaaninpoistokolonnin painetta säädetään ylimenokaasuvirran määrällä polttoaasuverkkoon. Kolonnin pohjankiehutusta ohjataan säätämällä kuumaöljyn määrää pohjankiehuttimeen EA-4011. (Neste Oyj 2018f.)

3.4 Reformointiyksikön kuumaöljykierto

Reformointiyksikössä on suljettu kuumaöljykierto. Kierto alkaa pumpulta GA-4009, joka annostelee kuumaöljyn kahteen haaraan ja kuumentimeen BF-4001. Kuumentimessa kuumaöljy lämmitetään reformoinnin uunien BA-4001/2/3 savukaasuilla. Siitä kuumaöljy menee butaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimen EA-4008 kautta höyrykehittimeen EA-4013. Höyrykehittimeen ajetaan esilämmitettyä kattilavettä, jonka kuumaöljy höyrystää. Höyry tulistetaan vielä kuumaöljykuumentimessa BF-4001. (Kuva 7.)



Kuva 7. Reformointiyksikön kuumaöljykierto yksinkertaistettuna (Neste Oyj, PI-kaavio).

Butaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimeen tulevaa kuumaöljyvirtausta säädetään venttiilillä FC–4024. Kun venttiiliä suljetaan automaatti avaa pohjankiehuttimen ohituslinjan venttiiliä FCA–4033 suoraan höyrykehittimelle. Höyrykehittimestä kuumaöljy menee reformoinnin uunien polttoilman esilämmittimeen EA–4014 ja siitä etaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimeen EA–4011. Etaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimeen tulevaa kuumaöljyvirtausta säädetään venttiilillä FC–4032A. Kun venttiiliä suljetaan, automaatti avaa pohjankiehuttimen ohituslinjan venttiiliä FC–4032B suoraan höyrykehittimen kattilaveden esilämmittimelle. (Neste Oyj 2018f).

4 BUTAANINPOISTOKOLONNIN PAINEENLASKU

4.1 Stabilointiosan esteet ja rajoitteet paineenlaskulle

Butaaninpoistokolonnin ylimenolauhduttimien EA-4007 A/B kapasiteetti tulee olla riittävä, jotta osa ylimenokaasusta saadaan lauhdutettua tisleeksi, kun kolonnin painetta ollaan alennettu. Ylimenolauhduttimen teho laskee paineenalennuksen seurauksena, sillä ylimenokaasut ovat nykyiseen konfiguraatioon verrattuna viileämpiä.

Butaaninpoistokolonnin paine on tarkoitus alentaa noin 10 bar (g) tasolle. Tarkastelun apuna käytetään insinööritoimisto Rejlersin tekemää simulointia. Rejlers simuloi butaaninpoistokolonnin paineenlaskun ja tarkasteli miten kolonni tislää alennetulla painetasolla ja mitkä tekijät rajoittavat kolonnin paineenlaskua. Reformaatin eli kolonnin pohjatuotteen saanto tai laatu ei saa häiriintyä paineenlaskun seurauksena. Simuloinnilla tutkitaan myös miten paineenlasku vaikuttaa kolonnin välipohjiin ja aiheuttaako alennettu paine ongelmia kolonnissa. (Aho 2019.)

Butaanin- ja etaaninpoistokolonniin pohjankiehutuksen energiantarpeen vähentyessä energiaa ohjataan jatkossa enemmän korkeapaineisen höyryn tekemiseen. Höyrykehittimen EA-4013 kapasiteetin tulee riittää, kun höyryä tehdään jatkossa enemmän. (Kuva 7.)

Butaaninpoistokolonnin ylimenotisle voidaan ohjata itä-höyrytimen tai etaaninpoistokolonnin sijaan myös kokonaisuudessaan takaisin kolonnin huipunpalautukseen pumpulla GA-4004. Jos ylimenotislettä halutaan ottaa ulos myös jatkossa, se voidaan höyrystää suoraan polttokaasuverkkoon. Ylimenotisleen höyrystämiseen on kaksi vaihtoehtoa. Ensimmäinen vaihtoehto on ohittaa etaaninpoistokolonni kokonaan ja ohjata syöttö itä-höyrytimelle EA-2102, joka höyrystäisi ylimenotisleen polttokaasuverkkoon. Itä-höyrytimen kapasiteettia tarkastellaan koeajolla. Jos itä-höyrytimen kapasiteetti ei riitä höyrystämään kaikkea, vaihtoehtona on etaaninpoistokolonnin modifioiminen nestekaasuhöyrytimeksi. Tässä tapauksessa syöttö ohjataan normaalisti etaaninpoistokolonniin, joka höyrystää koko syötön ylimenolinjan kautta polttokaasuverkkoon. Tämä vaihtoehto vaatii etaaninpoistokolonnin paineenlaskun alle 10 bar (g) tasolle, jotta syöttö butaaninpoistokolonnista tulee omalla paineella ja pumppu GA-4005 saadaan pois prosessista. Etaaninpoistokolonnin muuttaminen nestekaasuhöyrytimeksi ei ole yksinkertainen toi-

menpide ja vaatii erillisen muutostarkastelun. Tässä opinnäytetyössä keskitytään vaihtoehtoon, jossa ylimenotisle ohjataan itä-höyrystimeen. Rejlers tarkastelee kahta muuta vaihtoehtoa tarkemmin.

Reformaatti menee varastoon butaaninpoistokolonnin pohjasta kolonnin paineella. Kun painetta aletaan laskemaan, reformaatin meno varastoon voi häiriintyä. Simulointien yhteydessä tehdään alustavat arviot siitä, mikä butaaninpoistokolonnin painetason tulee vähintään olla, että reformaatin meno varastoon ei häiriinny.

4.2 Polttokaasuverkon esteet ja rajoitteet paineenlaskulle

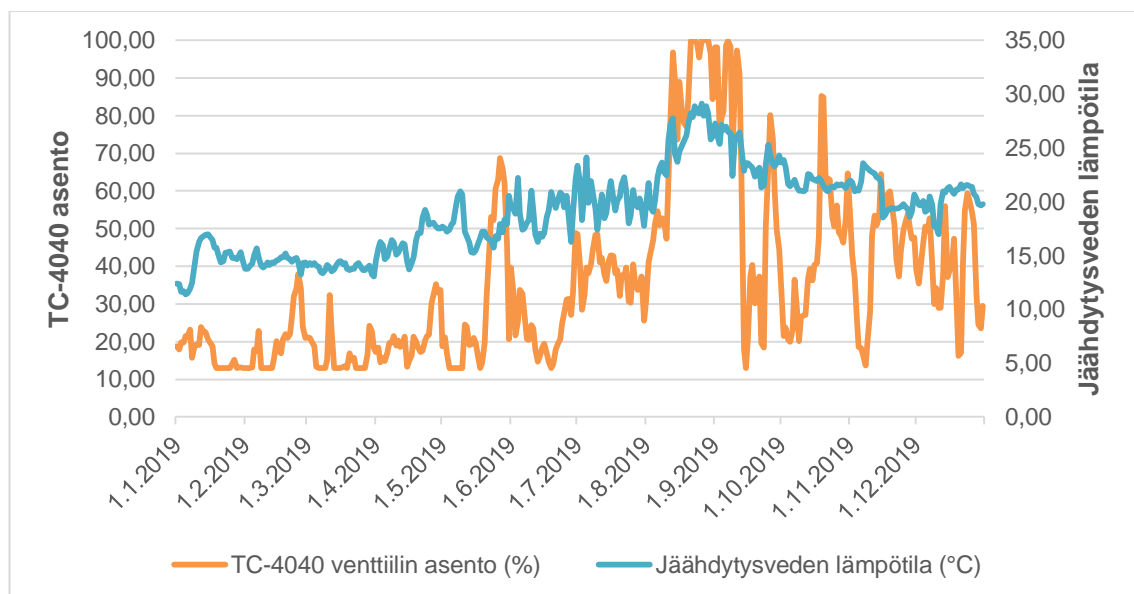
Itä-höyrystimellä höyrystettävä polttokaasu menee tyypillisesti monien eri yksiköiden uuneille poltettavaksi. Polttokaasu höyrystetään verkkoon, mutta siihen voi jäädä nestefaa-sissa olevia komponentteja. Nestemäinen syöttö uunien polttimoihin aiheuttaa vakavan häiriön, sillä polttimot ovat suunniteltu kaasumaiselle syötölle. (Neste Oyj 2018c). Nestemäiset komponentit erotetaan polttokaasusta pisaranerottimilla. Jalostamon uuneilla on usein omat pisaranerottimensa, joilla varmistetaan se, että uunille tulevaan polttokaasuun ei ole jäänyt nestemäisiä komponentteja. Jokaisella uunilla ei kuitenkaan ole omaa pisaranerotinta ja yhdestä pisaranerotimesta polttokaasut voivat lähteä monen eri yksikön uunille. Itä-höyrystimellä höyrystettävä polttokaasu ei saa siis päätyä jalostamon uuneille ilman pisaranerotinta.

Butaaninpoistokolonnin ylimenokaasut ja -tisle sisältävät orgaanisia klorideita. Kloridin reagoidessa ammoniakkin kanssa muodostuu ammoniumkloridia, joka aiheuttaa korroosiota polttokaasuverkossa oleviin putkiin ja laitteeseen. Polttokaasuverkossa lämpötilat ovat niin alhaisia, että ammoniumkloridisuolaa pääsee muodostumaan putkistojen ja laitteiden pinnoille. Se tukkii polttokaasun pisaranerotimia sekä uunien polttimoita. Näytteillä saadaan varmistettua ylimenokaasujen kloridipitoisuus. Pitoisuuden ollessa liian korkea, ylimenokaasuja ei voida ajaa suoraan polttokaasuverkkoon, vaan kloridit on ensin suodatettava pois. (Nace International 2019.)

4.3 Stabilointiosan tutkimus- ja simulointitulokset

Butaaninpoistokolonnin ylimenolauhduttimien EA-4007 A/B tehoon vaikuttavat olennaisesti ylimenokaasun sekä jäähdytysveden massavirrat ja varsinkin lämpötilat. Ylimenolauhduttimien suunnitellut maksimikapasiteetit ovat tiedossa sekä jäähdytysvesipuolelta että ylimenokaasupuolelta. (Rintekno Oy 1985). Jäähdytysveden tai ylimenokaasujen massavirtoja ylimenolauhduttimiin ei mitata. Butaaninpoistokolonnista tulevien ylimenokaasujen määrä voidaan kuitenkin laskea. Ylimenolauhduttimiin menee sisään saman verran kaasuja, kuin kolonnin ylimenosäiliöstä lähtee tislettä ja kaasuja ulos, sillä ylimenosäiliön pinta pyritään pitämään vakiona. Kun tarkastellaan butaaninpoistokolonnista viime vuonna tulleita kaasumääriä ja verrataan niitä suunnitteluarvoihin, voidaan todeta kapasiteetin riittävän kaasupuolella, vaikka kaasujen määrä hieman lisääntyisikin butaaninpoistokolonnin paineenlaskun aikana.

Ylimenolauhduttimien jäähdytysvesiventtiilin TC-4040 asentoa tarkastelemalla nähdään, kuinka paljon vedenlisäyskapasiteettia on käytettävissä. Kuvaajassa 1 on esitetty vesiventtiilin asento sekä jäähdytysveden lämpötila kuukausikeskiarvoina vuonna 2019. Pääsääntöisesti venttiili on auki kesällä enemmän, kuin talvella. Tämä johtuu jäähdytysveden korkeammasta lämpötilasta kesäkuukausina. Elokuun ja lokakuun välisenä aikana venttiili on ollut täysin auki. Vedenlisäyskapasiteettia ei siis ole kesäkuukausina välttämättä saatavilla ja se voi muodostua rajoitteeksi alemalla painetasolla.



Kuvaaja 1. Ylimenolauhduttimien vesiventtiilin asento ja jäähdytysveden lämpötila vuonna 2019.

Butaaninpoistokolonnin paineenlaskua rajoittaa jäähdytysveden sisääntulolämpötila ylimenolauhduttimiin. Paineenlaskun seurauksena butaaninpoistokolonnissa olevien seoksien kiehumis- ja lauhtumislämpötilat laskevat. Reformaatin, ylimenokaasun ja –tisleen koostumukset pyritään pitämään samana operoimalla kolonnin pohjankiehutuksen määrää. Jotta koostumukset saadaan pidettyä samana, on kolonnin lämpötilaprofiiliin muututtava. Ylimenokaasu on viileämpää, kuin nykyisellä konfiguraatiolla ja ylimenolauhduttimien teho laskee, koska lämpötilaero virtausten välillä pienenee. Jäähdytysvesikierron lämpötila vaihtelee vuodenajan mukaan, kuten nähdään kuvaajasta 1. Jäähdytysveden lämpötilaan ei voida vaikuttaa. Vaikka jäähdytysvettä saataisiin ohjattua lauhduttimeen enemmän, sen lämpötila rajoittaa silti lauhduttimen toimintaa. Butaaninpoistokolonnin painetta ei simulointien perusteella saada laskettua alle 13 bar (g) tasolle, kun lauhduttimien halutaan lauhduttavan osan kaasuista ylimenotisleeksi. (Rejlers 2019). Laskuissa jäähdytysveden lämpötila on ollut 30 °C. Kuvaajasta 1 nähdään jäähdytysveden lämpötilan olleen vuonna 2019 korkeimmillaan noin 28 °C. Todennäköistä siis on, että butaaninpoistokolonnin paineenlaskun koeajon aikana tammikuussa päästään alle 13 bar (g) painetasolle.

