



# MTBE:n reaktoreiden syrjäytysten optimointi

Juho Posio

OPINNÄYTETYÖ  
Toukokuu 2020

Biotuote ja -prosessitekniikka  
Prosessitekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Biotuote- ja prosessitekniikka  
Prosessitekniikka

POSIO, JUHO  
MTBE:n reaktoreiden syrjäytysten optimointi

Opinnäytetyö 53 sivua, joista liitteitä 1 sivu  
Toukokuu 2020

---

Opinnäytetyö tehtiin Neste Oyj:n Porvoon öljyjalostamolla ja tarkoituksena oli optimoida MTBE-yksikön reaktoreiden syrjäytysprosesseja. Tavoitteena oli etsiä hidastavia tekijöitä, taulukoida syrjäytysvaiheiden ajankäyttöä ja laatia reaktorin katalyytin vaihdosta prosessikaavio. Hidastavien tekijöiden pohjalta etsittiin ratkaisuja nopeuttaa katalyytinvaihtoa muuttamatta prosessia. Prosessikaavion tarkoituksena oli selkeyttää katalyytinvaihtoprosessin rooleja, vastuita ja etene- mistä työntekijöille.

Opinnäytetyössä esimerkkisyrjäytyksenä käytettiin marraskuussa 2019 alkanut- ta katalyytinvaihtoa reaktorille DC-1901. Syrjäytysvaiheiden kesto taulukoitiin, jotta pystyttiin vertailemaan eri vaiheiden viemää aikaa. Syrjäytykset ennen ka- talyytin vaihtoa veivät selvästi enemmän aikaa kuin vaihdon jälkeiset syrjäytyk- set. Tämä johtuu turvallisuudesta, koska reaktorin hiilivetyvedytömyys ja meta- nolittomuus ovat kriittisen tärkeää avattaessa reaktori ja laskettaessa sen sisäl- tämä neste viemäriin. Ajankäytön perusteella ja syrjäytysvirtauksia tutkimalla laskettiin likimääräiset tilavuudet tuotetuille syrjäytysseoksille.

Tulosten perusteella syrjäytysten suurimpia hidasteita ovat epäonnistunut kata- lyytin kuivaus, reaktoreiden metanolitäytön hitaus, syrjäytyslinjojen tukokset ja erotuskolonni- en operointiongelmista johtuva rajoitettu syrjäytysnopeus. Paras keino syrjäytysten nopeuttamiseen olisi erilliset syrjäytyssäiliöt, joihin syrjäytys- nopeus olisi rajoittamaton. Virtauksen varmistamiseksi vesimetanolisyrjäytyslin- jaan voitaisiin sijoittaa suodatin syrjäytysautomaatin tukkeutumisen estämiseksi. Reaktoreiden metanolitäytöjen nopeuttaminen olisi mahdollista rakentamalla metanolipumpuille omat minimikierröt tai vaihtamalla pumput tehokkaampiin. Katalyyttien kuivauksen helpottamiseen voitaisiin suunnitella kiinteä typpikuu- mennin, jolla saataisiin parempi kuivaustulos. Uudistusten kannattavuus on kui- tenkin laskettava, jotta niiden toteuttaminen olisi järkevää.

---

Asiasanat: syrjäytys, optimointi, reaktori

## ABSTRACT

Tampere University of Applied Sciences  
Bioproduct and Process Engineering  
Process Engineering

POSIO, JUHO

Optimizing Replacement Processes for MTBE Unit's Reactors

Bachelor's thesis 53 pages, appendices 1 page  
May 2020

---

The objective of this thesis was to optimize liquid replacement processes for reactors in MTBE unit. The goal was to find the delaying factors of the changing catalyst process and to make a process chart to define the stages of the process and clarify the roles and responsibilities involved.

Time used in different replacement processes were calculated from catalyst change which was done for the reactor DC-1901 in November 2019. The data obtained of the time used in different parts of process was arranged into tabular form. Liquid replacement processes before catalyst change took significantly more time than the processes after the catalyst change. To avoid hazardous leaks, it is crucial to have a low hydrocarbon and methanol percentage before opening the reactor and running it empty to the sewer. The approximate volumes of the replacement mixtures caused by the different replacement processes were calculated by the duration of the process and by the data from the process measurements.

According to the results and experience of catalyst changes it seems that the major delays are inflicted by various reasons like unsuccessful catalyst drying, insufficient methanol feed for reactor at point of filling it up, clogged replacement mixture pipes and limited replacement mixture flows caused by operation problems in the separation columns. Separate vessels for the replacement mixtures would free the flow speed in the replacement process. To prevent clogs, it would be useful to add a filter to the water and methanol mixture pipeline. To speed up the reactor's methanol filling the methanol pumps should be replaced by ones with a bigger output or by installing separate bypass loops and operate the pumps parallel. The best way to ensure better drying results for the catalyst drying is to design a firm nitrogen heater. However, in future it is necessary to calculate the expenses for the reformations to ensure the cost-effectiveness.

---

Key words: replacement, optimizing, reactor

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	7
2	MTBE-YKSIKKÖ .....	8
	2.1 MTBE-yksikön prosessi.....	8
	2.2 MTBE-tuote .....	9
	2.3 ETBE-tuote .....	10
	2.4 Sivureaktiot .....	10
	2.5 Porvoon jalostamon olefiiniketju.....	11
	2.5.1 MTBE:n merkitys olefiiniketjussa .....	12
	2.6 MTBE-yksikön syöttöhäiriöt.....	12
3	KATALYTTI .....	14
	3.1 Katalyytin huokoisuus .....	14
	3.1.1 Nesteen sitoutuminen katalyytin huokosiin .....	15
	3.2 Katalyyttimyrkyt.....	15
4	MTBE-YKSIKÖN SYRJÄYTETTÄVÄT REAKTORIT .....	16
	4.1 Nestesyryjäytys.....	17
	4.2 Esireaktorit DC-1904A ja 1904B .....	17
	4.3 Synteesireaktorit DC-1901 ja DC-1902 .....	18
	4.4 Viimeistelyreaktori DC-1903.....	18
5	KATALYTTIN VAIHDOT MTBE-YKSIKÖSSÄ .....	20
	5.1 Katalyytinvaihtoprosessi.....	20
	5.2 Katalyytinvaihtoprosessien haitat yksikön tuotannolle.....	22
6	SYRJÄYTYSPROSESSIT .....	23
	6.1 Syrjäytykset MTBE-yksikössä .....	23
	6.1.1 Syötön syrjäytys alkoholilla.....	24
	6.1.2 Alkoholin syrjäytys vedellä.....	24
	6.1.3 Veden syrjäytys alkoholilla .....	25
	6.1.4 Alkoholin syrjäytys syötöllä .....	25
	6.2 TAME-yksikkö .....	25
	6.2.1 TAME-yksikön syrjäytykset.....	26
7	ESIMERKKISYRJÄYTYS .....	28
	7.1 Ajankäyttö ja syrjäytysseosten tilavuudet.....	29
	7.2 Huomioita prosessin kulusta .....	31
8	KATALYTTIN VAIHTOA HIDASTAVAT TEKIJÄT .....	32
	8.1 DA-1901 operointiongelmät .....	32
	8.2 DA-1903 operointiongelmät .....	32
	8.3 Reaktorien metanolitäytön hitaus .....	33

8.4	Katalyytin kuivauksen epäonnistuminen .....	33
8.5	Katalyyttitukokset .....	35
8.6	Työn roolien epäselvyys.....	35
9	LÄMMÖNVAIHTIMEN VALINTA.....	36
9.1	Putkilämmönsiirrin .....	36
9.2	Levylämmönvaihdin .....	38
9.3	Levyvaippalämmönvaihdin .....	39
10	KATALYYTIN VAIHDON NOPEUTTAMINEN.....	40
10.1	Syrjäytyssäiliöt.....	40
10.1.1	Alkoholivesisyrjäytyssäiliö .....	40
10.1.2	Kaksi syrjäytyssäiliötä .....	42
10.1.3	Syrjäytyssäiliöiden heikkoudet .....	42
10.2	Parannukset metanolipumpuille.....	43
10.3	Parannukset nykyiselle typpikuumentimelle .....	43
10.4	Kiinteä typpikuumentin.....	44
10.4.1	Typpikuumentimen sijoituspaikka 1 .....	44
10.4.2	Typpikuumentimen sijoituspaikka 2 .....	45
10.5	Suodin alkoholivesisyrjäytyslinjaan.....	47
10.6	Työtapojen parantaminen .....	47
10.7	Työn etenemisen ja roolien selkeyttäminen .....	48
10.7.1	Prosessikaavion luominen .....	48
11	POHDINTA .....	49
	LÄHTEET.....	51
	LIITTEET .....	53
	Liite 1. Katalyytinvaihdon prosessikaavio DC-1901/02 .....	53