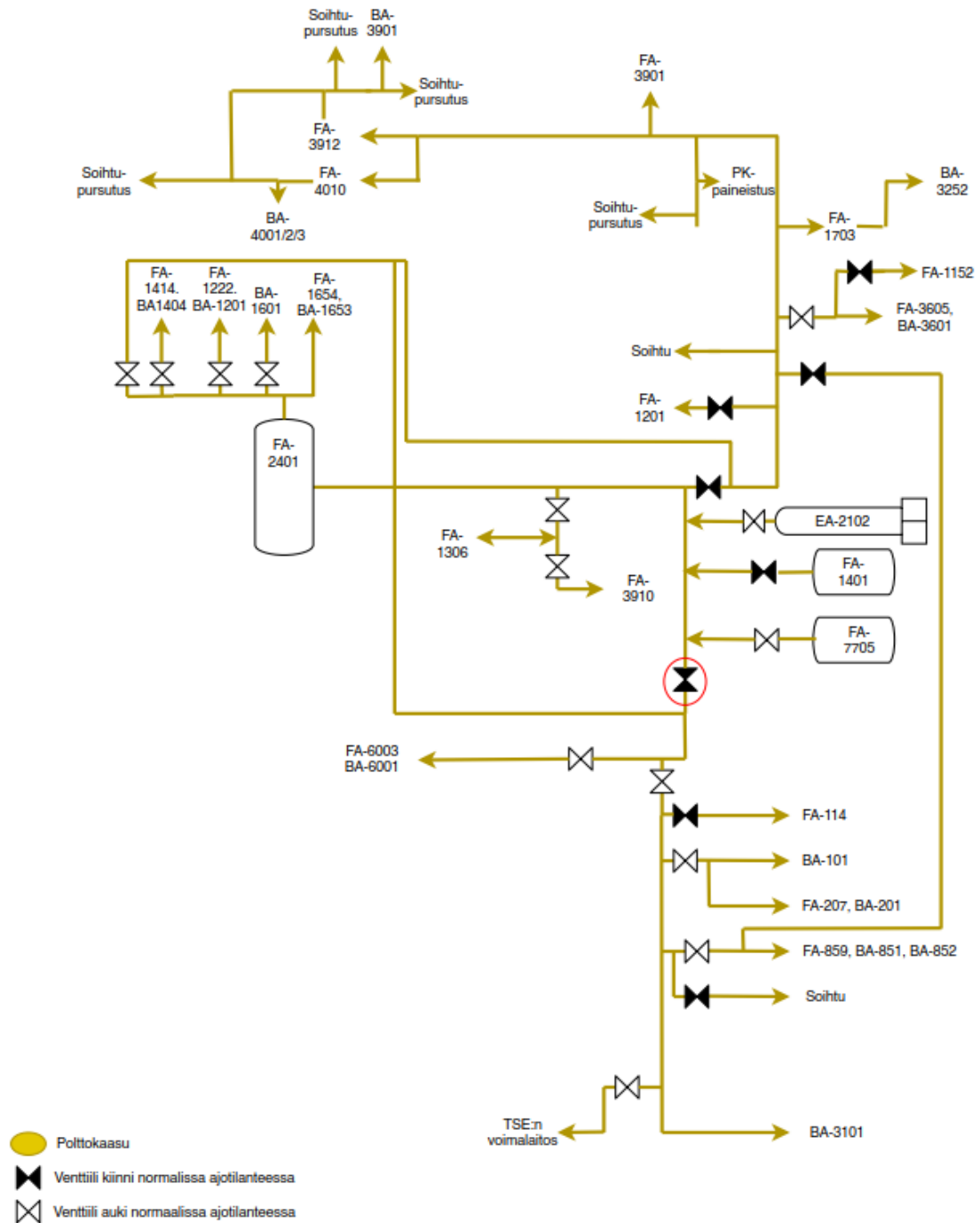
Butaaninpoistokolonnin painetta voidaan laskea, sillä ylimenokaasut ajetaan jatkossa suoraan polttokaasuverkkoon, missä vastapaine on pienempi. Paineenlaskua rajoittaa kolonnin välipohjien hydraulikka. Butaaninpoistokolonnin välipohjat ovat mitoitettu suuremmalle syötölle, kuin mitä syöttö nykyisellä konfiguraatiolla tyypillisesti on. Butaaninpoistokolonnin nykyisen konfiguraation syöttötasoja verrattaessa suunniteltuihin arvoihin, nähdään yksikön syötön olevan lähellä alarajaa, jotta butaaninpoistokolonni toimisi suunnitellulla tavalla. (Neste Oyj 1985). Varsinkin kolonnin alaosan välipohjien kaasukuorma on alhainen jo nykyisellä konfiguraatiolla. Alhainen kaasukuorma vaikeuttaa aineensiirtoa ja laskee välipohjien hyötysuhdetta. Kun butaaninpoistokolonnin painetta lasketaan, alaosan välipohjien kaasukuorma vähenee entisestään. Välipohjien hyötysuhteen laskiessa kolonnin erotuskyky heikkenee ja pohjankiehutuksen tarve kasvaa, eli energian kulutus kasvaa. Paineenlaskulla tavoiteltava energiansäästö siis pienenee, mitä enemmän välipohjien hyötysuhde laskee. Reformointiyksikön syöttötasojen nostaminen parantaisi tilannetta. Paineenlaskulla tavoiteltava energiasäästö voi olla myös arvioitua pienempi, koska varastoon lähtevän reformaatin lämpötila laskee ja luovuttaa vähemmän lämpöenergiaa kolonnin syötölle syöttöpoistolämmönvaihtimissa EA-4005A/B/C. (Kuva 5). Pohjankiehutusta tarvitaan siis enemmän, kun kolonniin tuleva syöttö on viileämpää. (Rejlers 2019.)

Toinen paineenlaskua rajoittava tekijä on reformaatin siirto butaaninpoistokolonnin paineella varastosäiliöön. Reformaatti lähtee kolonnin pohjalinjasta tupavuoren varastosäiliöihin. Siirtolinja on noin 2,2 kilometriä pitkä. Linjassa painehäviöitä aiheuttaa pääasiassa korkeusero varastosäiliöille, joka on noin 40 metriä sekä pohjalinjan säätöventtiili FC-4023. Alustavan arvion mukaan nykyinen 2 tuuman säätöventtiili ja korkeusero rajoittaisivat paineenlaskun 10,5 bar (g) tasolle. (Rejlers 2019). Rajoite voidaan käytännössä todeta koeajon aikana.

Butaaninpoisto- ja etaaninpoistokolonnien pohjankiehutustarpeen vähentymisen johdosta höyrykehittimellä EA-4013 (kuva 7) tullaan tekemään enemmän korkeapaineista höyryä. Korkeapaineista höyryä tehdään lisää, sillä energiaa ohjataan pohjankiehutuksen sijaan enemmän höyrykehittimeen. Höyrykehittimen tubipuolella virtaa kuumaöljy, joka höyrystää vaippapuolella virtaavan kattilaveden. EA-4013 laitetoimittajan dokumenteista nähdään suunniteltu maksimihöyrystämiskapasiteetti ja kiertävän kuumaöljyn maksimimäärä kehittimeen. (Rintekno Oy 1984). Kun viime vuoden arvoja verrataan suunniteltuihin maksimiarvoihin, nähdään että kapasiteettia on vielä paljon suuremman höyrymäärän tekemiseen. Voidaan olettaa, että höyrykehittimen kapasiteetti tulee riittämään uudella konfiguraatiolla.

4.4 Polttokaasuverkon tutkimus- ja simulointitulokset

Tässä osiossa tarkastellaan, mihin kaikkialle polttokaasu voi päätyä itä-höyrystimen jälkeen ja onko sen mahdollista päätyä uuneille ilman pisanerotinta. Kuvasta 8 nähdään mihin itä-höyrystimen höyrystämä polttokaasu päätyy. Kuvassa ei ole otettu huomioon tulevia linjoja, vaan siinä on esitetty ainoastaan lähtevät linjat tilanteen yksinkertaistamiseksi.



Kuva 8. Polttokaasuverkko yksinkertaistettuna (Neste Oyj, PI-kaavio).

Itä-höyrystimeltä polttokaasu menee linjaan, mihin tulee polttokaasua myös KTO2-yksikön polttokaasun tasaussäiliöstä FA-7705, sekä LIRP-yksikön korkeapaine-erottimesta. Tyypillisesti LIRP-yksiköstä ei tule polttokaasua linjaan. Linja johtaa polttokaasun pisaranerottimelle FA-2401, josta ne haarautuvat kuumaöljyuunin BA-1653 pisaranerotti-

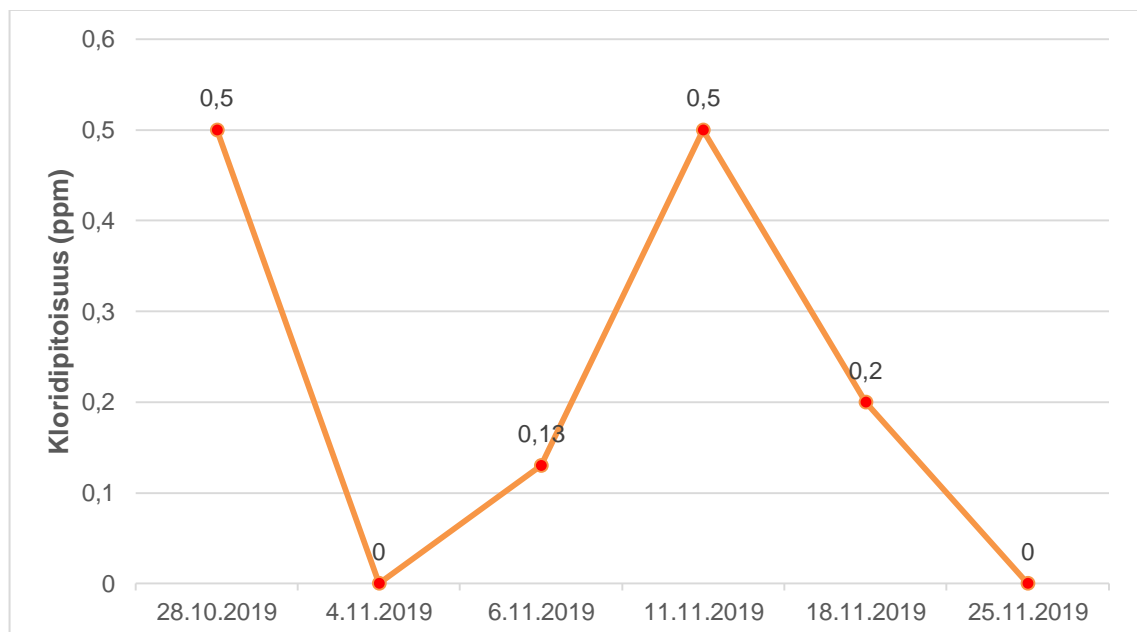
melle FA–1654 ja itse uunille, BERP-yksikön uunille BA–1601, RT2-yksikön uunin pisaranerottimelle FA–1222 ja uunille BA–1201 sekä LIRP-yksikön uunin pisaranerottimelle FA–1414 ja uunille BA–1404. Viimeisestä haarasta polttokaasu lähtee moniin eri yksiköihin. Lähtevä linja haarautuu jalostamon itä- ja eteläpuolen pisaranerottimille sekä uuneille. (Kuva 8.)

Eteläpuolelle lähtevä haara liittyy samaan linjaan kiinni olevan venttiilin jälkeen, mihin itä-höyrystimen polttokaasut tulevat. Kiinni olevalla venttiilillä varmistetaan, että polttokaasut menevät FA–2401:sen kautta, koska vanhalla puolella on uuneja, joissa ei ole omaa polttokaasun pisaranerotinta. Linja menee BIY-yksikön uunin pisaranerottimelle FA–6003 sekä uunille BA–6001. Linjasta lähtee toinen haara, joka jakautuu moneen eri yksikköön. Haaran ensimmäinen linja menee RT1-yksikön kolonnin ylimenosäiliöön FA–114. Venttiili on tyypillisesti kiinni ja polttokaasua ajetaan sinne, jos ylimenosäiliön paine alkaa laskemaan. Toinen linja menee RT1-yksikön uunille BA–101 ja samasta linjasta lähtee myös haara TT-yksikön uunin pisaranerottimelle FA–207 sekä uunille BA–201. Kolmas linja menee bitumilaitoksen uunien pisaranerottimelle FA–859 ja uuneille BA–851 ja BA–852. Kolmannesta linjasta lähtee myös haara soihtuun. Neljännestä linjasta polttokaasut menevät TSE:n voimalaitokselle poltettavaksi. Linja jatkuu AROSAT-yksikön uunille BA–3101. (Kuva 8.)

FA–2401:sen jälkeen itäpuolelle menevästä haarasta lähtee linja RT2-yksikön kolonnin ylimenosäiliölle FA–1201. Venttiili on tyypillisesti kiinni ja sitä avataan, jos ylimenosäiliöön tarvitaan lisää painetta. Linjasta lähtee haara vanhalle puolelle, joka liittyy bitumilaitokselle menevään linjaan. Venttiili on tyypillisesti kiinni, mutta sitä käytetään esimerkiksi huoltoseisokin jälkeen, kun yksiköitä käynnistetään. Soihtuun menevää linjaa käytetään, jos polttokaasuverkon paine nousee yli ylärajan. Seuraava haara menee LK-yksikön uunin polttokaasun pisaranerottimelle FA–3605 ja uunille BA–3601. Samasta haarasta lähtee linja HVY-yksikön kaasunpoistosäiliöön FA–1152, jota käytetään jos kaasunpoistosäiliön painetta halutaan nostaa. Tämän jälkeen lähtevästä linjasta polttokaasu menee RTO-yksikön uunin polttokaasun pisaranerottimelle FA–1703 ja uunille BA–3252. Linjasta lähtee vielä haarat polttokaasun paineistukseen, soihtu pursutukseen, KARP-yksikön syöttösäiliöön FA–3901 sekä uunin pisaranerottimelle FA–3912 ja uunille BA–3901, sekä REF-yksikön uunin pisaranerottimelle FA–4010 ja uuneille BA–4001/2/3. (Kuva 8.)

Itä-höyrystimen polttokaasu ei voi päätyä uuneille ilman pisaranerotinta, jos punaisella ympyröity venttiili kuvassa 8 pidetään suljettuna. Jos venttiili avattaisiin itä-höyrystimen ja KTO2-yksikön polttokaasun tasaussäiliön polttokaasut pääsisivät RT1-yksikön uunille BA–101 ja AROSAT-yksikön uunille BA–3101 ilman pisaranerotinta. Nämä uunit ovat BERP-yksikön uunin lisäksi jalostamon ainoat, joissa ei ole omaa polttokaasun pisaranerotinta. Venttiili pitää lukita kiinni, ettei vaaratilanteita pääse syntymään.

Reformointiyksikön prosessista otettiin näytteitä, jotta saatiin selville kuinka suuria kloridipitoisuuksia polttokaasuverkkoon menevissä kaasuissa on. Kloridit saatiin analysoidua kaasunäytteistä sekä nesteistä. Nestekaasusta klorideita ei saatu analysoidua, sillä sitä ei ole aikaisemmin tehty ja tarvittavaa laitteistoa ei ole. Näytteet otettiin butaaninpoistokolonin ylimenosäiliön ylimenokaasuista, butaaninpoistokolonin pohjatuotteesta sekä etaaninpoistokolonin ylimenokaasuista. Kaikista niistä analysoitiin vähintään neljä näytettä, jotta saatiin kattavampi otos virtojen kloridipitoisuuksista. Tarkoituksena oli tarkastella kloridien jakautumista butaaninpoistokolonin eri ulostulovirtojen välillä. Koska nestekaasusta ei saatu analysoidua klorideita, täysin kattavaa tulosta jakautumisesta ei saatu. Näytteet analysoitiin Naantalin jalostamon laboratoriossa. Butaaninpoistokolonin ylimenokaasujen näytetulokset on esitetty kuvaajassa 2. Ylimenokaasujen kloridipitoisuudet ovat uuden konfiguraation kannalta oleellisin asia. Reformoinnin tuotteen sekä etaaninpoistokolonin ylimenokaasujen näytetulokset on esitetty liitteessä 1.



Kuvaaja 2. Butaaninpoistokolonin ylimenokaasujen kloridipitoisuudet.

Kuvaajasta 2 nähdään, että butaaninpoistokolonnin ylimenokaasuista otettiin 6 näytettä. Näytteet pyrittiin ottamaan silloin, kun prosessissa ei esiintynyt mitään normaalista poikkeavaa. Koska ylimenokaasujen kloridipitoisuudet ovat vähäisiä, voidaan olettaa osan kloridista sitoutuvan ylimenotisleen nestefaasiin.

Yhdet kloridinäytteet analysoitiin myös KTO2-yksikön polttokaasusta sekä RVTO-yksikön polttokaasusta, jotka menevät suodattamattomina polttokaasuverkkoon. Näin pystyttiin vertailemaan, millaisia määriä polttokaasuverkkoon menee kloridia nykyiselläkin konfiguraatiolla. Näytteistä analysoitiin orgaaniset kloridit ja tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. KTO2- ja RVTO-yksiköistä tulevan polttokaasun kloridipitoisuudet.

Näytteenottopäivämäärä	Näytetunnus	Kloridimäärä (ppm)
25.11.2019	RTOPK3202	0,15
25.11.2019	KTO2PKK	1

Kuten taulukosta 1 nähdään, KTO2- ja RVTO- yksiköiden polttokaasuissa oleva kloridipitoisuus on vähäinen. Kaasuja tulee kuitenkin määrällisesti näistä yksiköistä paljon enemmän, kuin butaaninpoistokolonnista ylimenokaasuja. Polttokaasuverkkoon päätyvä kloridimäärä on siis näistä yksiköistä massamäärällisesti suurempi. Kun butaaninpoistokolonnin ylimenokaasut käännetään jatkossa suoraan verkkoon, se vähentää hieman muualta tulevan polttokaasun määrää. Muualta tulevan polttokaasun määrä vähenee, koska butaaninpoistokolonnin ylimenokaasujen mennessä suoraan polttokaasuverkkoon, varastosäiliöstä ei tarvitse höyrystää niin paljon polttokaasua. Vaikka butaaninpoistokolonnin ylimenokaasuja tulisi jatkossa enemmän ja muiden yksiköiden kaasuja vähemmän, kloridimäärä polttokaasuverkossa ei tulisi juurikaan kasvamaan, sillä kaasuja tulee massamäärällisesti suhteellisen vähän ja kloridipitoisuus on vähäinen. Mahdollista on, että ylimenokaasujen kloridipitoisuudet kasvavat alemmalla painetasolla, jos kaasujen koostumukset muuttuvat. Kloridipitoisuuksia seurataan koeajon aikana.

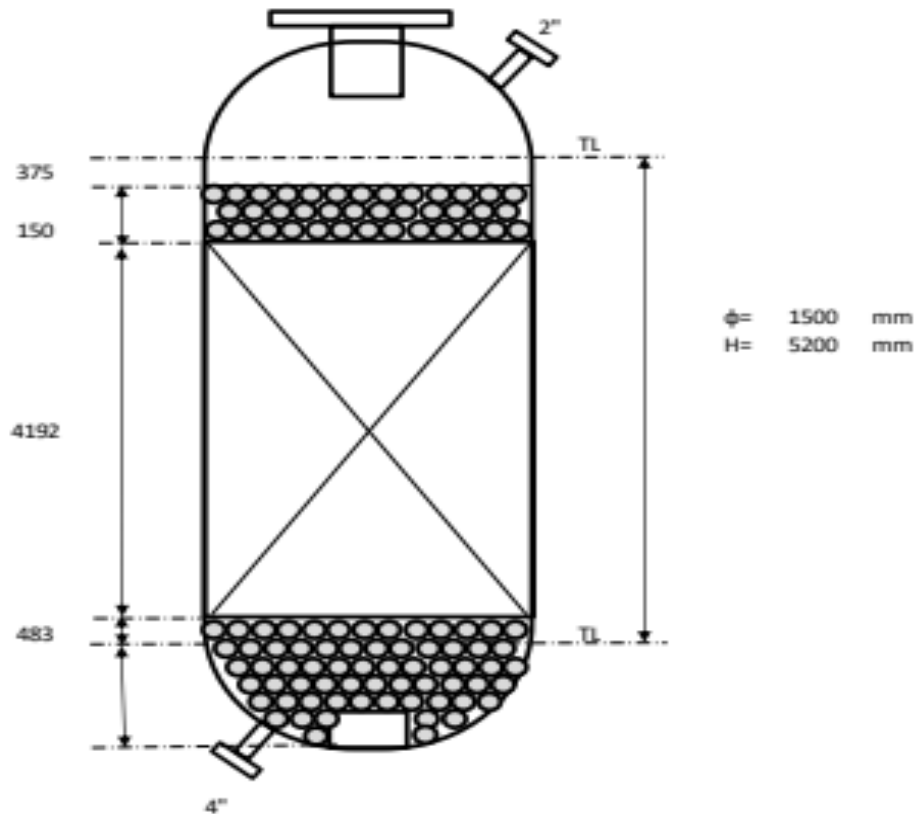
Osa kloridista on ylimenotisleessä, joka menee tällä hetkellä etaaninpoistokolonniin. Ylimenotisleen kloridipitoisuudesta ei voida olla varmoja. Reformointiyksikön teknologian lisenssorin UOP:n mukaan ylimenotisleen kloridipitoisuus voi olla yli 100 ppm ja ylimenokaasuissa oleva kloridi jäisi suurimmaksi osaksi lauhtuvaan tisleeseen. Rejlorsin si-

mulointimallilla tutkittiin kloridin käyttäytymistä prosessissa ja tulokseksi saatiin, että kloridi jakautuisi ylimenokaasujen ja ylimenotisleen välillä suhteessa 10:1. Tämän perusteella suurin osa kloridista pitäisi olla ylimenokaasussa ja näin ollen ylimenotisleessä ei pitäisi esiintyä suuria määriä klorideja. Nämä kaksi tietoa ovat ristiriidassa keskenään. (Rejlers 2019.)

Ylimenotisleessä olevat kloridit muodostavat ammoniumkloridisuolaa varsinkin pumpulle GA-4005 ja säätöventtiilille FC-4025 sekä etaaninpoistokolonnin. Etaaninpoistokolonnin saostuva suola puhdistetaan säännöllisesti. Ylimenotisle päättyy polttokaasuverkkoon etaaninpoistokolonnin pohjalinnan kautta suodattamattomana. Etaaninpoistokolonnin ylimenokaasun sisältämät kevyet komponentit menevät ylimenolinjasta suoraan polttokaasuverkkoon. Etaaninpoistokolonnin pohjalinjasta nestekaasu menee varastosäiliöön. Varastosäiliöstä nestekaasu menee KTO2- yksikön kautta polttokaasuksi käyttöön. Uudella konfiguraatiolla vaarana on itä-höyrystimeen menevän ylimenotisleen päätyminen polttokaasuverkkoon yhdestä paikasta, jolloin polttokaasuverkkoon voi tulla paikallisesti korkeita kloridipitoisuuksia. Paikallisesti korkea kloridipitoisuus voi aiheuttaa korroosiota sekä kiinteään ammoniumkloridisuolan muodostumista putkien ja laitteiden pinnoille. Kun ylimenotisle menee polttokaasuverkkoon yhdestä pisteestä eikä sekoitu varastosäiliössä olevan polttokaasun kanssa, sen suhteellinen kloridipitoisuus on korkea. Uudella konfiguraatiolla ylimenotisleä ei myöskään ajeta enää etaaninpoistokolonnin, johon saostui osa kloridista, joka muuten olisi päätynyt polttokaasuverkkoon.

Koska ylimenotisleen kloridipitoisuutta ei kyetty analyysillä todentamaan, ehdotetaan että prosessiin asennetaan kloridiadsorberi, joka poistaa prosessivirrasta kloridit. Reformointiyksikön vetyverkkoon menevässä linjassa on jo olemassa kloridiadsorberi. Adsorberi on hiiliteräksestä tehty säiliö, jonka sisällä on adsorbenttipeti. Syöttö virtaa pedin läpi, joka adsorboi itseensä kloridit. (UOP 2014, 14). Opinnäytetyössä tutkitussa konfiguraatiossa paras paikka kloridiadsorberille olisi butaaninpoistokolonnin syöttölinjassa, koska kloridit saadaan poistettua syöttövirrasta jo ennen butaaninpoistokolonnin ja näin ollen kloridit eivät pääsisi aiheuttamaan ongelmia stabilointi-osassa tai polttokaasuverkossa. Adsorberi olisi hyvä asentaa ennen butaaninpoistokolonnin syöttöpoistolämmönvaihtimia, koska silloin koko syöttö olisi vielä nesteen olomuodossa. Jos adsorberi asennettaisiin lämmönvaihtimien jälkeen, osa syötöstä olisi kaasufaasissa ja osa nestefaasissa, jolloin adsorberi ei toimisi tehokkaasti.

On huomioitava, että kloridiadsorberin asennus butaaninpoistokolonnin syöttölinjaan tulee kasvattamaan painehäviötä keskipaine-erottimen ja butaaninpoistokolonnin välillä. Porvoon jalostamon reformointiyksikössä on vastaavanlainen ratkaisu. Kuvassa 9 on esitetty arvio tarvittavan kloridiadsorberin mitoista, perustuen Porvoon vastaavaan laitteeseen. Arvio on skaalattu porvoossa olevasta kloridiadsorberista niin, että viipymäaika ja laitteen korkeuden/halkaisijan suhde on pidetty vakiona. (Rejlers 2019.)



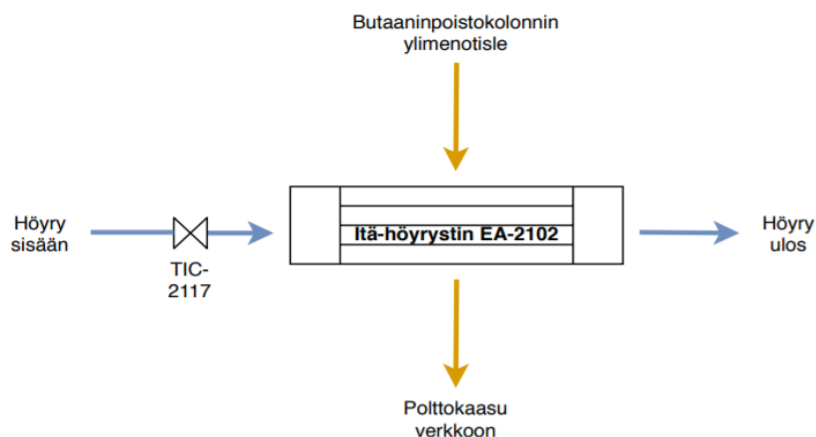
Kuva 9. Kloridiadsorberin luonnos butaaninpoistokolonnin syöttölinjaan (Rejlers 2019).

5 KOEAJO JALOSTAMOLLA

5.1 Polttokaasun itä-höyrystimen EA-2102 kapasiteetin koeajo

Koeajon tarkoituksena oli tutkia paljonko nestekaasua voidaan maksimissaan höyrystää itä-höyrystimellä polttokaasuverkkoon. Laitteen maksimikapasiteetti ei ole tiedossa. Itä-höyrystin on linjattu polttokaasun pisaranerottimelle FA-2401. Koeajon aikana itä-höyrystimen maksimikapasiteetti voidaan tunnistaa siitä, kun pisaranerottimelle alkaa tulla nestepintaa, jolloin tiedetään ettei höyrystin enää pysty höyrystämään kaikkea nestekaasusyöttöä. Tässä vaiheessa syöttöä itä-höyrystimelle vähennetään, niin ettei FA-2401:selle tule enää nestettä, jolloin maksimikapasiteetti on saavutettu.

Syöttö etaaninpoistokolonniin ja itä-höyrystimelle (kuva 10) tulee butaaninpoistokolonista ylimenotisleenä. Itä-höyrystin on höyrykierukoihin perustuva lämmönvaihdin, eli nestekaasun höyrystäminen tapahtuu kuumen höyryn luovuttaman lämpöenergian toimesta. Höyryn virtauksen kierukoihin säätää automaatti TIC-2117 höyrystimen lämpötilan mukaan. Jos höyrystimen lämpötila lähtee laskuun automaatti avaa höyrösyöttöä ja lämpötilan noustessa automaatti menee kiinni. (Neste Oyj, DNA-tietojärjestelmä.)