**LYHENTEET JA TERMIT**

MTBE	metyylitertiäärinen butyylietteri
ETBE	etyylitertiäärinen butyylietteri
Olefiini	kaksoissidoksellinen hiilivety
Oksygenaatti	happea sisältävä hiilivety
VOC	haihtuva orgaaninen yhdiste
TAME	metyylitertiäärinen amyylieetteri
FCC	leijukatalyyttinen krakkausyksikkö
KTO3	kaasujen talteenottoyksikkö
NKJT	nestekaasujen jakotislausyksikkö
BDH	butadieenin hydrausyksikkö
OKSY	oksygenaattienpoistoyksikkö
ALKY	alkylointiyksikkö
YKP	ylimenokaasujen pesuyksikkö
Off-spec	tuote ei täytä vaadittuja laatuvaatimuksia
Konversio	reagoineen syötön osuus kokonaissyötöstä
FC	automaatti
DA	kolonni
DC	reaktori
FA	säiliö
GA	pumppu

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö suoritettiin Neste Oyj:n Porvoon öljyjalostamolla. Opinnäytetyön tavoitteena on löytää keinoja reaktoreiden syrjäytysten optimointiin sekä katalyytinvaihtoprosessin sujuvuuden ja nopeuden kasvattamiseen. Työssä tutkittiin eri syrjäytysprosessien viemää aikaa ja kartoitettiin syrjäytystä hidastavia tekijöitä. Opinnäytetyön tekemisen aikana yksikössä tehtiin useita katalyytin vaihtoja, joista yksi valittiin työhön tutkittavaksi. Ajankohdat kirjattiin ylös, kun siirryttiin vaiheesta toiseen ja näin saatiin laskettua syrjäytysten ajankäyttö. Käytännön töitä tehtäessä havainnoitiin myös työn haasteita ja hidasteita.

Porvoon öljyjalostamolla sijaitsevassa MTBE-yksikössä tehdään vuosittain useita katalyytinvaihtoja reaktoreille. Katalyytinvaihto on itsessään nopea työvaihe, mutta sitä ennen ja sen jälkeen tehtävät nestesyryjätykset ovat hitaita prosesseja. Syrjäytettäessä reaktorissa oleva aine korvataan toisella aineella ja syntyvä seos syötetään hiljalleen yksikön erotuskolonneihin. Syrjäytykset tehdään ennen katalyytin vaihtoa ja sen jälkeen.

Syrjäytykset aiheuttavat paljon työtä operoinnille. Syrjäytysseokset aiheuttavat operointiongelmia yksikön erotuskolonneissa. Työvaiheesta toiseen siirtyminen vie aikaa ja työvaiheita ei viedä tarpeeksi nopeasti loppuun. Syinä ovat puutteet syrjäytyslinjausten suunnittelussa ja tehottomat laitteet. Roolien epäselvyys ja vajavaiset ohjeet haittaavat ja hidastavat töiden etenemistä. MTBE-yksikössä on puutteita, joiden korjaamisella katalyytinvaihtoa saataisiin nopeutettua.

## 2 MTBE-YKSIKKÖ

MTBE-yksikkö käynnistyi 1980 ja sen tarkoituksena on muuttaa olefiineja eettereiksi. Halutun tuotteen mukaan, yksikön alkoholisyöttönä käytetään joko metanolia tai etanolia. Alkoholit ostetaan jalostamolle ja se pumpataan säiliöalueelta suoraan yksikön alkoholisyöttösäiliöön. Ajotapaa muutetaan tuotteesta saatavan katteen ja markkinatilanteen mukaan. Yleensä yksikkö valmistaa MTBE-tuotetta, eli metyyli-tertääristä butyylietteriä, koska metanoli on selvästi halvempaa kuin etanoli. Opinnäytetyön kirjoitushetkellä yksikkö on metanolisyöttöllä. Etanolisyöttöllä yksikkö tuottaa ETBE-tuotetta, eli etyyli-tertääristä butyylietteriä. (Flink 2018)

MTBE-yksikön hiilivetysyöttönä on NKJT:n buteenijae ja lisäsyöttöinä U24 säiliön varastosyöttö sekä Borealis Oy:n butadieeni-yksikön buteenijae. Buteenijae koostuu pääosin isobuteenista, normaalibutaanista, isobutaanista ja 1-buteenista. Myös muita isomeerejä, sekä kevyempiä ja raskaampia jakeita päätyy yksikön syöttöön. Buteenijakeessa on epäpuhtauksia, joiden poistaminen on erityisen tärkeää katalyyttien toiminnan kannalta. Siksi suuri osa MTBE:n buteenisyötöstä puhdistetaan ammoniumtyypin pesukolonnin DA-1906 avulla. Tässä pesukolonnissa syötöstä pestään veden avulla mahdollisia epäorgaanisia typpiyhdisteitä. Kolonnin pH:ta säädetään pesutuloksen parantamiseksi laimealla rikkihapolla, joka syötetään pesuveden sekaan. Pesukolonnin jälkeen syöttö jatkaa MTBE-yksikön reaktio-osaan tai yksikön ohi suoraan BDH-yksikköön. MTBE:n reaktio-osa voidaan ohittaa esimerkiksi häiriön takia. (Flink 2018)

### 2.1 MTBE-yksikön prosessi

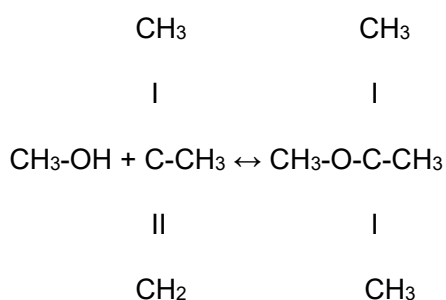
MTBE-yksikön tuotantoprosessi on yksinkertainen. Pesukolonnin DA-1906 jälkeen buteenijae syötetään buteenin syöttösäiliöön FA-1901. Säiliöstä buteenijae syötetään pumpulla GA-1902/S esireaktoriin DC-1904A/B. Syötön sekaan lisätään suhdeseäädön avulla sopiva määrä metanolia säiliöstä FA-1902, pumpulla GA-1901/S. Buteenijakeesta ja metanolista koostuvaa syöttöä puhdiste-



taan esireaktorissa DC-1904A/B epäpuhtauksien minimoimiseksi. Esireaktoreilta puhdistettu syöttö jatkaa synteesisirektoreille DC-1901/02. Ennen synteesisirektoreita syöttöä lämmitetään reagoinnin varmistamiseksi. Synteesisirektoreiden jälkeen syöttöä jäähdytetään ja reaktio viedään loppuun viimeistelyreaktorissa DC-1903. Tuotteen ja reagoimattoman syöttöaineen erottelu tehdään MTBE:n erotuskolonnissa DA-1901. MTBE-tuote poistuu kolonnin pohjalta varastoon ja reagoimaton syöttö jatkaa metanolinpoistokolonniin DA-1902. Pesukolonnissa jäännösalkoholi pestään erilleen reagoimattomasta buteenista veden avulla. Buteeni syötetään BDH-yksikköön jatkokäsiteltäväksi. Alkoholipitoinen vesi jatkaa metanolin talteenottokolonniin DA-1903, jossa alkoholi ja vesi erottuvat toisistaan. Alkoholi palaa yksikön alkoholisyöttösäiliöön ja vesi kiertää kolonneissa pesuvetenä. (Flink 2018)

## 2.2 MTBE-tuote

MTBE, eli metyyli-tertäärinen butyylietteri on hapetettua hiilivetyä. Sitä käytetään bensiinin lisäaineena kasvattamaan tuotteen oktaanilukua. MTBE:n sisältämä happi parantaa polttoaineen palamista ja vähentää siten pakokaasupäästöjä. (Nylund, Ikonen, Rautiola & Kokko 1992, 12-13) Porvoon öljynjalostamolla MTBE-tuotetta valmistetaan metanolin ja isobuteenin reagoitessa ioninvaihtohartsin katalysoimana. Reaktio on esitetty kuviossa 1. (Flink 2018)

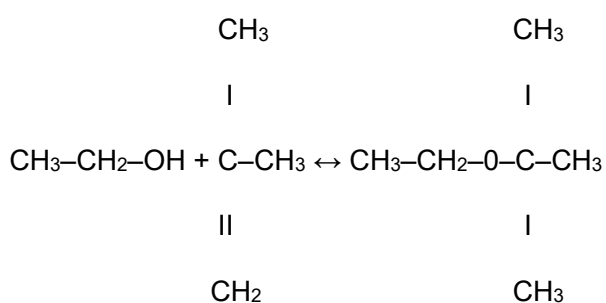


KUVIO 1. Metanolin ja isobuteenin reagointi MTBE:ksi

MTBE on yksi maailman eniten käytetyistä oksygenaateista, syinä tähän ovat helppo valmistusprosessi ja edulliset raaka-aineet. Lisäksi sitä on helppo kuljettaa ja se sekoittuu hyvin bensiiniin. MTBE liukenee myös veteen erittäin hyvin, mikä tekee siitä epämiellyttävän saasteen pohjavedelle. Tästä syystä MTBE:n käyttö on kielletty muutamassa Yhdysvaltojen osavaltiossa. MTBE on kuitenkin luotu alun perin oktaaniluvun kasvattajana korvaamaan tetraetyylilyijyn, joka on selvästi vaarallisempi myrkkyy ympäristölle. (Helda Helsinki 2009)