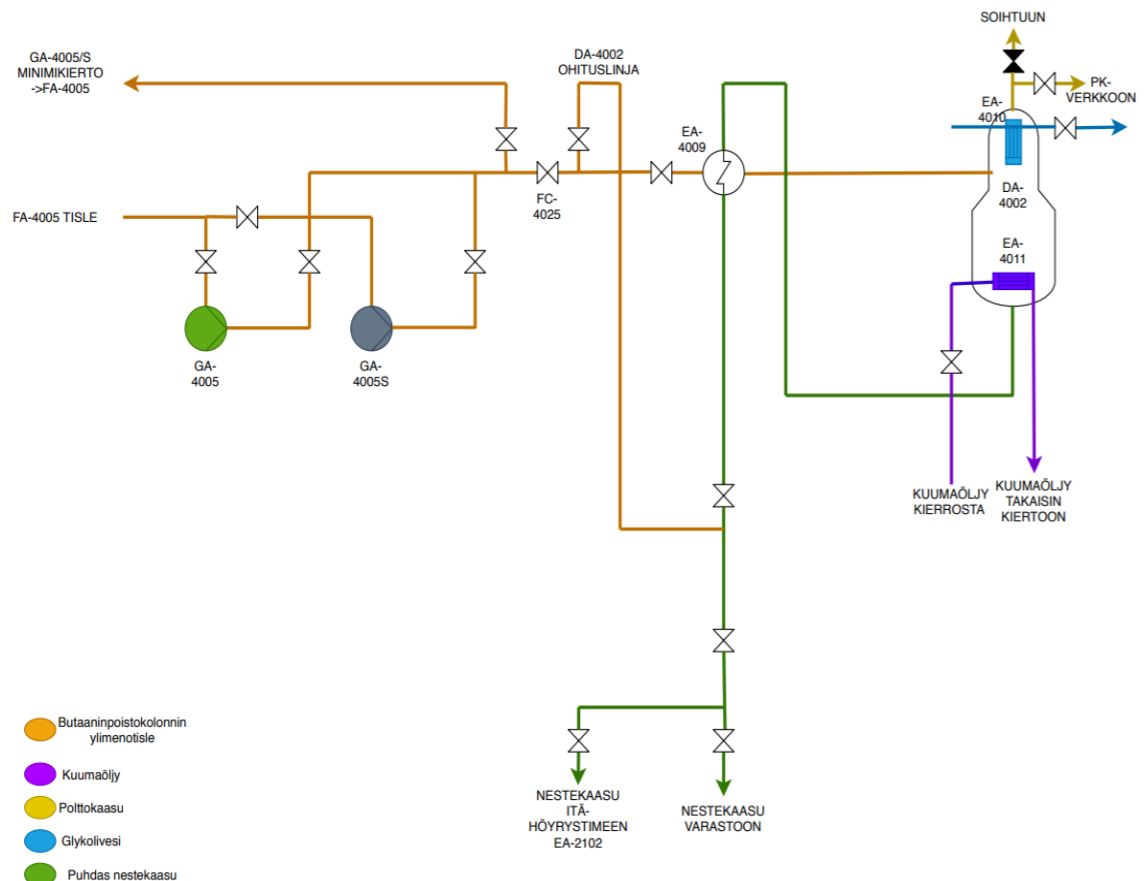


Kuva 10. Itä-höyrystimen periaatekuva.

Itä-höyrystimestä lähtevä polttokaasu voidaan linjata joko pisaranerottimelle FA-2401 tai suoraan jalostamon eteläpuolen uuneille. (Kuva 8). Käytännössä linjaus on aina niin, että polttokaasut menevät FA-2401:sen kautta. Ennen koeajon alkamista on silti hyvä varmistaa, että linjaus on pisaranerottimen kautta. Jos linjaus ei ole FA-2401:sen kautta,

se tapahtuu avaamalla käsiventtiili FA-2401:selle ja laittamalla kuvassa 8 olevaa punaisella ympyröity käsiventtiili kiinni.

Koeajo aloitetaan kääntämällä etaaninpoistokolonnin pohjatuote itä-höyrystimelle, avaamalla käsiventtiili höyrystimeen ja sulkemalla varastoon menevä käsiventtiili. (Kuva 11).



Kuva 11. Etääninpoistokolonni ja ohituslinja itä-höyrystimeen (Neste Oyj, PI-kaavio).

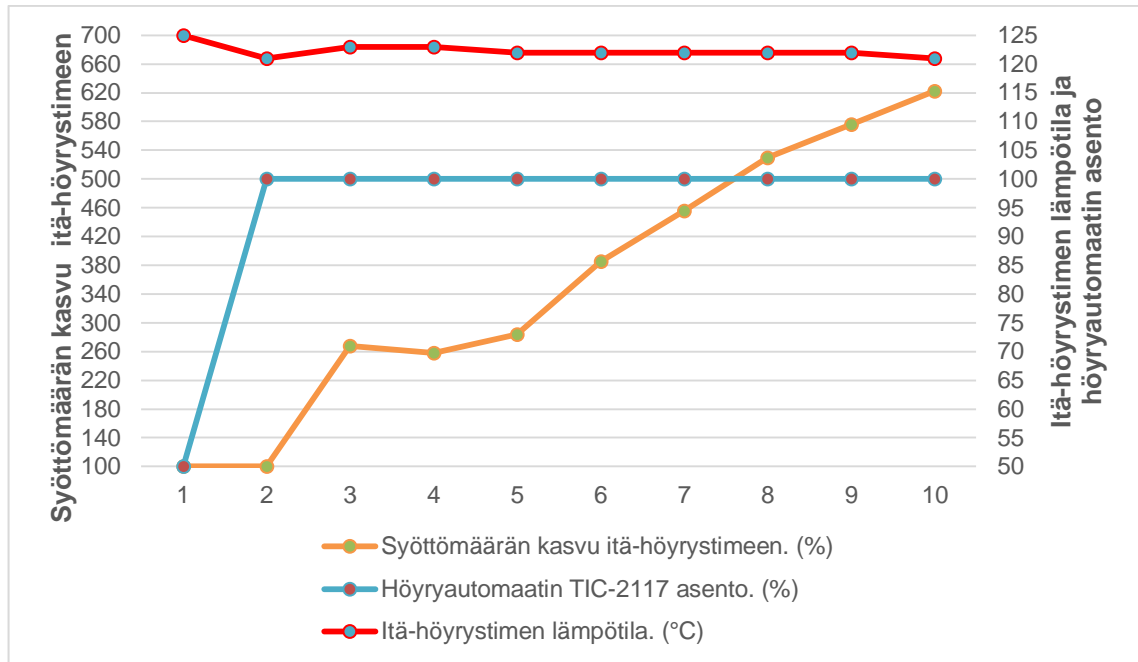
Pohjatuote käännetään ensimmäiseksi höyrystimeen, koska varastosäiliöön ei saa päätyä propaania kevyempiä komponentteja niiden varastoinnin haasteellisuuden vuoksi. Seuraavaksi ohitetaan etääninpoistokolonni. Kuten kuvasta 11 nähdään, ohitus tapahtuu linjaa pitkin ennen kolonnin syötön esilämmitintä EA-4009, avaamalla ohituslinjan käsiventtiili ja sulkemalla etääninpoistokolonnin suuntaan menevä käsiventtiili.

Ohituslinja ja etääninpoistokolonniin menevä käsiventtiili ovat syöttöautomaatin FC-4025 jälkeen, joten syöttöä itä-höyrystimelle pystytään säätämään automaatin avulla. (Kuva 11). Kun etääninpoistokolonni on ohitettu, sen ylimenolinjan ja pohjalinjan automaattit sulkeutuvat itsestään, ylläpitääkseen paineen kolonnissa. Itä-höyrystimellä paine

on 3,7 bar (g), joten syöttö menee sinne omalla paineellaan. Syöttöpumppu GA-4005 voidaan seuraavaksi pysäyttää. Kun syöttöpumppu pysäytetään, pumpun minimikiertovirtaus loppuu. Ilman syöttöpumpun minimikiertoa butaaninpoistokolonnin ylimenotisle menee huipunpalautuksen lisäksi pelkästään itä-höyrystimen syöttöön. Syöttömäärä nousee huomattavasti heti, kun syöttöpumpun pysäyttää. Koska etaaninpoistokolonniin ei tule enää syöttöä, kuumaöljyvirtaus pohjankiehuttimeen minimoidaan. Virtausta ei saa sulkea kokonaan, ettei kuumaöljy kiinteydy linjaan ja tuki sitä. Maksimikapasiteettia lähdetään hakemaan nostamalla syöttömäärää itä-höyrystimelle vähän kerrallaan. Syötön nostaminen tapahtuu avaamalla syöttöautomaattia FC-4025 ja tarvittaessa lisäämällä butaaninpoistokolonnin pohjankiehutusta.

Kun maksimikapasiteetti on todettu, tilanne normalisoidaan vähentämällä butaaninpoistokolonnin pohjankiehutusta ja asettamalla syöttöautomaatin läpivirtaus samaan arvoon, mikä se oli koeajon alussa. Kun syöttö on normalisoitu, voidaan avata etaaninpoistokolonniin menevä käsiventtiili ja sulkea ohituslinjan käsiventtiili. Syöttöpumppu GA-4005 laitetaan takaisin päälle, kun etaaninpoistokolonne on otettu takaisin linjaan. Etaaninpoistokolonnin ylimenolinjan ja pohjatuotteen automaattit ovat vielä kiinni, mutta ne avautuvat, kun paine kolonnissa on vaadittavalla tasolla. Kun ollaan varmoja, että pohjatuotteen laatu on hyvä, eli siinä ei ole enää seassa kevyitä komponentteja, se voidaan kääntää varastolinjaan.

Polttokaasun itä-höyrystimen EA-2102 koeajo toteutettiin 19.11.2019. Koeajon aluksi suunnitelma käytiin läpi operaattoreiden kanssa. Ennen koeajon alkua kenttäoperaattorit kävivät varmistamassa, että itä-höyrystin oli linjattu polttokaasun pisananerottimeen FA-2401, suunnitelman mukaisesti. Kuvaajassa 3 koeajo on jaettu kymmeneen eri vaiheeseen. Ensimmäinen vaihe on koeajon alkutilanne, ennen syötön kääntämistä itä-höyrystimelle. Itä-höyrystimen lämpötila oli koeajon alkutilanteessa 125 °C ja höyryventtiili 50 % auki. Syöttömäärän kasvu itä-höyrystimeen on kuvattu %-muutoksena koeajon alkutilanteesta.



Kuvaaja 3. Syöttömäärän kasvu itä-höyrystimelle ja sen vaikutus höyrystimen lämpötilaan ja höyryventtiilin asentoon.

Vaihe 2. Koeajo aloitettiin kääntämällä etaaninpoistokolonnin pohjatuote itä-höyrystimeen. Tämän johdosta itä-höyrystimen lämpötila laski 121 °C:seen ja höyryautomaatti TIC-2117 avautui 100 % auki. Kun höyryn virtaus kierukoihin kasvoi, höyrystimen lämpötila nousi 123 °C:seen. Tässä vaiheessa syöttöautomaattia ei vielä opeoitu.

Vaihe 3. Etaaninpoistokolonni ohitettiin ja syöttöpumppu GA-4005 sammutettiin. Pumpun GA-4005 minimikierto loppui, joten FA-4005 tisle meni nyt kokonaisuudessaan butaaninpoistokolonnin huipunpalautukseen ja itä-höyrystimeen. Tämän takia syöttö itä-höyrystimelle lähti jyrkkään nousuun.

Vaihe 4. Vauhdilla nousevan syötön takia syöttöautomaattia FC-4025 laitettiin kiinni 2 %:iin. Vaikka syöttöautomaattia suljettiin 3 %, syöttömäärä itä-höyrystimelle väheni ai-noastaan 10 %.

Vaihe 5. Syötön tasaannuttua nostettiin butaaninpoistokolonnin pohjankiehtusta 32 %:sta 33 %:iin ja avattiin syöttöautomaattia 6 % auki. Syöttömäärä nousi ja itä-höyrystimen lämpötila laski 122 °C:seen. Polttokaasun pisaranerottimella FA-2401 ei havaittu nestepintaa.

Vaihe 6. Butaaninpoistokolonnin pohjankiehutusta ei lisätty, koska ylimenosäiliössä FA-4005 oli riittävästi nestepintaa itä-höyrystimen syötön kasvattamiseksi. Syöttöautomaattia avattiin 2 %. Itä-höyrystimen lämpötila ei laskenut ja polttokaasun pisaranerottimelle ei mennyt nestettä.

Vaihe 7. Syöttömäärää kasvatettiin. Nestepintaa ei havaittu polttokaasun pisaranerottimella.

Vaihe 8. Syötön lisäys, ei ongelmia.

Vaihe 9. Syötön lisäys, ei ongelmia.

Vaihe 10. Viimeinen syötön lisäys. Tässä vaiheessa itä-höyrystimen lämpötila oli laskenut 121 °C:seen, mutta nestepintaa polttokaasun pisaranerottimella ei näkynyt. Syöttöä ei enää nostettu itä-höyrystimelle, koska polttokaasuverkkoon ja uuneille olisi voinut tulla ongelmia ja itä-höyrystimeen ajettiin jo enemmän syöttöä, mitä tyypillisellä ajotavalla siihen tultaisiin ajamaan.

Koejo lopetettiin ja tilannetta alettiin normalisoida. Butaaninpoistokolonnin pohjankiehutusta suljettiin 33 %:sta 32 %:iin ja syöttöautomaattia suljettiin vähän kerrallaan, kunnes syöttötaso oli normalisoitu. Syötön normalisoinnin jälkeen, etaaninpoistokolonniin menevä käsiventtiili avattiin ja ohituslinjan käsiventtiili suljettiin. Samaan aikaan laitettiin syöttöpumppu GA-4005 käyntiin. Syöttöpumppujen minimikiertolinjassa alkoi kierto, jolloin avattiin syöttöautomaattia noin 10 % auki, jotta etaaninpoistokolonniin riittää virtausta. Kun virtaukset olivat tasaantuneet, syöttöautomaatti palautettiin alkuasentoon.

Etaaninpoistokolonnin pinta oli laskenut koeajon aikana 50 %:sta 37 %:iin ja paine 3 bar (g) tasolle. Pinnanlasku johtui siitä, että pohjalinjan automaatin venttiili päästi läpi, vaikka se oli järjestelmän mukaan täysin kiinni. Etääninpoistokolonnin pinta sekä paine lähtivät nousuun, kun syöttö ohjattiin takaisin sinne. Kun paine oli tyypillisellä tasolla, ylimenolinjan ja pohjalinjan automaattit avautuivat.

Kuumaöljyvirtausta butaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimeen ei tarvinnut lisätä, kuin 1 % koko koeajon aikana, toisin kuin ennen koeajoa oli suunniteltu. Syöttömääriä itä-höyrystimeen lisättiin suurimmaksi osaksi vain syöttöautomaatin säädöllä. Koeajon tavoite oli saada selville itä-höyrystimen maksimikapasiteetti. Lopullista maksimikapasiteettia ei saatu selville, koska sen havaittiin olevan paljon korkeampi, kuin ennen koeajoa ajateltiin. Syöttömäärää höyrystimeen ei lähdetty nostamaan yli 620 % alkutilanteesta, koska se todettiin riittäväksi. (Kuvaaja 3). Jos syöttöä olisi lähdetty nostamaan vielä enemmän,

se olisi voinut vaikuttaa jo polttokaasuverkon vakauteen. Vaikka maksimikapasiteettia ei saatu selville, koeajoa voi silti pitää onnistuneena, koska höyrystimen kapasiteetti on paljon ennakoitua suurempi. Kun tarkastellaan etaaninpoistokolonnin tullutta syöttöä vuonna 2019, voidaan olettaa itä-höyrystimen kapasiteetin riittävän myös uudella konfiguraatiolla.

Jos syöttöön tulisi äkkinäisiä piikkejä esimerkiksi häiriön seurauksena, ei voida olla varmoja itä-höyrystimen kapasiteetin riittävydestä. Häiriön seurauksena aiheutuva syöttöpiikki itä-höyrystimelle ei pääse kuitenkaan aiheuttamaan vaaratilanteita, jos kuvassa 8 näkyvä punaisella ympyröity venttiili on suljettuna, koska silloin itä-höyrystimen höyrystämä polttokaasu menee pisaranerotin kautta uuneille.

5.2 Butaaninpoistokolonnin DA-4001 paineenlaskun koeajo

Butaaninpoistokolonni koeajetaan alennetulla painetasolla, jotta nähdään miten suunnitellut muutokset toimivat käytännössä. Koeajon tavoitteena on laskea butaaninpoistokolonnin paine noin 10 bar (g) tasolle, jolloin saavutetaan energiansäästöä sekä pumppu GA-4003 jäisi tarpeettomaksi. Tavoitteena on myös ohittaa etaaninpoistokolonni ja ohjata ylimenotisle itä-höyrystimelle, jolloin pumppu GA-4005 jäisi tarpeettomaksi. Rejlerin simulointitulokset osoittavat ettei paineenlasku tavoitetasolle ole varmaa. Simuloinnit eivät vastaa todellista tilannetta täydellisesti, joten vasta koeajotilanteessa nähdään alkavatko rajoitteet muodostua ongelmaksi. Koeajo kestää kaksi päivää jonka aikana tarkkaillaan prosessin virtauksia ja lämpötiloja. Butaaninpoistokolonnin paineenlasku saadaan aikaan vähentämällä kolonnin pohjankiehutusta ja kääntämällä ylimenokaasut polttokaasuverkkoon, missä on pienempi vastapaine, kuin nykyisellä konfiguraatiolla. Nykyisellä ajotavalla ylimenokaasut menevät tyypillisesti imeytyslinjaa pitkin takaisin keskipaine-erottimelle. Siellä paine on noin 15 bar (g), kun polttokaasuverkon paine on tyypillisesti noin 3,3 bar (g). Polttokaasuverkon alhaisempi paine mahdollistaa butaaninpoistokolonnin paineenlaskun.

Reformointiyksikön kuumaöljykiekrossa on matalan virtauksen suojaus, joka ohitetaan koeajon ajaksi. Suojaus ohitetaan, koska kuumaöljyvirtauksen määrää butaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimeen vähennetään, joka voi aiheuttaa nopeita hetkellisiä muutoksia kuumaöljykiekron virtauksissa. Matalan virtauksen suojauksen aktivoituminen koeajon aikana johtaisi reformointiyksikön alasajoon. Ohituksella minimoidaan riskit.

Koeajo aloitetaan kääntämällä butaaninpoistokolonnin ylimenotislähtö-höyrytimeen kappaleessa 5.1 esitetyn koeajosuunnitelman mukaisesti. Koeajon valmistelut aloitetaan vähentämällä kolonnin pohjankiehutusta. Sitä vähennetään sulkemalla pohjankiehuttimen jälkeistä säätöventtiiliä FC-4024. Kun säätöventtiiliä FC-4024 suljetaan, pohjankiehutuksen ohituslinjan säätöventtiili FCA-4033 aukeaa automaattisesti. (Kuva 7). Säätöventtiiliä FC-4024 suljetaan aina 1 % kerrallaan ja katsotaan kuinka paljon se vaikuttaa pohjankiehuttimeen menevään kuumaöljyvirtaukseen ja sitä kautta paineenlaskuun. Kuumaöljyvirtausta pohjankiehuttimeen vähennetään vähän kerrallaan, koska siinä menee aikaa, että muutokset alkavat näkymään kolonnissa.

Varsinainen paineenlasku aloitetaan antamalla kolonnin paineensäätäjälle PCA-4037 uusi haluttu painetaso. Painetta alennetaan 0,5 bar kerrallaan ja kuumaöljyvirtausta pohjankiehuttimeen vähennetään sulkemalla säätöventtiiliä FC-4024. Paineensäätäjä PCA-4037 säätelee kolonnin paineen ohjaamalla ylimenokaasuvirtausta polttokaasuverkkoon. Paineenlaskun aikana tulee seurata reformaatin höyrynpainetta, reformaatin menoa varastoon DA-4001 paineella sekä ylimenolauhduttimien EA-4007 A/B kapasiteetin riittämistä. Reformaatin höyrynpaine halutaan pitää koeajon aikana tavoitteessaan.

Reformaatin virtausta varastosäiliöön voidaan tarkkailla varastoautomaatin venttiilin FC-4023 asennon perusteella sekä butaaninpoistokolonnin nestepinnan perusteella. Butaaninpoistokolonnin nestepinta pidetään tyypillisesti noin 40 %:ssa. Kun pinta alkaa noustamaan ja varastoautomaatti FC-4023 aukeaa nopeasti lähes 100 % auki, tiedetään ettei reformaatti jaksakaan mennä kunnolla varastoon kolonnin paineella. Tässä tapauksessa butaaninpoistokolonnin painetta täytyy nostaa, jotta reformaatti saadaan taas virtaamaan varastosäiliöön. Kuten stabilointiosan tutkimustuloksissa todettiin, simuloinnit osoittavat, että 10,5 bar (g) painetasolla tämän odotetaan muodostuvan ongelmaksi. (Rejlers 2019).

Butaaninpoistokolonnin ylimenolauhduttimien kapasiteettia on tarkkailtava. Simulointien perusteella lauhduttimien kapasiteetti muodostuu rajoitteeksi 13 bar (g) painetasolla. Simuloinneissa ylimenolauhduttimiin tulevan jäähdytysveden lämpötilana käytettiin maksimiarvoa, eli 30 °C. Koeajon aikana jäähdytysvesi on viileämpää. Todennäköisesti paineenlaskussa päästään alle 13 bar (g) tasolle. Kun ylimenosäiliön FA-4005 pinta alkaa laskemaan, tiedetään ettei säiliöön lauhdu tarpeeksi tislettä. (Rejlers 2019). Ylimenosäiliön pinnanlaskun seurauksena myös huipunpalautusvirta butaaninpoistokolonniin pienenee. Jos ylimenosäiliön pinta laskee äkillisesti, on riskinä että huipunpalautuspumppu GA-4004 alkaa kavitoimaan ja voi rikkoutua.

Mahdolliset ongelmat koeajossa liittyvät ylimenotisleessä olevaan kloridiin. Tyypillisesti ylimenotisleen kloridi saostuu pumpulle GA-4005 sekä etaaninpoistokolonniin. Kun etaaninpoistokolonni ohitetaan, kloridi saostuu todennäköisesti polttokaasuverkon pisaranerotimille sekä mahdollisesti uunien polttimoille. Koska ylimenotisleestä ei saatu analysoitua kloridinäytettä, on epäselvää kuinka paljon klorideita se sisältää. Kloridit voivat aiheuttaa tukoksia ja korroosio-ongelmia, mutta todennäköisesti lyhyen koeajon aikana ongelmia ei ehditä näkemään. Jos pisaranerotimille tai muille laitteille alkaa syntymään tukoksia, käännetään ylimenotisle takaisin etaaninpoistokolonniin itä-höyrystimen koeajosuunnitelman mukaisesti ja jatketaan koeajoa muilta osin.

Pumpun GA-4003 pysäyttämistä voidaan kokeilla, jos butaaninpoistokolonnin paine saadaan alennettua vähintään 11 bar (g) tasolle. Arvion mukaan keskipaine-erottimen ja butaaninpoistokolonnin välisen paine-eron pitäisi olla vähintään 4 bar, jotta syöttö saadaan kolonniin ilman pumppua. (Rejlers, 2019). Mahdollista on myös ettei keskipaine-erottimelta tuleva reformaatti jaksa tulla omalla paineellaan butaaninpoistokolonniin, koska linjassa on säätöventtiili, mittauksia sekä kolme lämmönvaihdinta aiheuttamassa painehäviöitä. (Kuvat 4 & 5).

Koeajon päätyttyä tilannetta aletaan normalisoimaan nostamalla butaaninpoistokolonnin pohjankiehutusta, avaamalla 1 % kerrallaan säätöventtiiliä FC-4024 ja samalla nostamalla kolonnin painetta 0,5 bar kerrallaan. Kun kolonnin paine on noussut tyypilliselle tasolle, ylimenokaasut voidaan kääntää takaisin FA-4002 imeytyslinjaan. Lopuksi ylimenotisle käännetään takaisin etaaninpoistokolonniin aikaisemmin tehdyn suunnitelman mukaisesti ja pumppu GA-4005 laitetaan päälle.

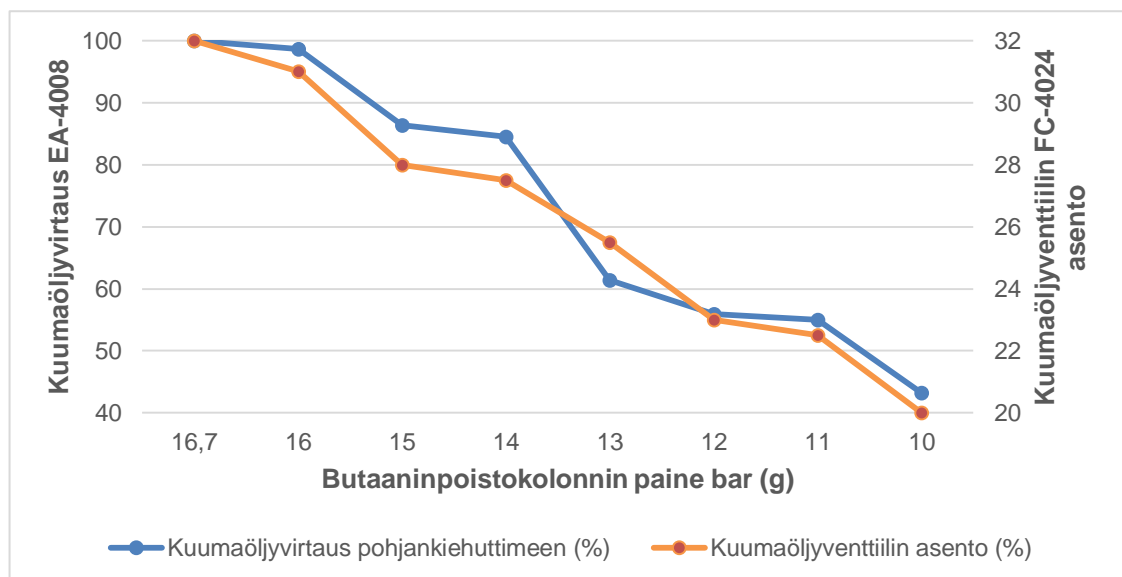
Butaaninpoistokolonnin DA-4001 paineenlaskun koeajo järjestettiin 14. –16.1.2020. Lähdetessä koeajoon kuumaöljykierron matalan virtauksen suojaus ohitettiin. Butaaninpoistokolonnin paineensäätäjä PCA-4037 oli koeajon lähtötilanteessa 100 % auki. Koeajon alussa butaaninpoistokolonnin paine oli 16,7 bar (g). Ennen koeajon alkua huomattiin, että etaaninpoistokolonnin pohjatuote on mennyt varaston sijasta itä-höyrystimmelle jo pidemmän aikaa, sillä varastolinjan putket olivat menneet jäähän, kun sitä koi-tettiin kääntää varastosäiliöön.

Koeajo aloitettiin kääntämällä ylimenotisle itä-höyrystimeen ja ohittamalla etaaninpoistokolonni. Pumppu GA-4005 sammutettiin samalla, kun etaaninpoistokolonni oli ohitettu. Etaaninpoistokolonnin pohjankiehutuksen säätöventtiili FC-4034A jätettiin 2 % auki.