### 2.3 ETBE-tuote

ETBE, eli etyyli-tertäärinen butyylietteri on kuten MTBE, mutta sen tuotannossa metanoli on korvattu etanolilla. ETBE-tuotetta käytetään bensiinin lisäaineena parantamaan samoja ominaisuuksia kuin MTBE. (Nylund, Ikonen, Rautiola & Kokko 1992, 12-13) ETBE:n tuotannossa käytetty etanoli on bioperäistä, joten se lasketaan biokomponentiksi bensiinissä. ETBE on yksinkertainen tuote, jota on helppo valmistaa, liikutella ja sekoittaa bensiiniin. Porvoon Jalostamolla ETBE-tuotetta syntyy etanolin ja isobuteenin reaktiossa, joka on kuvattu kuviossa 2. (Flink 2018)



KUVIO 2. Etanolin ja isobuteenin reagointi ETBE:ksi

### 2.4 Sivureaktiot

Yksikössä tapahtuu myös sivureaktioita, mutta sivutuotteita syntyy normaaliolosuhteissa hyvin vähän. Syötön sisältämä vesi reagoi isobuteenin kanssa tuottaen

TBA:ta, eli tertiääristä butyylialkoholia. Isobuteenimolekyylit reagoivat keskenään ja tuottavat DIB:tä, eli di-isobutaania. Metanolimolekyylien reagoidessa syntyy DME:tä, eli dimetyylieetteriä. Alkoholin syöttömäärällä ja lämpötilojen hallinnalla vaikutetaan ei-haluttujen sivureaktioiden syntyyn. Liian vähäinen metanolisyöttö aiheuttaa DIB:n syntymistä ja liian korkea lämpötila aiheuttaa DME:n syntymistä. Lämpötilaa hallitaan muuttamalla syötön lämpötilaa ja muokkaamalla synteesisireaktoreiden vesijähdytyksen lämpötilaa ja virtausmäärää. Katalyytin vanhetessa reaktionopeus laskee, jolloin syötön lämpötilaa nostetaan. Näin reaktionopeus saadaan pidettyä halutulla tasolla ja reaktoreiden katalyyttien käyttöikä saadaan pidennettyä. (Flink 2018)

## 2.5 Porvoon jalostamon olefiiniketju

Olefiinit eli tunnetummalta nimeltään alkeenit, ovat tyydyttymättömiä hiilivetyjä. Niissä on vähintään yksi hiilten välinen kaksoissidos. Yleiskaava suoraketjuiselle olefiinille on  $C_nH_{2n}$ . (Britannica encyclopedia) Olefiinien määrä polttoaineessa on rajattu, koska osa niistä ei pala moottorissa ja ne muodostavat tällöin tyypen oksidien ja valon kanssa VOC-päästöjä. VOC-päästöt tuottavat ilmakehään otsonia, joka on ympäristölle ja terveydelle vaarallista. (Neste Oyj 2015) Olefiiniketjun avulla näistä osin haitallisista aineista saadaan tuotettua arvokkaita öljynjalostustuotteita.

Porvoon öljyjalostamon olefiiniketju koostuu seitsemästä prosessiyksiköstä, joista jokaisella on oma tehtävänsä olefiinien käsittelyssä. Leijukatalyyttisessä krakkauksessa, eli FCC:ssä raskasta syöttöä krakataan kevyemmiksi jakeiksi. Bensiini ja sitä kevyemmän aineet johdetaan KTO3:lle, eli kaasujen talteenottoon, joka erottaa syötöstä propaanin ja butaanin erilleen ja syöttää ne edelleen NKJT:lle. Nestekaasujen jakotislauksessa nestekaasua pestään, buteenijae erotetaan ja syötetään edelleen MTBE-yksikköön. MTBE tuottaa eettereitä ja reagoimaton buteeni jatkaa BDH:lle ja siitä edelleen OKSY-yksikköön. BDH ja OKSY ovat olefiiniketjun viimeisen yksikön, eli ALKY:n syötön esikäsittelijöitä. Butadieenien hydrausyksikkö poistaa syötöstä 1,3-butadieenin ja isomeroi 1-buteenia 2-buteeniksi. Oksygenaattienpoistoyksikössä syötöstä poistetaan

oksygenaatit, jotka ovat ALKY:lle katalyyttimyrkkyä. Alkylointiyksikössä tuotetaan korkeaoktaanista alkylaattia. (Siikanen 2018)

### **2.5.1 MTBE:n merkitys olefiiniketjussa**

MTBE:n syötön ja tuotteen laatuun vaikuttavat sitä ennen olefiiniketjussa sijaitsevat yksiköt. Luonnollisesti myös MTBE vaikuttaa sen jälkeisten yksiköiden tuotteiden laatuun ja toimintaan. FCC:n syötön laatu määrittää MTBE:n toisen syöttöaineen, eli buteenijakeen laadun. KTO3- ja NKJT-yksiköt erottelevat buteenijakeen erilleen ja puhdistavat siitä epäpuhtauksia. Epäpuhtauksilla on suuri vaikutus MTBE:n katalyyttien käyttöikään, joten niiden poistaminen on erittäin tärkeää. MTBE-yksikön erotuskolonniin tehtävänä on estää oksygenaattien, eli alkoholin ja MTBE-tuotteen pääsy jatkojalostusyksiköiden syöttöön. (Siikanen 2018) Oksygenaatit ovat katalyyttimyrkkyä ALKY-yksikössä käytetylle fluorivetyhapolle. Oksygenaatit aiheuttavat ALKY:n reaktoreissa raskaan öljyn, eli ASO:n muodostumista, jolloin hapon laatu huononee ja sitä joudutaan regeneroimaan enemmän. (Ahvenlampi 2018) Syrjäytysten aiheuttamat operointiongelmien erotuskolonneissa aiheuttavat siis haittaa myös muille yksiköille.

### **2.6 MTBE-yksikön syöttöhäiriöt**

MTBE-yksikössä tapahtuu toisinaan häiriöitä. Häiriöiden tapahtumisesta on ilmoitettava välittömästi jatkojalostusyksiköille OKSY:lle ja ALKY:lle. Jos jatkojalostusyksiköiden syöttöä ei saada pidettyä vaatimusten mukaisena, yksikkö on ohitettava ja ajettava buteenijake suoraan BDH-yksikköön. (Kautto 2019)

Yksikön buteenisyötön katketessa, esimerkiksi buteenipumpun hajoamisen takia, yksikön metanolisyöttö katkaistaan ja kolonniin ulosotto lopetetaan. Kolonnit asetetaan kokonaispalautukselle. Jos tiedetään että syötönkatko tulee kestämään useita tunteja, esimerkiksi varapumpun puuttuessa, yksikön reaktoreihin ajetaan ylimäärä metanolia. Lisäksi reaktoreiden lämpötila lasketaan alle 40 °C:een. Näin pysäytetään reaktion tapahtuminen ja estetään alkoholin loppuminen reaktoreista. (Kautto 2019)

Alkoholisyötön katkeamisen voi aiheuttaa yksikön metanolipumpun vika tai syöttösäiliön liian matala pinta. Syöttösäiliön pinnan laskeminen voi johtua säiliöalueen pumpun laiteviasta. Mikäli metanolisyöttöä ei saada palautettua viidessä minuutissa, yksikön buteenisyöttö katkaistaan. Liian matalalla alkoholipitoisuudella yksikön reaktio voi edetä hallitsemattomasti. Tällöin metanoli loppuu reaktoreista, buteenit reagoivat keskenään ja polymeroituvat. Reaktoreiden lämpötilat nousevat hallitsemattomasti ja polymerisoitunut buteeni tukkii katalyytin käytökelvottomaksi. (Kautto 2019)

### 3 KATALYTTI

Katalyytti on jokin kemiallisten reaktioiden nopeuttamiseksi käytettävä aine. Katalyytti ei itsessään kulu reaktiossa, mutta sen aktiivisuus laskee ajan myötä. Esimerkiksi epäpuhtaudet, katalyytin vääränlainen käsittely, mekaaninen kuluminen ja prosessihäiriöt, kuten ylikuumeneminen, heikentävät katalyytin aktiivisuutta. Katalyyttien aktiivisuutta voidaan seurata useilla eri prosessimittauksilla, riippuen millainen reaktio on kyseessä. Katalyyttien vaihtaminen aiheuttaa kustannuksia, jätettä ja mahdollisesti tuotantomenetyksiä. Siksi katalyyttien toimintakäytäntöä pyritään aina maksimoimaan. (Pahkamäki & Koivunen 1996) Opinnäytetyössä käsiteltävän katalyytin kaupan nimi ja kirjallisuuslähde pidetään salassa.