Kun syöttöä ei enää tullut etaaninpoistokolonniin, pohja-automaatti FC-4031 ja paineen-säätäjä PCA-4032 sulkeutuivat.

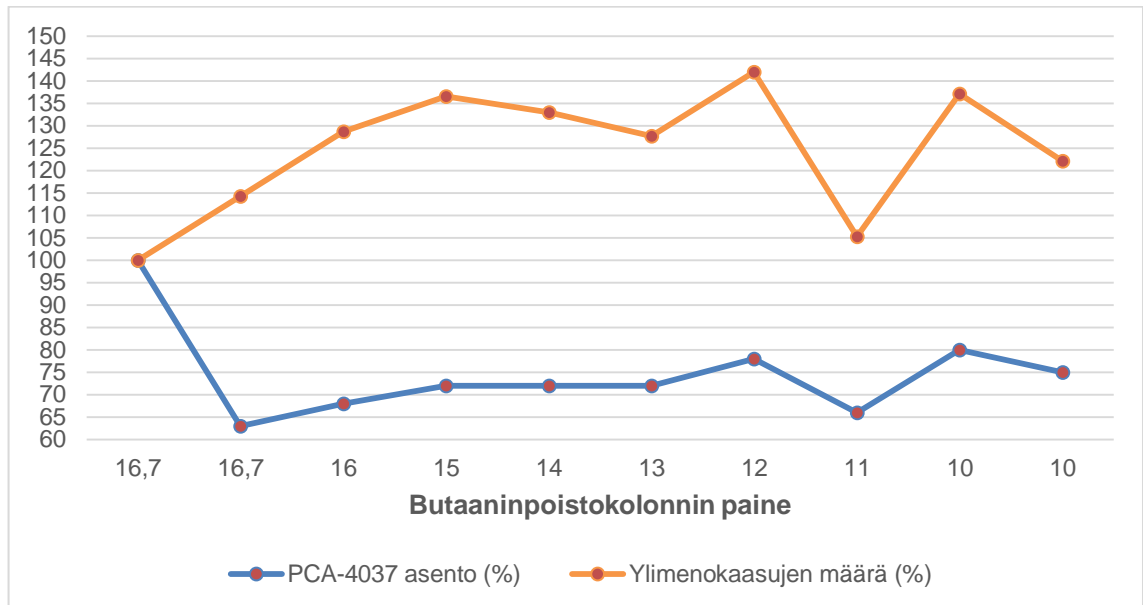
Butaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimelle EA-4008 vähennettiin kuumaöljyvirtausta, pistämällä pohjankiehuttimen säätöventtiiliä FC-4024 1 % kiinni. Alkuperäisestä suunnitelmasta poiketen ylimenokaasut käännettiin FA-4002 imeytyslinjasta soihtuun paineenlaskun ajaksi. Tällä varmistettiin, ettei uuneille menevän polttokaasun koostumus tai määrä muutu liikaa, mikä voi pahimmassa tapauksessa sammuttaa uunin. Kaasujen kääntämisen jälkeen voitiin aloittaa varsinainen paineenlasku.

Kuvaajasta 4 nähdään, kuinka paljon kuumaöljyvirtausta vähennettiin butaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimeen, jotta päästiin uudelle painetasolle ja miten kuumaöljyvirtauksen säätöventtiiliä operoitiin. Kuumaöljyvirtaus pohjankiehuttimeen on esitetty kuvaajassa %-muutoksena koeajon lähtötilanteesta. Kuumaöljyvirtauksen säätäminen pohjankiehuttimeen oli odotettua haastavampaa. Säätöventtiilin FC-4024 operoinnissa oli vaikeuksia. Vaikeuksien uskotaan johtuneen venttiilin likaantumisesta. Säätöventtiiliä saatiin laittaa 1 % kiinni ja kuumaöljyvirtaus pohjankiehuttimeen ei juurikaan muuttunut. Välillä taas 0,5 %:n sulkeminen muutti kuumaöljyvirtausta pohjankiehuttimeen huomattavasti. Säätöventtiilin operoinnissa piti olla erityisen varovainen ja säätää venttiiliä aina vähän kerrallaan kiinni, koska muutokset virtauksissa eivät usein näkyneet välittömästi. Paineenlaskun aikana seurattiin reformaatin kulkeutumista varastoon sekä ylimenolauhduttimien toimintaa.



Kuvaaja 4. Kuumaöljyvirtaus pohjankiehuttimeen ja kuumaöljyventtiilin asento paineenlaskun aikana.

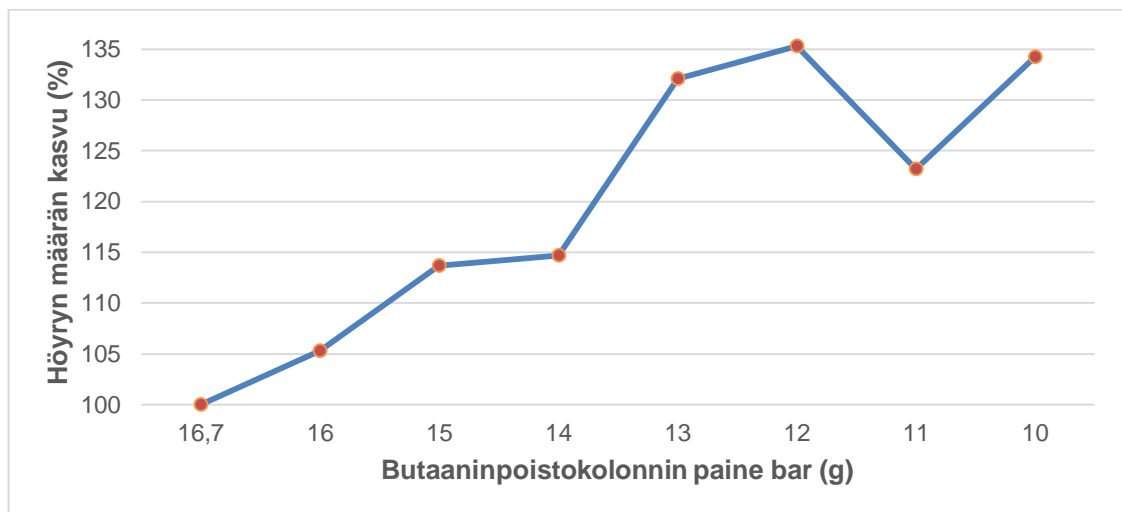
Butaanipoistokolonnin paineensäätäjä saatiin säätöalueelleen koeajon aluksi kääntämällä ylimenokaasut soihtuun ja vähentämällä kolonnin pohjankiehutusta. Kuvaajasta 5 nähdään miten kolonnin paineensäätö toimi ja kuinka paljon ylimenokaasuja meni soihtuun paineenlaskun aikana. Ylimenokaasujen määrä soihtuun on esitetty kuvaajassa %-muutoksena koeajon lähtötilanteesta.



Kuvaaja 5. Butaanipoistokolonnin paineensäätäjän PCA-4037 asento ja ylimenokaasujen määrä paineenlaskun aikana.

Kuvaajaa 5 tarkastellessa nähdään, että koeajon alkutilanteessa paineensäätäjä PCA-4037 oli 100 % auki. Ylimenokaasut käännettiin soihtuun ja pohjankiehutusta vähennettiin, jolloin paineensäätäjä sulkeutui 63 %:iin, mutta ylimenokaasujen määrä lisääntyi. Ylimenokaasujen määrän lisääntymistä selittää soihtuverkon pienempi vastapaine. Paineensäätö toimi hyvin koko koeajon ajan. Kun butaanipoistokolonnin paine oli saatu laskettua 10 bar (g) tasolle, tilanne tasattiin siihen, jolloin paineensäätäjä sulkeutui hie-man ja ylimenokaasuja meni vähemmän soihtuun, jotta paine pysyi 10 bar (g) tasolla. Kun koeajo lopetettiin ja butaanipoistokolonnin painetta ja kuumaöljyvirtausta pohjankiehuttimeen alettiin nostaa, säätöventtiiliä FC-4024 avattiin varovasti, koska 1 %:n avaus saattoi lisätä kuumaöljyvirtausta pohjankiehuttimeen huomattavasti.

Butaaninpoistokolonnin paine saatiin laskettua onnistuneesti 10 bar (g) asti, kuten kuvaajasta 5 nähdään. Koeajoa voidaan pitää onnistuneena. Butaaninpoistokolonnin painetta saatiin laskettua jopa enemmän, kuin etukäteen arvioitiin. Koeajon tärkeimmät tavoitteet olivat, että butaaninpoistokolonnin pohjankiehutusta voidaan vähentää paineenlaskun seurauksena ja tehdä kuumaöljyllä enemmän korkeapaineista höyryä sekä saada prosessi sellaiseksi, ettei pumppuja GA–4005 ja GA–4003 jatkossa tarvittaisi. Tärkeimmät tavoitteet saavutettiin. Butaaninpoistokolonnin pohjankiehuttimeen tuleva kuumaöljyvirtaus laski kolonnin ollessa 10 bar (g) painetasolla yli 50 % koeajon alkutilanteesta. (Kuvaaja 4). Kuvaajasta 6 nähdään höyrykehittimen EA–4013 tekemä höyry koeajon aikana %-muutoksena koeajon alkutilanteesta.

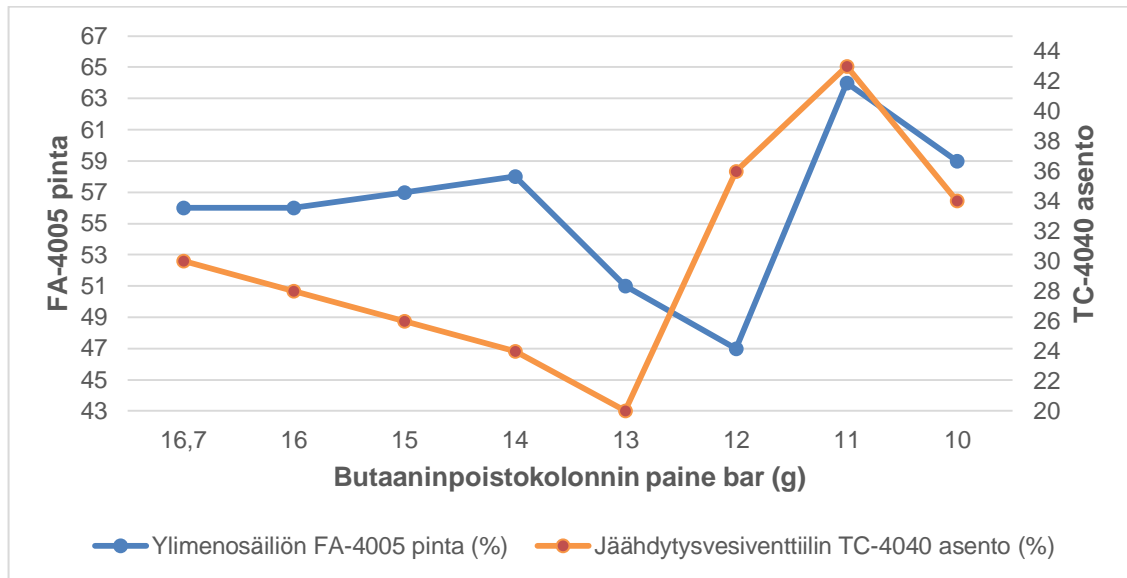


Kuvaaja 6. Höyrykehittimellä EA–4013 tehdyn höyryn määrä koeajon aikana.

Butaaninpoistokolonnin paineen ollessa 12 bar (g) tasolla, tehtiin eniten höyryä koko paineenlaskun aikana, koska kuumaöljykierron määrä kolonnin pohjankiehuttimeen oli 12 bar (g) painetasolla korkeampi, kuin 10 bar (g) tasolla. Suurempi kuumaöljykierto 12 bar (g) painetasolla johtuu siitä, että tasolla oltiin vain hyvin lyhyt hetki, eikä kuumaöljykierto ole ehtinyt tasaantumaan niin nopeasti. Butaaninpoistokolonnin paineen ollessa 10 bar (g) tasolla, höyryä pystytään tekemään 34,2 % enemmän, kuin koeajon alussa. (Kuvaaja 6.)

Etaaninpoistokolonni ohitettiin ja itä-höyrystimellä olevan pienemmän vastapaineen vaikutuksesta pumppu GA–4005 oli koko koeajon pysäytettynä. Kun butaaninpoistokolonnin paine saatiin 10 bar (g) tasolle, pumppu GA–4003 pysäytettiin. Reformaatti meni keskipaine-erottimelta butaaninpoistokolonniin ongelmitta myös ilman pumppua.

Butaaninpoistokolonnin paineenlaskun koeajosuunnitelmassa rajoittaviksi tekijöiksi paineenlaskulle arvioitiin ylimenolauhduttimien EA-4007A/B kapasiteetti sekä reformaatin meno varastoon butaaninpoistokolonnin paineella. Koeajon aikana ylimenolauhduttimet eivät muodostuneet rajoittavaksi tekijäksi. Kuvaajassa 7 on esitetty butaaninpoistokolonnin ylimenosäiliön pinta ja ylimenolauhduttimien vesiventtiilin asento koeajon aikana.



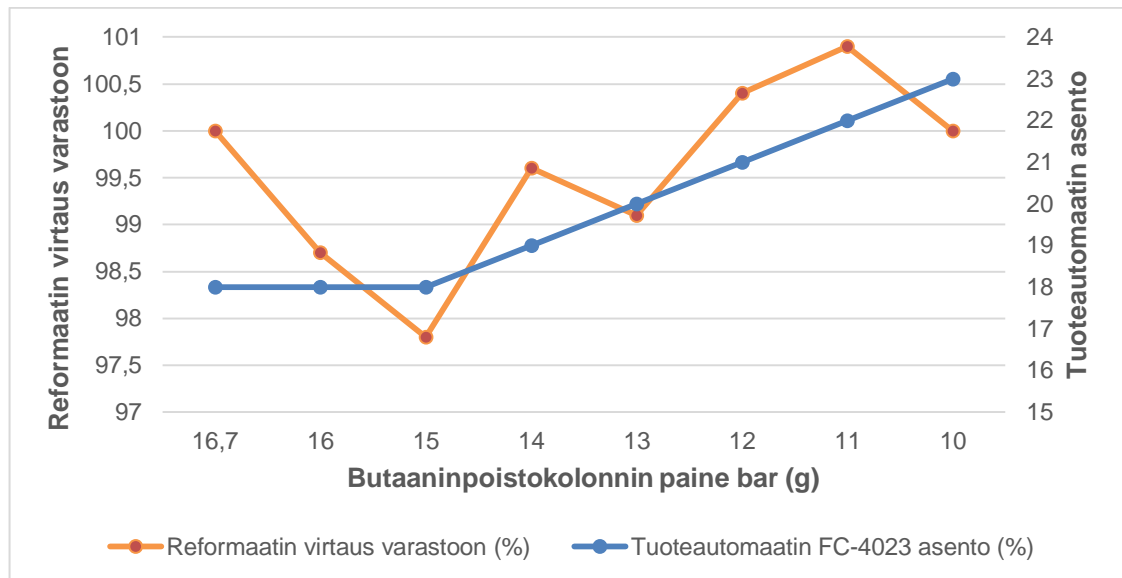
Kuvaaja 7. Ylimenosäiliön FA-4005 pinta ja ylimenolauhduttimien vesiventtiilin TC-4040 asento butaaninpoistokolonnin paineenlaskun aikana.

Ylimenosäiliön pinta laski paineenlaskun aikana alhaisimmillaan 47 %:iin, jolloin jäähdytysvesiventtiiliä ylimenolauhduttimiin avattiin ja pinta saatiin taas nousemaan, kun suurempi määrä kaasua saatiin lauhtumaan tisleeksi. Ylimenosäiliön pinta saatiin pidettyä tarvittavalla tasolla koko paineenlaskun ajan ja ylimenolauhduttimien vesiventtiilillä oli vielä kapasiteettia lisätä jäähdytysvettä lauhduttimiin. (Kuvaaja 7.)

Ylimenolauhduttimet lauhduttivat tislettä tarpeeksi sekä huipunpalautukseen että itä-höyrystimen syöttöön. Tätä selittää osittain se, että ylimenolauhduttimiin tuleva jäähdytysvesi pysyi tasaisesti 18 °C:ssa, kun arviot tehtiin jäähdytysveden lämpötilan ollessa 30 °C. Jos jäähdytysvesi olisi ollut paljon lämpimämpää, todennäköistä on ettei paineenlaskussa olisi päästy 10 bar (g) asti.

Rejlersin simulointien perusteella reformaatin meno varastoon koloniin paineella muodostuisi ongelmaksi 10,5 bar (g) painetasolla. Koeajon aikana tätä rajoitetta ei havaittu. Tuoteautomaatti FC-4023 avautuisi lähes 100 % auki, jos kolonin pinta alkaisi nousta, eli reformaatti ei menisi kunnolla varastoon. Kuvaajassa 8 on esitetty reformaatin virtaus

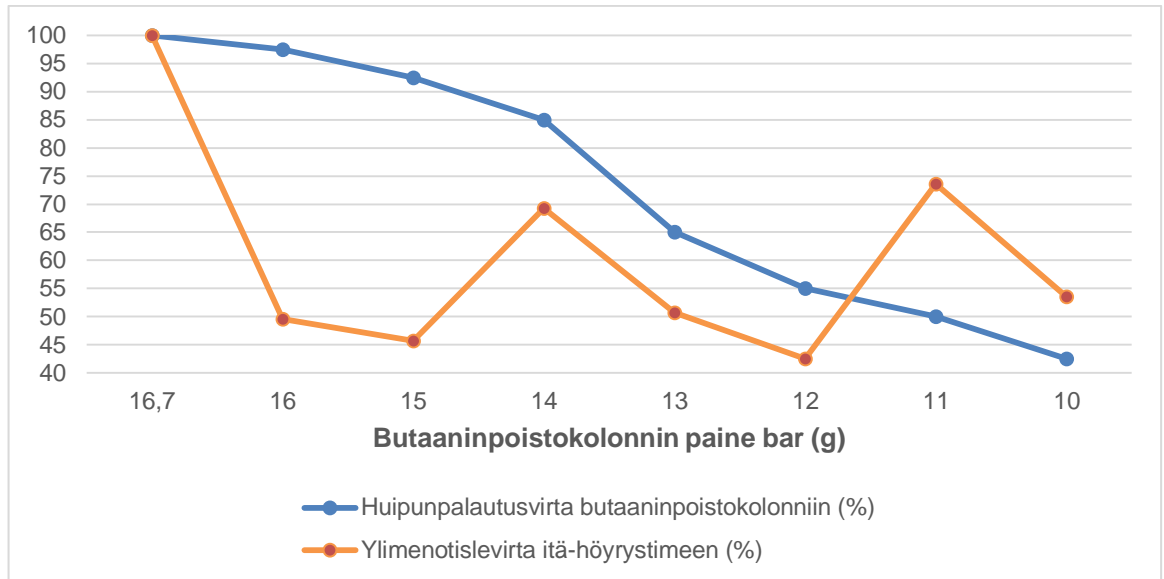
varastoon %-muutoksena koeajon alkutilanteesta ja tuoteautomaatin asento koeajon aikana.



Kuvaaja 8. Reformaatin virtaus varastoon ja tuoteautomaatin FC-4023 asento butaaninpoistokolonnin paineenlaskun aikana.

Koeajon alussa tuoteautomaatti oli 18 % auki. Kun kolonnissa oltiin 10 bar (g) painetasolla, automaatti oli 23 % auki ja reformaatin virtaus varastoon samalla tasolla, kuin koeajon alussa. Paineenlaskussa olisi ollut vieläkin enemmän varaa sen suhteen, että reformaatti menee varastoon kolonnin paineella. (Kuvaaja 8). Reformaatti ajettiin varastosäiliöön koeajon aikana. Koeajon aikana koitettiin myös, miten reformaatti menee suoraan bensiinivalmistussäiliöön, kun samalla sinne otetaan pumpun kanssa reformaattia varastosäiliöstä. Vastapaine on suurempi tässä tilanteessa. Sekin onnistui ilman ongelmia.

Huipunpalautusvirtaa butaaninpoistokolonniin sekä ylimenotisleen määrää itä-höyrystimmelle jouduttiin kuitenkin pienentämään koeajon aikana, jotta ylimenosäiliön pinta saatiin pysymään halutulla tasolla. Kuvaajassa 9 on esitetty huipunpalautus- ja itä-höyrystimeen menevän ylimenotislevirran %-muutos koeajon alkutilanteesta.



Kuvaaja 9. Huipunpalautusvirta butaaninpoistokolonneihin ja ylimenotislevirta itä-höyrystimeen butaaninpoistokolonnin paineenlaskun aikana.

Kuten kuvaajasta 9 nähdään, huipunpalautusvirta ja ylimenotislevirta itä-höyrystimeen ovat laskeneet paineenlaskun aikana. Alhaisimmillaan huipunpalautusvirta on ollut enää 42,5 % koeajon alkutilanteesta, kun kolonnissa ollaan oltu 10 bar (g) painetasolla. Samaan aikaan syöttö itä-höyrystimeen oli 53,6 % koeajon alkutilanteesta. Muutokset johtuivat siitä, että koeajon aikana ylimenokaasuja tuli paljon vähemmän. Jotta ylimenosailiön FA-4005 pinta saadaan pidettyä vakaana, sinne pitää tulla kaasuja yhtä paljon, kuin sieltä lähtee kaasuja ja tislettä ulos. Taulukosta 2 nähdään butaaninpoistokolonnin ylimenokaasujen %-muutos 10 bar (g) painetasolla, ylimenokaasujen keskiarvomäärään vuonna 2019 verrattuna.

Taulukko 2. Butaaninpoistokolonnin ylimenokaasujen %-muutos 10 bar (g) painetasolla.

Huipunpalautus butaaninpoistokolonneihin – 59,5 %
Ylimenotisle itä-höyrystimeen – 66,7 %
Ylimenokaasu polttokaasuverkkoon + 12,7 %
Ylimenokaasut yhteensä – 52 %

Ylimenokaasujen pienempi määrä selittyy sillä, että kolonnia operoitiin alhaisemmalla paineella, mutta ylimenokaasujen ja reformaatin koostumukset haluttiin pitää mahdollisimman samalla tasolla, kuin aiemmin. Koeajon aikana reformaatin höyrynpaine pidettiin vaadittavalla tasolla, joten pohjankiehutusta oli vähennettävä. Pohjankiehutusta vähennettäessä ylimenokaasuja tulee vähemmän kolonnin huipusta. Ylimenokaasujen vähemmän määrän vuoksi, reformaatin saanto parantui hieman koeajon aikana, kuten kuvaajasta 8 voidaan havaita.

Koeajon aikana reformaatin, ylimenokaasun ja -tisleen koostumukset onnistuttiin pitämään tarvittavalla tasolla koeajon läpiviennin kannalta. Ylimenokaasun ja -tisleen koostumukset eivät muuttuneet niin paljon, että prosessiuuneille olisi tullut häiriöitä. Butaania kiehutettiin silti liikaa ylimenokaasun sekaan. Koeajon aikana otetut näytteet ylimenosäiliön FA-4005 lähteivistä kaasuista ja tisleestä varmistavat tuloksen. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Ylimenokaasun ja -tisleen koostumuksen muutokset koeajotilanteessa.

Näytepaikka	I-butaani	N-butaani	Kloridit-O
FA-4005- kaasun (ennen koeajoa)	1,49 mol %	0,27 mol %	0,17 ppm
FA-4005- tisle (Ennen koeajoa)	6,14 mol %	0,32 mol %	-
FA-4005- kaasun (Koeajon aikana)	7,2 mol %	0,8 mol %	10 ppm
FA-4005- tisle (Koeajon aikana)	31,32 mol %	4,2 mol %	-

Taulukkoa 3 tarkastellessa nähdään, että butaanipitoisuudet ylimenokaasussa ja -tisleessä ovat huomattavasti suuremmat koeajon aikana, kuin ennen koeajoa otetuissa näytteissä. Ennen koeajoa otetuissa näytteissä on esitetty 10 viimeisen näytekerran keskiarvot. Ylimenosäiliöstä lähtevässä kaasussa isobutaania on 5,71 mol% enemmän ja normaalibutaania 0,53 mol% enemmän ennen koeajoa otettuihin näytteisiin verrattuna. Kaasuissa oleva butaani kertoo siitä, ettei ylimenolauhduttimien lauhdutuslämpötila ollut kohdallaan koeajon aikana. Lauhdutuslämpötilaa oltaisiin saatu laskettua lisäämällä vielä enemmän jäähdytysvesikiertoa ylimenolauhduttimiin. Kuten kuvaajasta 7 nähdään, jäähdytysvesiventtiilillä oli runsaasti vedenlisäyskapasiteettia käytössä. Ylimenosäiliöstä

lähtevässä tisleessä isobutaania on 25,18 mol% enemmän ja normaalibutaania 3,88 mol% enemmän ennen koeajoa otettuihin näytteisiin verrattuna.

Tuloksista voidaan päätellä, että ongelmaksi muodostui butaaninpoistokolonnin erotuskyvyn heikkeneminen ja välipohjien hyötysuhteen pieneneminen alemmalla painetasolla. Rejlersin simuloinneissa arvioitiin tämän muodostuvan ongelmaksi. Erotuskyvyn heikkeneminen johtuu siitä, että kaasukuorma alemmilla välipohjilla laski entisestään, kun kolonnin operoitiin alemmalla painetasolla ja toisaalta kolonnin yläosassa oleva nestevirta alaspäin oli alhainen pienentyneen huipunpalautusvirran vuoksi. Myös reformaatin höyrin paine koeajon aikana vahvistaa sen, että kolonnin erotuskyvyn heikentyessä butaanikomponentteja väkevöityi liian vähän reformaattiin. Ylimenokaasujen koostumuksen muutos ja vähäisempi määrä kertoo myös siitä, että kolonnissa ei päästy koeajon aikana täydelliseen balanssiin paineenlaskun ja pohjankiehutuksen välillä. Pohjankiehutuksen paremmalla operoinnilla tilannetta olisi saatu optimaalisemmaksi.

Ylimenokaasujen kloridipitoisuudet ovat kasvaneet huomattavasti koeajon aikana. Kloridia oli kaasuista otetussa näytteessä lähes 60-kertainen määrä ennen koeajoa otettuihin näytteisiin verrattuna. (Taulukko 3). Se ei ole täysin selvää, mistä kloridipitoisuuden nousu johtuu. Olettamuksena on, että kloridikomponentit sitoutuvat hyvin kaasufaasissa olevaan butaanikomponenttiin. Butaanipitoisuuden kasvu ylimenokaasuissa selittäisi myös kloridipitoisuuden radikaalin kasvun ylimenokaasuissa koeajon aikana.

5.3 Koeajon hyötylaskelma

Uudella konfiguraatiolla säästettäisiin pumppuparien GA-4005/S ja GA-4003/S uusinta-investointikustannukset sekä energiaa, millä voidaan tehdä lisää korkeapaineista höyryä ja näin ollen vähentää ostohöyryn määrää jalostamalla. Butaaninpoistokolonnin paineen ollessa 10 bar (g) tasolla, höyryä pystytään tekemään 34,2 % enemmän tyypilliseen ajotapaan verrattuna.

Jos höyryn hinta olisi 20€ tonnilta, vuositasolla säästöt olisivat yli 100 000 euroa.

Uudella konfiguraatiolla butaaninpoistokolonnin DA-4001 syöttöön ehdotetaan kloridiadsorberia. Kloridiadsorberin investointikustannukset olisivat noin 0,5–1 miljoonaa euroa. (Aho 2019).