#### 3.1 Katalyytin huokoisuus

MTBE-yksikön reaktoreissa käytettävä katalyytti muodostuu pienistä pallonmuotoisista katalyyttipartikkeleista. (Flink 2018) Katalyyttipartikkelit ovat huokoisia, jotta reaktioaineiden ja katalyytin kontaktipinta olisi mahdollisimman suuri. Tällöin katalyytin pinnalla olevat aktiiviset kohdat pääsevät hyvin kosketuksiin syöttöaineiden kanssa ja reagointi on tehokasta. MTBE:n katalyytin aktiiviset kohdat ovat happamia sulfoniryhmiä. (Pahkamäki & Koivunen 1996)

Katalyytin huokokset sitovat tietyn määrän nestettä, joka jää jäljelle esimerkiksi katalyytin huuhtelun jälkeen. Tämä katalyytin sitoma nestemäärä on työn kannalta olennaista tutkia, koska sen avulla voidaan laskea esimerkiksi syrjäyttämiseen vaadittavan metanolin määrää suhteessa katalyyttiin sitoutuneen veden määrään reaktorissa. Katalyytin teknisissä tiedoissa kerrotaan sen keskimääräinen huokostilavuus massaansa nähden. Tiedoissa mainitaan myös partikkeleiden halkaisijat, sekä tietoa katalyytin kutistumisesta eri aineesta toiseen siirryttäessä.

### 3.1.1 Nesteen sitoutuminen katalyytin huokosiin

Katalyytin huokokset sitovat nestettä ja tämä hidastaa syrjäytysprosessia, koska reaktoria tyhjennettäessä kaikki neste ei tule ulos vaan osa jää sitoutuneeksi katalyyttiin. Sama vesimäärä on myös saatava kuivauksen avulla reaktorista pois ennen synteessireaktoreiden avausta. Katalyytin sitoman vesimäärä pystytään määrittelemään laskemalla katalyyttipartikkelien huokosten tilavuus. Katalyyttiin sitoutunut vesimäärä voidaan laskea seuraavasti:

$$V_v = V_h \times m_k \quad (\text{kaava 1})$$

jossa:

$V_v$  = veden tilavuus (l)

$V_h$  = huokostilavuus (l/kg)

$m_k$  = katalyytin massa (kg)

Lasketaan esimerkkinä sitoutuneen veden tilavuus reaktorissa DC-1901 käytetäessä katalyyttiä 7000 litraa, eli 5600 kg.

$$0,35 \frac{l}{kg} \times 5600 \text{ kg} = 1960 \text{ l}$$

Katalyytin huokosiin sitoutuvan nestemäärän tilavuus on siis noin 2000 litraa.

### 3.2 Katalyyttimyrkyt

Yksikön syöttöbuteeni sisältää epäpuhtauksia, jotka aiheuttavat haittaa katalyyteille. Epäpuhtauksia ovat metalliyhdisteet, esimerkiksi natrium ja emäksiset typpiyhdisteet, kuten ammoniakki ja asetonitriili. Asetonitriiliä käytetään BDY-yksikössä ja osa siitä voi tulla sivujakeen mukana MTBE:hen. Natrium on peräisin KTO3-yksikön lipeäpesusta. Epäpuhtaudet reagoivat katalyytin aktiivisten kohtien sulfoni-ionien kanssa ja laskevat näin katalyytin aktiivisuutta. (Kautto 2019)

#### 4 MTBE-YKSIKÖN SYRJÄYTETTÄVÄT REAKTORIT

MTBE-yksikössä on viisi reaktoria, joihin joudutaan tekemään toisinaan katalyytin vaihtoja. Reaktorit ovat synteesireaktorit DC-1901/02, viimeistelyreaktori DC-1903 ja esireaktorit DC-1904A/B. Syrjäytystä varten jokaiselle reaktorille on rakennettu oma kiinteä kattilavesilinja ja kiinteä metanolilinja. Syrjäytysseoksille on omat syrjäytyslinjat ja automaattit, joilla säädetään syrjäytyksien nopeutta. Alkoholimesteokaasuseos syötetään suotimen FD-1902 kautta erotuskolonnein DA-1901 putkilinjaa pitkin, johon jokaiselta reaktorilta on oma liitäntä. Alkoholivesiseos ohjataan kolonnin DA-1903:n syöttösäiliöön FA-1905 linjaa pitkin, johon jokaiselta reaktorilta on oma haaransa.



## 4.1 Nestesyryjäytys

Kaikki MTBE-yksikössä tehtävät syrjäytykset ovat nestesyryjäytyksiä. Niissä neste korvaa toisen nesteen hiljalleen. Syrjäyttävää nestettä syötetään syrjäytettävään reaktoriin. Seosta otetaan reaktorista ulos syrjäytyslinjassa sijaitsevan syrjäytysautomaatin kautta. Automaatilla säädetään syrjäytysseoksen ulostulomäärää ja näin hallitaan syrjäytysprosessin nopeutta. Syrjäyttävän aineen määrä seoksessa alkaa hiljalleen lisääntyä. Syrjäytyksen etenemistä voidaan seurata helposti syrjäytyslinjaan sijoitetusta tiheysmittauksesta. Syrjäytyslinjoissa on näytteenottoapaikat, joista otettujen näytteiden analyysien perusteella voidaan varmistua, että syrjäytys on valmis. Mikäli reaktorissa on eri korkeuksilla sijaitsevia lämpötilamittauksia, niiden avulla voidaan myös päätellä millä korkeudella syrjäyttävän ja syrjäytettävän aineen rajapinta kulkee. Syrjäytysten nopeuttamisen kannalta on olennaista tutkia syrjäytysten tuottamia syrjäytysseosmääriä. Syrjäytyksen tuottaman syrjäytysseoksen määrä voidaan laskea seuraavasti:

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s} \quad (\text{kaava 2})$$

$V_s$  = syrjäytysseoksen tilavuus

$m_s$  = syrjäytysseoksen massa

$\rho_s$  = syrjäyttävän nesteen tiheys

## 4.2 Esireaktorit DC-1904A ja 1904B

Reaktorit DC-1904A ja B ovat ioninvaihtohartsilla täytettyjä suojapetireaktoreita ja niiden tarkoituksena on poistaa syötöstä katalyyttimyrkkyjä. Reaktorit ovat tilavuudeltaan 5,33 m<sup>3</sup> ja niiden suurin sallittu käyttöpaine on 30 baaria. Reaktorit toimivat rinnan, yleensä toinen on linjassa ja toiseen tehdään samanaikaisesti katalyytin vaihtoa. Esireaktori otetaan katalyytinvaihtoon, kun kahden kuukauden käyttöjakso on täynnä tai paine-ero kasvaa arvoon 150 kPa. Paine-eron kasvaessa tätä suuremmaksi linjassa oleva reaktori alkaa vaikuttaa yksikön virtaukseen heikentäväksi. Reaktoreiden syöttö tulee buteenin syöttösäiliöstä putkilinjaa pitkin, johon yhtyy metanolivirta metanolin syöttösäiliöstä. Syötön ja re-

aktorin lämpötila pyritään pitämään mahdollisimman matalana, jotta esireaktoreissa ei syntyisi tuotetta. (Flink 2018)

### 4.3 Synteesireaktorit DC-1901 ja DC-1902

Reaktorit DC-1901 ja DC-1902 ovat putkireaktoreita ja ne toimivat rinnan. Syöttö reaktoreille tulee esireaktoreilta DC-1904A/B. Buteenijae ja metanoli esilämmitetään kolmessa lämmönvaihtimessa reaktion nopeuttamiseksi. Reaktorit ovat reaktiopuolen tilavuudeltaan 9,1 m<sup>3</sup> ja jäähdytysvesipuolen tilavuus on 9,9 m<sup>3</sup>. Reaktiopuolen suurin sallittu käyttöpaine on 30 baaria. MTBE-tuote syntyy pääosin näissä reaktoreissa. Katalyytti on reaktorissa putkissa ja vaipassa kiertää jäähdytysvesi. Jäähdytysveden tarkoitus on pitää reaktori sopivassa lämpötilassa, jotta reagointi tapahtuisi, mutta ei etenisi liian pitkälle. Reaktoreiden liitännät on tehty siten, että toinen reaktori voidaan tarvittaessa ottaa pois linjasta, esimerkiksi katalyytinvaihdon ajaksi. Synteesireaktorit otetaan katalyytin vaihtoon, kun paine-ero reaktorissa nousee noin arvoon 200 kPa. Reaktoreiden katalyytit vaihdetaan yleensä peräkkäin, jotta niiden ajaminen rinnakkain olisi mahdollisimman yksinkertaista ja syöttö voitaisiin jakaa tasaisesti molemmille reaktoreille. (Flink 2018)

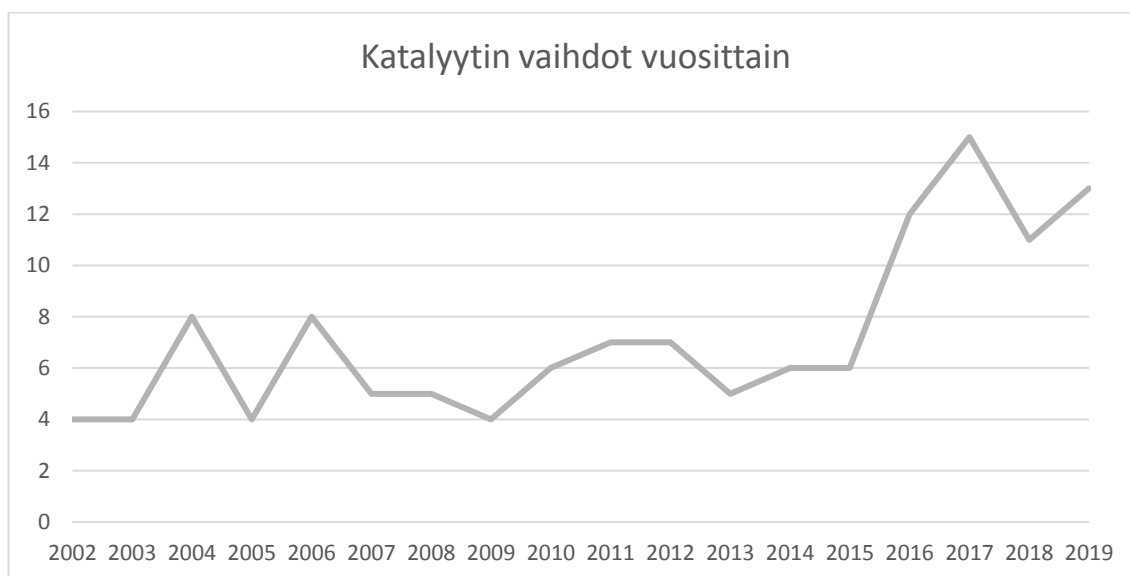
### 4.4 Viimeistelyreaktori DC-1903

Viimeistelyreaktorissa DC-1903 metanolin ja isobuteenin reaktio pyritään saattamaan mahdollisimman pitkälle alhaisemmassa lämpötilassa kuin synteesireaktoreilla. Syöttö synteesireaktoreilta jäähdytetään lämmönvaihtimen avulla ja syötetään viimeistelyreaktorille. Reaktorin tilavuus on 31,3 m<sup>3</sup> ja suurin sallittu käyttöpaine 30 baaria. Reaktori on linjattu viimeiseksi reaktoriksi ennen tuotteen käsittelyä MTBE:n erotuskolonnissa, mutta voi myös tarvittaessa olla kokonaan pois linjasta, mikäli molemmat synteesireaktorit ovat käytössä. Reaktorin katalyytti vaihdetaan, kun reaktorissa ei enää havaita kunnollista lämpötilamuutosta. Lämpötilamuutos kertoo reaktorissa tapahtuvasta reaktiosta, jonka eksotermisyys aiheuttaa lämpötilan nousua. Mikäli lämpötilan nousua ei tapahdu, reaktio-

rin katalyytti ole enää aktiivinen. Reaktorin syrjäyttäminen vie selvästi enemmän aikaa, kuin pienempien reaktoreiden syrjäytys. (Flink 2018)

## 5 KATALYTTIN VAIHDOT MTBE-YKSIKÖSSÄ

Vuonna 2019 katalyyttitöitä tehtiin MTBE-yksikössä yhteensä 12 kertaa. Lisäksi tehtiin yksi katalyytin lisäys, johtuen asennusvirheestä katalyyttitöissä. Katalyyttien vaihdot jakaantuivat reaktoreille siten, että synteesireaktoreille tehtiin yhteensä kuusi katalyytin vaihtoa, esireaktoreille viisi ja viimeiselelyreaktorille kaksi, joista toinen oli katalyytin lisäys. Katalyyttitöiden määrä on kasvanut selvästi vuosien varrella, kuten kuviosta 3 nähdään. Kuviossa 3 on kuvattu katalyytin vaihdot vuosittain alkaen vuodesta 2002, koska tällöin myös esireaktoreiden katalyyttien vaihtoja on alettu taulukoimaan. Vuonna 2019 reaktoreihin lastattiin viittä eri katalyyttiä. Katalyytin valinta perustuu saatavuuteen ja käyttötarkoitukseen. (Kautto 2020)



KUVIO 3. Katalyytin vaihdot vuosittain

### 5.1 Katalyytinvaihtoprosessi

Katalyytinvaihtoprosessi alkaa normaalisti siitä, kun jonkin reaktorin paine-eron havaitaan nousseen katalyytinvaihtorajalle. Paine-eron nouseminen on yleensä tasaista ja hidasta, joten yksikön käyttöinsinööri on hyvin tietoinen vallitsevasta tilanteesta. Paine-eron lähestyessä vaihtorajaa, käyttöinsinööri luo aikataulun,

jossa määritellään, milloin reaktori ohitetaan ja syrjäytysprosessit aloitetaan. Insinööri kykenee edellisten syrjäytysten perusteella määrittelemään työlle aikataulun, jonka perusteella voidaan tilata urakoitsija vaihtamaan katalyytti. Aikataulun laadinnan jälkeen vastuu työn suorittamisesta siirtyy operoinnille ja päivähenkilöstölle. Reaktorin eristäminen ja syrjäytysprosessit suoritetaan ohjaamo-operaattorin ja kenttäoperaattorin yhteistyöllä. Reaktorin sokeoinnin suorittaa urakoitsija ja kenttäoperaattori valvoo töiden suorittamista. Syrjäytysprosessien valmistuttua kenttäoperaattori varmistaa, että töiden aloittaminen on turvallista. Urakoitsijat vaihtavat katalyytin ja sulkevat reaktorin. Operaattori suorittaa painekokeen vedellä ja mikäli reaktori on tiivis, aloitetaan katalyytin vesihuuhtelu. Vesihuuhtelu on valmis, kun ulostuleva vesi on kirkasta ja se pysyy kirkkaana useamman tunnin. Reaktori tyhjenetään vedestä ja aloitetaan syrjäytysprosessit. Syrjäytysprosessien valmistuttua reaktori otetaan linjaan.

Reaktorin syrjäytysten eteneminen ennen katalyytin vaihtoa etenee yleensä aikataulun mukaisesti ja lastaus päästään tekemään aikataulussa määriteltynä päivänä. Hidasteita voi tulla esimerkiksi syrjäytysten aiheuttamista operointiongelmista erotuskolonneissa. Tällöin syrjäytysnopeutta voidaan joutua hidastamaan ja jopa lopettamaan syrjäytys kokonaan, mikäli alkoholia päätyy liikaa tuotteen joukkoon tai jatkojalostusyksiköiden syöttöön. Mahdolliset laiterikot, kuten syöttöpumppujen hajoaminen tai muu yksikön alasajoon johtava syy, voi hidastaa töiden etenemistä.

Katalyytin vaihdon jälkeen tehtäviä töitä ei ole aikataulutettu, joten niiden etenemisessä tulee useammin viivästyksiä. Viivästykset johtuvat heikosta seurannasta. Katalyytin huuhtelussa ulostulevan veden ulkonäköä ei käydä tarkastamassa ja huuhtelua jatketaan liiallisesti. Syrjäytysseosten tiheyttä ei seurata tarkasti ja syrjäytystä jatketaan pidempään kuin olisi tarpeen. Osa viivästyksistä voi johtua yksinkertaisesti kiireestä. MTBE:n kenttä- ja ohjaamo-operaattoreilla on vastuullaan useampia yksiköitä, joten muissa yksiköissä tehtävät kiireellisemmät työt vievät huomiota ja aikaa MTBE:n töiltä.