6 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli kartoittaa esteet ja rajoitteet butaaninpoistokolonnin DA-4001 paineenlaskulle 10 bar (g) tasolle sekä tutkia ylimenotiseen höyrystämistä polttokaasuverkkoon itä-höyrystimellä. Tavoitteena oli myös tarkastella voidaanko pumput GA-4003 ja GA-4005 poistaa prosessista uudella konfiguraatiolla. Tutkimusten perusteella jalostamolla suunniteltiin ja toteutettiin itä-höyrystimen sekä butaaninpoistokolonnin paineenlaskun koeajot ja raportoitiin tulokset. Suunnitelmat sisältävät ohjeet, miten muutokset voidaan jatkossa toteuttaa, ja tuloksista nähdään, miten prosessi on reagoinut koeajojen aikana muutoksiin.

Työ aloitettiin tutustumalla reformointiyksikköön sekä bensiininvalmistusprosessiin. Tutkimalla Nesteen DNA-järjestelmää sekä PI-kuvia prosessi alkoi hahmottua ja samalla alkoi tulla ideoita, mitä asioita otetaan tarkastelun alle. Esteitä ja rajoitteita tutkittiin käyttämällä apuna Nesteen sisäisiä ohjeita sekä alan kirjallisuutta. Nesteen henkilökunnan kanssa käydystä avoimesta vuoropuhelusta saatiin uusia näkökulmia mahdollisiin esteisiin ja rajoitteisiin. Rejlersin tekemistä simuloinneista butaaninpoistokolonnin paineenlaskuun liittyen saatiin luotettavaa dataa prosessin käyttäytymisestä uudella konfiguraatiolla. Pumppu GA-4005 on mahdollista poistaa prosessista höyrystämällä ylimenotiseen itä-höyrystimellä polttokaasuverkkoon. Pumppu GA-4003 on mahdollista poistaa prosessista, jos butaaninpoistokolonnissa päästään noin 11 bar (g) painetasolle. Butaaninpoistokolonnin pohjankiehutuksen tarpeen vähennyttyä, voidaan tehdä noin 34,2 % enemmän höyryä reformointiyksikön tyyppilliseen ajotapaan verrattuna.

Koeajot pystyttiin toteuttamaan suunnitelmien mukaan. Koeajot jalostamolla vahvistivat, että teoriassa toimivat asiat ovat myös käytännössä mahdollisia ja toimivia ratkaisuja. Butaaninpoistokolonnin paineenlaskun koeajossa päästiin jopa alhaisempaan paineeseen, kuin Rejlersin simulointien mukaan olisi ollut mahdollista. Simuloinneissa arvioitiin, että butaaninpoistokolonnin ylimenolauhduksimet rajoittavat paineenlaskun 13 bar (g) tasolle ja reformaatin meno varastoon muodostuisi ongelmaksi 10,5 bar (g) painetasolla. Kumpaakaan rajoitetta ei koeajon aikana havaittu. Rajoitteeksi muodostui butaaninpoistokolonnin välipohjien hydraulikka. Alemmalla painetasolla operoidessa butaaninpoistokolonnin erotuskyky heikkeni ja välipohjien hyötysuhde pieneni, minkä johdosta ylimenokaasuun kiehutettiin liikaa butaania koeajon aikana. Butaaninpoistokolonnin parempi pohjankiehutuksen säätäminen olisi parantanut tilannetta.

Tilanteen saamista optimaalisemmaksi auttaisi reformointiyksikön ajaminen nykyistä suuremmilla syöttötasoilla. Silloin myös butaaninpoistokolonniin tuleva syöttö olisi suurempi ja lähempänä suunniteltuja arvoja. Välipohjien hydraulikka olisi hyvä saada toimimaan paremmin, jos ajotavasta tehdään pysyvä.

Kaikkiin työn kannalta merkittäviin asioihin ei saatu vastausta. Butaaninpoistokolonnin ylimenotisleen kloridipitoisuutta ei pystytty analysoimaan. Butaaninpoistokolonnin paineenlaskun koeajon aikana ylimenokaasun kloridipitoisuuden nousun syytä ei pystytty tämän opinnäytetyön puitteissa varmentamaan. Voidaan olettaa, että ylimenokaasun kloridipitoisuuden nousu koeajon aikana on yhteydessä butaanipitoisuuden nousuun. Butaanipitoisuuden nousun yhteyttä kloridipitoisuuteen tulee jatkoselvittää.

Uuden konfiguraation haasteet liittyvät prosessissa esiintyviin klorideihin. Kloridi esiintyy reformointiyksikössä vetykloridina ja orgaanisena kloridina. Nesteen laboratorioilta ei löydy tällä hetkellä tarvittavaa laitteistoa, joka mahdollistaisi kloridien analysoimisen nestekaasusta. Tästä johtuen butaaninpoistokolonnin syöttöön ehdotetaan kloridiadsorbenttia, jos ajotapa halutaan muuttaa pysyvästi opinnäytetyössä kuvattuun tapaan. Butaaninpoistokolonnin syöttöön asennetun kloridiadsorberin aiheuttama painehäviö tulee huomioida, kun muutoksia toteutetaan. Ennen kloridiadsorberin investointia, ylimenotisleen kloridipitoisuus olisi suositeltavaa todentaa analysoimalla. Jos laboratorioilla ei ole jatkossakaan käytössä laitetta, millä nestekaasusta saadaan analysoitua klorideita, uuden näytepaikan lisäämistä prosessiin tulee harkita. Kun itä-höyrystimellä höyrystettäisiin ylimenotisle polttokaasuverkkoon, voitaisiin esimerkiksi pisananerottimelle FA-2401 lisätä näytepaikka, josta saadaan polttokaasunäyte ja kloridit analysoitua. Tätä analyysia voitaisiin verrata näytteeseen, jossa ylimenotislettä ei ole ajettu itä-höyrystimellä polttokaasuverkkoon.

LÄHTEET

Aho, M. 2019. [Haastattelu] 12.11.2019. Haastattelijana Lauri Salminen.

Amspec technical notes #51, chlorides. Viitattu 28.11.2019, <https://www.amspecllc.com/wp-content/uploads/2017/09/amspec-techtalk-chlorides.pdf>.

ASM international, 2015. Corrosion in the petrochemical industry. Viitattu 4.12.2019, <https://turkuamk.finna.fi/Record/aura.480998>.

Juhani Pihkala 2011. Prosessiteknikka: prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit.

Nace international 2019. Corrosion control in the refining industry student manual. kappale 8, s.8-9.

Neste Oyj 2019a. Juuremme. Viitattu 10.12.2019, <https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meista/juuremme>.

Neste Oyj 2019b. Naantali– laaja valikoima erikoistuotteita. Viitattu 10.12.2019, <https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meista/tuotanto/jalostamot-suomessa/naantali>.

Neste Oyj 2019c. Sisäinen asiakirja, NOS400-19 standardi. Viitattu 9.1.2020.

Neste Oyj 2019d. Sisäinen asiakirja, poltтокаasuverkosto. Viitattu 10.1.2020.

Neste Oyj 2018a. Sisäinen asiakirja, reformointi, katalyytin regenerointi, prosessikuvaus. Viitattu 22.10.2019.

Neste Oyj 2018b. Sisäinen asiakirja, reformointi, reaktoriosan normaali operointi, operointiohje. Viitattu 22.10.2019.

Neste Oyj 2018c. Sisäinen asiakirja, poltтокаasujärjestelmä. Viitattu 10.12.2019.

Neste Oyj 2018d. Sisäinen asiakirja, antistaattisen lisäaineen syöttö tuotteeseen. Viitattu 12.12.2019.

Neste Oyj 2018e. Sisäinen asiakirja, TL5 prosessointi. Viitattu 9.1.2020.

Neste Oyj 2018f. Sisäinen asiakirja, reformointi säätöjen toimintakuvaus. Viitattu 2.10.2019.

Neste Oyj 2015a. Neste begins to collect port fees at the Naantali refinery harbor itself. Viitattu 10.12.2019, <https://www.neste.com/neste-begins-collect-port-fees-naantali-refinery-harbor-itself>.

Neste Oyj 2015b. Sisäinen asiakirja, tuotantolaitosesite Naantali. Viitattu 12.12.2019.

Neste Oyj 2015c. Bensiiniopas, s.20. Viitattu 10.2.2020. https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/bensiiniopas_2015.pdf.

Neste Oil 2012. Sisäinen asiakirja, Tislauksen perusteet.

Neste Oy 1985. Sisäinen asiakirja, reformoinnin tislauksen virtauskaavio.

NIST chemistry webbook, SRD 69. 2018. Propane, 1, 2-dichloro. Viitattu 3.12.2019, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C78875&Mask=8>.

Rejlers 2019. Sisäinen asiakirja, TL5 reformoinnin erotusosion yksinkertaistaminen ja energiatehokkuus esiselvityksen simulointiraportti. Viitattu 6.1.2020.

Rintekno Oy 1984. Sisäinen asiakirja. EA-4013 heat exchanger data sheet.

Rintekno Oy 1985. Sisäinen asiakirja. EA-4007 A/B heat exchanger data sheet.

Tieteen termipankki 2020a. Faasi. Viitattu 10.2.2020. <http://tieteentermipankki.fi/wiki/Nimitys:faasi>.

Tieteen termipankki 2020b. Katalyytti. Viitattu 10.2.2020. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Nimitys:katalyytti>.

UOP 2014. CCR platforming – general operating manual. Kappale 4, s.6.

UOP 2014. CCR platforming – general operating manual. Kappale 5, s.9.

UOP 2014. CCR platforming – general operating manual. Kappale 5, s.14.

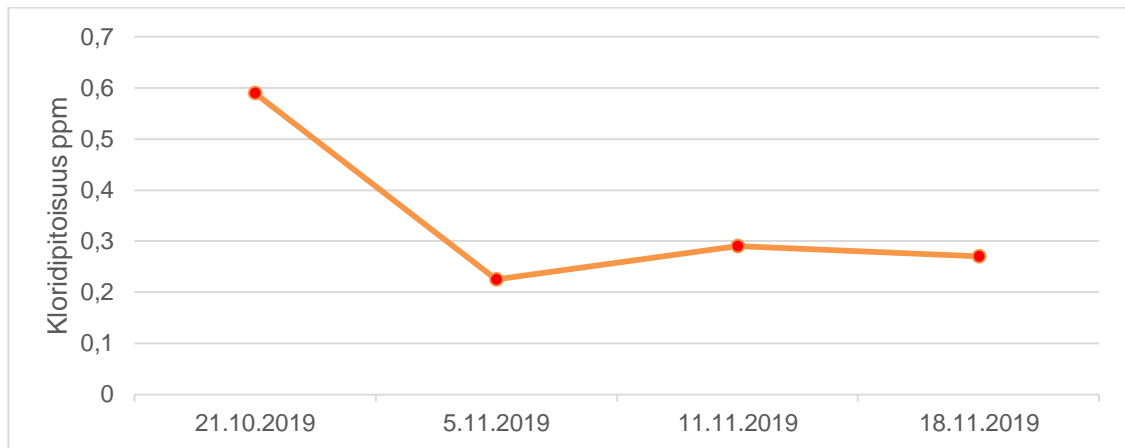
UOP 2014. CCR platforming – general operating manual. Kappale 2, s.1-10.

UOP 1985. Sisäinen asiakirja. Debutanizer, DA-4001.

Valmet 2020. Valmet DNA – automation. Viitattu 10.02.2020. <https://www.valmet.com/automation/control-systems/valmet-dna/>.

Prosessista otetut kloridinäytteet

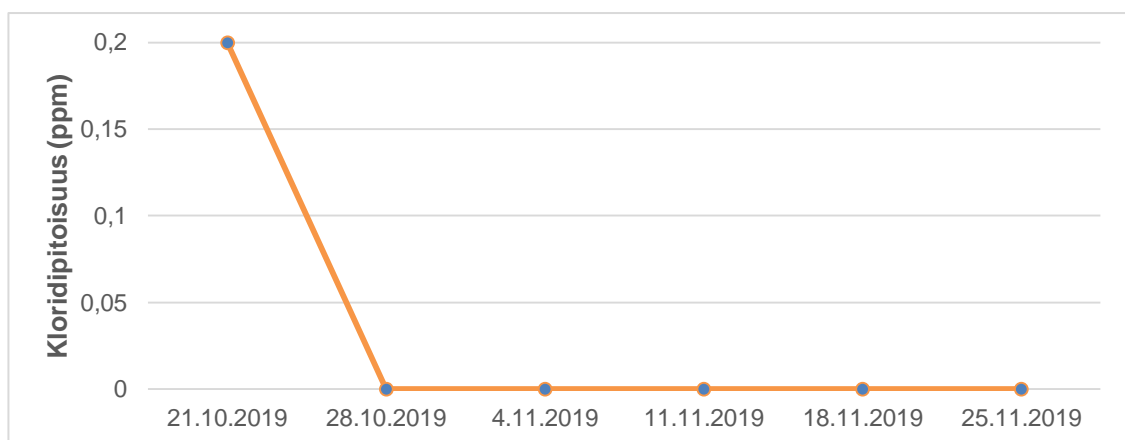
Reformointiyksikön prosessista otettiin kloridinäytteitä myös butaaninpoistokolonnin pohjatuotteesta eli reformaatista sekä etaaninpoistokolonnin ylimenokaasusta. Reformaatista otetut kloridinäytteet on esitetty kuvaajassa 10.



Kuvaaja 10. Reformaatista otettujen kloridinäytetulokset.

Reformaatista otettiin 4 näytettä. Pitoisuudet ovat vähäisiä, eikä niiden uskota aiheuttavan minkäänlaisia ongelmia.

Etaaninpoistokolonnin ylimenokaasusta otettiin näytteitä, jotta nähtäisiin paljonko kloridia siirtyy polttokaasuverkkoon ylimenokaasujen mukana. Tulokset on esitetty kuvaajassa 11. Ensimmäisessä näytteessä oli 0,2 ppm kloridia ja muissa 0 ppm. Ylimenokaasujen kautta menee todella vähäisiä määriä kloridia polttokaasuverkkoon.



Kuvaaja 11. Etääninpoistokolonnin ylimenokaasun kloridinäytetulokset.