## 5.2 Katalyytinvaihtoprosessien haitat yksikön tuotannolle

Katalyytin vaihdosta on haittaa yksikön reaktio-osan toimintaan, kun toinen synteesireaktoreista tai viimeistelyreaktori on pois käytöstä. Normaalisti syöttö molemmille synteesireaktoreille on noin 20 tonnia tunnissa. Kun toinen reaktoreista ohitetaan, toisen syöttö maksimoidaan noin 25 tonniin tunnissa. Loput syötetään ohituksen kautta suoraan viimeistelyreaktoriin. Viimeistelyreaktorin syötön lämpötilaa on tällöin nostettava isobuteenikonversion kasvattamiseksi. Mahdollinen liiallinen lämmönnousu viimeistelyreaktorissa aiheuttaa dimeetylieetterin muodostumista metanolimolekyylien reagoidessa keskenään ja siksi ajotapa ei ole optimaalinen. Viimeistelyreaktorin ollessa pois linjasta synteesireaktoreiden tuote ajetaan suoraan MTBE-erotuskolonneihin ja reaktion viimeistely jää tällöin pois. Tämä voi aiheuttaa tuotesaannon ja isobuteenikonversion huonontumista. Samalla viimeistelyreaktorin katalyytin deaktivoituminen nopeutuu. Syrjäytyksiä tehdessä syöttöaineita metanolia ja buteenia kuluu suuria määriä. Syrjäytyksessä käytetty reagoimaton buteeni jatkaa seuraaviin yksiköihin, mutta reagoimaton metanoli kiertää yksikössä ja kuormittaa MTBE-erotuskolonnia ja metanolin erotuskolonnia.

## 6 SYRJÄYTYSPROSESSIT

Syrjäytyksiä tehdään, jotta reaktoreiden katalyyttien vaihtaminen olisi mahdollista. Katalyyttejä joudutaan vaihtamaan, koska ne likaantuvat, tukkeutuvat ja kuluvat loppuun. Katalyyttimyrkyt laskevat katalyytin aktiivisuutta. Liian pitkälle etenevä reagointi aiheuttaa polymeroitumista reaktorissa ja tämä kiinteä tuote haittaa reaktorin läpivirtausta. (Flink 2019)

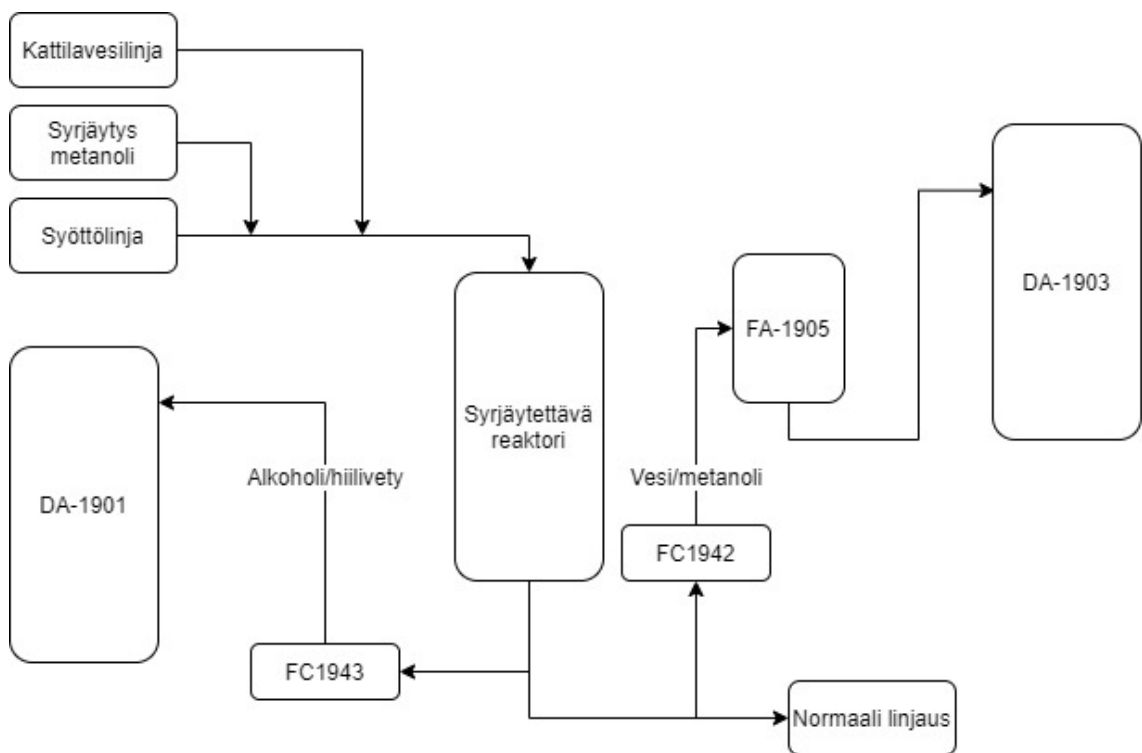
### 6.1 Syrjäytykset MTBE-yksikössä

Syrjäytyksien tekeminen on välttämätöntä turvallisuuden varmistamiseksi. MTBE-yksikön nestekaasusyöttö sisältää pienen määrän butadieeniä, joka on syöpävaarallinen aine. Tämän takia reaktorin sisällöksi halutaan vaihtaa jokin vaaraton neste, eli vesi. Nestekaasua ei voida kuitenkaan syrjäyttää suoraan vedellä, koska syntyvää syrjäytysseosta ei voitaisi käsitellä yksikön erotuskolonneissa. Tämän takia nestekaasu on syrjäytettävä ensin metanolilla, jolloin syntyvä nestekaasualkoholiseos voidaan syöttää MTBE-erotuskolonneihin. Alkoholin syrjäytettyä nestekaasun, reaktoria ei voida tyhjentää viemäriin, koska alkoholi tuhoaisi jätevesipuhdistamon bakteerit. Alkoholi syrjäytetään vedellä ja syntyvä syrjäytysseos syötetään metanolin talteenottokolonneihin. Vesilastissa oleva reaktori voidaan tyhjentää viemäriin ja tämän jälkeen reaktori päästään avaamaan mahdollisimman turvallisesti. (Flink 2019)

Käytetty katalyytti on jätettä. Syöttöaineita sisältävän katalyytin käsittely ei ole turvallista, joten syrjäytysten avulla katalyytistä poistetaan sen sisältämä syöttöaine. Vähemmän vaarallisen jätteen käsittely on myös edullisempaa, joten syöttöainejäämiä on vältettävä. Tämä voidaan varmistaa syrjäytysten tarkalla seurannalla ja varmistamalla eri syrjäytysvaiheiden valmistuminen analyysien avulla.

### 6.1.1 Syötön syrjäytys alkoholilla

Syötön syrjäytys tapahtuu syöttämällä alkoholia reaktoriin. Alkoholi pumpataan pumpulla GA-1901/S säiliöstä FA-1902. Avataan alkoholin syrjäytyslinjan ja hiilivetyalkoholisyrjäytyslinjojen sokeointi. Reaktorin ulostulo linjataan kolonniin DA-1901 ja annetaan syrjäytystä, kunnes reaktorin sisältö on 95 % alkoholia. Syrjäytysseoksen virtausta kolonniin DA-1901 säätelee virtausautomaatti FC1943. (Flink 2019) Syrjäytysprosessin linjaukset on kuvattu yksinkertaistettuna kuviossa 4.



KUVIO 4. Syrjäytysprosessin linjaukset yksinkertaistettuna

### 6.1.2 Alkoholin syrjäytys vedellä

Alkoholin syrjäytettyä syötön aloitetaan alkoholin syrjäytys vedellä. Tämä tapahtuu syöttämällä vettä reaktoriin kiinteää kattilavesilinjaa pitkin. Avataan kattilaveden syrjäytyslinjan alkoholivesisyrjäytyslinjojen sokeoinnit. Reaktorista ulostuleva seos johdetaan kiinteää syrjäytyslinjaa pitkin säiliöön FA-1905 ja siitä edelleen kolonniin DA-1903. Syrjäytys lopetetaan, kun reaktorin alkoholipitoisuus on



laskenut alle yhteen prosenttiin. Syrjäytysseoksen virtausta säiliöön FA-1905 säättää virtausautomaatti FC1942. (Flink 2019)

### **6.1.3 Veden syrjäytys alkoholilla**

Katalyytin vaihdon jälkeen reaktori on vesilastissa. Vapaa vesi lasketaan reaktorista viemäriin ja katalyyttiin sitoutunut vesi syrjäytetään reaktorista alkoholilla, kuten kuviossa 4 on esitetty. Alkoholilla syötetään reaktoriin jälleen pumpulla GA-1901/S säiliöstä FA-1902. Avataan alkoholien syrjäytyslinjan ja alkoholivesisyrjäytyslinjan sokeointit. Syrjäytysseos johdetaan syrjäytyslinjaa pitkin säiliöön FA-1905 ja siitä edelleen kolonniin DA-1903. Syrjäytystä jatketaan, kunnes vesipitoisuus on alle kaksi prosenttia. (Flink 2019)

### **6.1.4 Alkoholien syrjäytys syötöllä**

Ennen reaktorin linjaan ottoa reaktorissa oleva alkoholi täytyy syrjäyttää. Tämä tapahtuu poistamalla syöttölinjan sokeointi, avaamalla syöttölinjan venttiiliä ja purkamalla hiilivetyalkoholisyrjäytyslinjan sokeointi. Ulostulo linjataan kolonniin DA-1901. Syrjäytystä jatketaan, kunnes syöttö on syrjäyttänyt alkoholien. Tämän jälkeen reaktori voidaan ottaa hitaasti linjaan. (Flink 2019)

## **6.2 TAME-yksikkö**

Samankaltaisia syrjäytysprosesseja tehdään Nesteellä myös TAME-yksikössä, joka tuottaa metyyli-tertääriamiyylitieriä. Yksikön tuote on lähes vastaava bensiniin lisäaineena käytettävä eetteri kuin MTBE ja ETBE. TAME:n prosessi on hieman erilainen, mutta syrjäytykset ovat käytännössä samanlaisia.

TAME-yksikön reaktorien nimitykset ovat hiukan erilaiset. Syöttöä esikäsittelee hydrausreaktori, jonka tehtävänä on poistaa dieenejä. Dieenit ovat kaksoissidoksellisia hiilivetyjä, jotka reagoivat erittäin nopeasti happamissa olosuhteissa

ja polymeroituvat reaktorissa. Siksi niiden toinen kaksoissidos poistetaan hyd-rausreaktoreissa selektiivisen hydrauksen avulla. (Uusitalo 2018)

TAME-yksikössä on kolme esireaktoria, joita käytetään tuotteen muodostami- seen toisin kuin MTBE:ssä. Reaktorit ovat kiintopetireaktoreita, joissa on vas- taava katalyytti kuin MTBE:n reaktoreilla. Esireaktorit tuottavat kaksi kolmas- osaa yksikön tuottamista eettereistä. Jokainen reaktori voidaan ohittaa erik- seen, joten katalyytti voidaan vaihtaa tarvittaessa käynnin aikana. (Uusitalo 2018)

TAME-yksikössä ei ole itsessään pääreaktoria ja viimeistelyreaktoreina toimivat sivureaktorit. Sivureaktorien syöttö kulkee ensin pääkolonnin läpi, jossa syötös- tä poistuvat hydrausreaktoreiden ylijäämävyty, osa kevyistä hiilivedyistä ja me- tanolista. Pääkolonnin pohjalta syöttö ohjataan sivureaktoreiden syöttösäiliöön. Ennen reaktoreita syöttöön lisätään tarvittava määrä alkoholia. Sivureaktoreita on kaksi ja ne voidaan ohittaa yksitellen, esimerkiksi katalyytin vaihtoa varten. (Uusitalo 2018)

### **6.2.1 TAME-yksikön syrjäytykset**

TAME-yksikössä veden syrjäytys alkoholilla tapahtuu samalla tavalla kuin MTBE-yksikössä. Vesi syrjäytetään reaktoreista ylhäältä alaspäin. Reaktoreita ei kuitenkaan tyhjennetä vedestä vaan metanolin syöttäminen aloitetaan suo- raan vesilastissa olevaan reaktoriin. Reaktorit voidaan syrjäyttää tarvittaessa yhtä aikaa sarjassa. Ulostulo linjataan viemäriin ja seurataan tiheyden muutosta analysoimalla jatkuvasti. Kun tiheys laskee alle arvon  $997 \text{ kg/m}^3$ , ulostulo linja- taan yksikön vesimetanolisäiliöön. Yksikön molemmat metanolipumput voidaan ottaa käyttöön ja näin saadaan selvästi suurempi syrjäytysnopeus. Seoksen syöttäminen vesimetanolisäiliöön ei aiheuta haittaa muihin prosessin vaiheisiin. (Uusitalo 2018)

Vesimetanolisäiliö on patolevyllä varustettu vaakasäiliö, jossa hiilivetyfaasi erot- tuu vesimetanoliseoksesta. Hiilivetyfaasi havaitaan rajapintamittauksella ja hiili- vedyt voidaan poistaa säiliöstä nostamalla vesimetanolipintaa. Kevyet kaasut

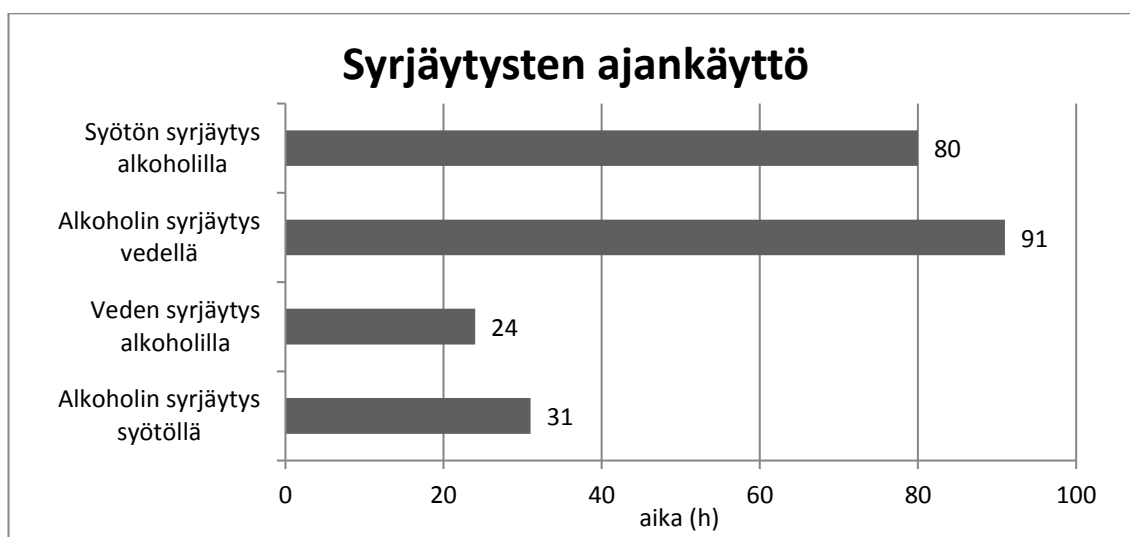
johdetaan säiliöstä YKP-yksikön kompressoreille tai soihduun. Vesimetanoli syötetään eroteltavaksi MTBE:n metanolin talteenottokolonniin. Hiilivetypuoli voidaan tyhjentää off-spec-säiliöön K-13, sivukierron syöttösäiliöön tai metanolin syöttösäiliöön. (Uusitalo 2018)

Kuten alkoholisyrrjäytyksen tapauksessa, syötöllä syrjäyttäessä reaktorit voidaan syrjäyttää sarjassa tai yksittäin. Syrjäytysseos linjataan varastosäiliöön K-13, joten syrjäytysnopeus ei ole rajoitettu. Syrjäytys lopetetaan, kun viimeisenä linjassa olevassa reaktorissa on yksi kolmasosa metanolia. (Salmi, Mikkola 2019)

TAME:n metanolin syöttöpumppuja GA-35001/S voidaan käyttää rinnakkain, koska varapumpulla GA-35001S on pumppujen yhteisen minimikiertolinjan automaatin ohittava, kuristuslevyllä varustettu minimikierto. Lisäksi varapumpun painepuolelta lähtee erillinen linja, joka haaroittuu esireaktoreiden sisäänmenoihin Varsinainen pumppu voi siis syöttää normaalisti metanolia syötön sekaan, samalla kun varapumppu pumppaa metanolia syrjäytettävälle esireaktorille. Sivureaktoreiden sisäänmenolinjoihin haaroittuva syrjäytyslinja lähtee metanolipumppujen yhteisestä minimikiertolinjasta. (Salmi, Mikkola 2019)

## 7 ESIMERKKISYRJÄYTYS

Merkitsemällä ylös eri syrjäytysprosessien ajankohdat pystyttiin laskemaan melko tarkka ajankäyttö reaktorin katalyytin vaihdolle. Esimerkkinä tässä on käytetty reaktorin DC-1901 katalyytin vaihtoa, jonka valmistelut aloitettiin 12.11.2019 ja reaktori otettiin linjaan 2.12.2019. Aikaa kului siis 22 päivää ja tämä noin kolme viikkoa on normaalia pidempi synteessireaktoreiden katalyytinvaihtoon kuuluva aika. Keskimäärin katalyytinvaihto synteessireaktorille kestää noin 16 päivää syötönlaskusta linjaan ottoon. Ylimääräinen aika tässä syrjäytyksessä johtui erittäin pitkästä katalyytin kuivauksesta. Syrjäytysten ajankäyttö on esitetty kuviossa 5.



KUVIO 5. Syrjäytysten ajankäyttö

## 7.1 Ajankäyttö ja syrjäytysseosten tilavuudet

Reaktorin syrjäytykset ennen katalyytin vaihtoa kestivät noin seitsemän vuorokautta. Syötön syrjäytys alkoholilla vei noin 80 tuntia ja alkoholien syrjäytys vedellä 91 tuntia. Tämän jälkeen tehtiin typpikuivaus ja reaktori avattiin. Kyseisten syrjäytysten tuottamat syrjäytysseosmäärät voidaan laskea seuraavasti:

Syötön syrjäytys alkoholilla, seoksen massa:

$$250 \frac{kg}{h} \times 80 h = 20000 kg$$

Syrjäytysseoksen tilavuus lasketaan metanolin tiheyden avulla:

$$\frac{20000 kg}{792 \frac{kg}{m^3}} = 25,252 m^3 \approx 25\,300 l$$

Alkoholien syrjäytys vedellä, seoksen massa:

$$200 \frac{kg}{h} \times 91 h = 18200 kg$$

Tilavuus lasketaan veden tiheyden avulla:

$$\frac{18200 kg}{997 \frac{kg}{m^3}} = 18,254 m^3 \approx 18\,300 l$$

Katalyytin vaihdon jälkeiset syrjäytykset veivät aikaa hieman yli kaksi vuorokautta. Veden syrjäytys alkoholilla 24 tuntia ja alkoholin syrjäytys syötöllä 31 tuntia. Syötöllä syrjäytys tehtiin keskimäärin noin 200 kg/h virtausnopeudella. Kyseisten syrjäytysten tuottamat syrjäytysseosmäärät voidaan laskea seuraavasti:

Veden syrjäytys alkoholilla, syrjäytysseoksen massa:

$$400 \frac{kg}{h} \times 24 h = 9600 kg$$

Seoksen tilavuus alkoholien tiheyden avulla:

$$\frac{9600 kg}{792 kg/m^3} = 12,121 m^3 \approx 12\,100 l$$

Alkoholin syrjäytys syötöllä, syrjäytysseoksen massa:

$$200 \frac{kg}{h} \times 31 h = 6200 kg$$

Seoksen tilavuus isobuteenin tiheyden avulla:

$$\frac{6200 kg}{588 \frac{kg}{m^3}} = 10,544 m^3 \approx 10\,500 l$$

Veden syrjäyttäminen alkoholilla on selvästi nopeampaa kuin alkoholin syrjäyttäminen vedellä, koska reaktori lasketaan ennen syrjäytystä tyhjäksi vedestä ja ajankäytössä näkyy vain sitoutuneen veden syrjäytys. Reaktorin alkoholitäyttö vie kuitenkin useita tunteja, joka hieman vääristää tulosta. Alkoholin syrjäytys syötöllä on myös selvästi nopeampaa kuin syötön syrjäytys alkoholilla. Tähän on syynä luultavasti, että syrjäytysnopeutta on optimoitu paremmin ohjaamo-operaattorin toimesta ja tiheyden muutoksen loppumiseen on reagoitu nopeammin. Lisäksi syrjäytykset ennen katalyytinvaihtoja ovat selvästi kriittisempiä, koska reaktori avataan niiden jälkeen. Valmistellessa reaktoria linjaan ottoon

syrjäytykset eivät ole yhtä kriittisiä, koska syöttö sisältää itsessään alkoholia ja liiallinen alkoholi poistuu reaktorista nopeasti linjaan ottamisen jälkeen.

## 7.2 Huomioita prosessin kulusta

Esimerkkisyrjäytyksessä katalyytin vaihtoon menevän reaktorin DC-1901 paine-ero oli lähellä vaihtorajaa jo hyvissä ajoin ennen syrjäytyksen alkua. Paine-eron kasvua jouduttiin hillitsemään 6.11–7.11 nostamalla portaittain DC-1902 syöttöä noin kuusi tonnia ja laskemalla vastaavasti DC-1901:n syöttöä kaksi tonnia. Samalla yksikön kokonaissyöttöä nostettiin. Paine-ero laski DC-1901:llä, mutta vastaavasti nousi DC-1902:lla. DC-1901 ohitus tehtiin 12.11 ja samalla DC-1902:n syöttö maksimoitiin 25 tonniin tunnissa. Reaktoreiden yhteisen ohituksen kautta ajettiin noin 10 tonnia tunnissa viimeistelyreaktoriin DC-1903. Reaktorin linjaan otossa reaktorin DC-1901 syöttö nostettiin noin 18 tonnin tunnissa ja DC-1902 syöttö laskettiin samalle tasolle. Ohituksen kautta ajaminen lopetettiin. DC-1902 paine-ero laski ja mutta jäi korkeammalle tasolle kuin ennen toisen reaktorin syrjäytystä. Nousu oli kuitenkin normaalia syrjäytyksen viemään aikaan nähden. MTBE-tuotteen määrässä ei ollut nähtävissä selvää muutosta syrjäytyksen aikana.

## 8 KATALYTTIN VAIHTOA HIDASTAVAT TEKIJÄT

Katalyytinvaihdossa on suuri määrä vaiheita, jotka vaativat seuranta- ja ope-  
rintia. Syrjäytykset ovat prosessissa epänormaali tila ja siksi niiden virtausno-  
peudet ovat rajallisia. Rajatuilla virtausnopeuksilla pyritään välttämään operoin-  
tiongelmiä, jotka ovat seurausta jonkin syrjäytyskomponentin liiallisesta määrästä  
yksikön erotuskolonneissa. Syrjäytysten lisäksi katalyytinvaihtoprosessi sisäl-  
tää useita muita työvaiheita ja toimintatapoja, joita nopeuttamalla ja selkeyttä-  
mällä saataisiin koko prosessia nopeutettua. Samalla voitaisiin kehittää työnte-  
kijöiden osaamista ja lisätä turvallisuutta.

### 8.1 DA-1901 operointiongelmat

DA-1901, eli MTBE-erotuskolonne on tislauskolonne, jonka tehtävä on erottaa  
MTBE:stä reagoimattomia buteeneja ja metanolia. Kolonnin alimenosta saa-  
daan valmista MTBE-tuotetta ja ylivirtauksesta reagoimattomat buteenit sekä  
metanoli. Syrjäytysvaiheissa, joissa syrjäytetään syöttöä alkoholilla tai alkoholia  
syötöllä, ulostulovirtaus linjataan kolonneihin DA-1901. Prosessin ollessa normaali-  
tilassa kolonnissa virtaa vain pieni määrä reagoimatonta metanolia. Syrjäytyk-  
sen aikana alkoholin määrä kasvaa ja se aiheuttaa kolonnissa liiallista lämpöti-  
lan nousua, joka sekoittaa kolonnin toimintaa. MTBE-tuotetta voi tällöin päätyä  
enemmän ylimenovirtaan ja siitä edelleen jatkojalostusyksiköihin. Alkoholin  
määrä voi lisääntyä alimenotuotteen joukossa ja se heikentää MTBE-tuotteen  
laatua. Syrjäytysalkoholin määräksi kolonnin syöttöön onkin siksi määrätty mak-  
simissaan 250 kg/h. (Flink 2019)

### 8.2 DA-1903 operointiongelmat

Metanolin talteenottokolonne DA-1903 on tislauskolonne, jonka tehtävänä on  
erottaa metanoli pesuvedestä. Kolonnin syöttö tulee säiliön FA-1905 kautta me-  
tanolinpoistokolonnista DA-1902. Talteenottokolonnin huipusta ulostuleva puh-  
das metanoli palautetaan kolonneihin ja osa metanolin syöttösäiliöön. Syrjäytys-



vaiheissa, joissa alkoholia syrjäytetään vedellä tai vettä alkoholilla, syrjäytysesos linjataan metanolipitoisen veden säiliöön FA-1905. Lisääntyvä metanolin määrä kolonnissa aiheuttaa lämpötilan nousua, joka kiehuttaa vettä ylimenon joukkoon ja vaikuttaa siten ylimenometanolin laatuun heikentävästi. (Backas 1997) Operointiongelmien välttämiseksi, kolonnille tulevan syrjäytysalkoholin maksimimäärä on 250 kg/h. (Flink 2019)

### **8.3 Reaktorien metanolitäytön hitaus**

Katalyytin vaihdon ja huuhtelun jälkeen reaktori tyhjenetään vedestä. Tämän jälkeen reaktori täytetään alkoholilla. Alkoholitäyttö kestää kauan, koska metanolipumppujen GA-1901/S tuotto ei ole riittävä. Vain yksi pumppu voi olla kerrallaan linjassa, yhteisen minimikiertolinjan takia. Tällöin täytettävälle reaktorille otettava metanolisyötön sivuvirta on erittäin pieni vain noin 500 kg/h. Minikiertovirran täytyisi olla selvästi suurempi, jotta pumpun tuottamasta virtauksesta olisi mahdollista ottaa isompi määrä täytettävälle reaktorille. Lisäksi täytettävälle reaktorille menevää virtausta säädetään käsikäyttöisellä luistiventtiilillä, jolla virtauksen säätäminen on erittäin vaikeaa. Venttiilin avaamisessa täytyy olla erittäin varovainen, koska liiallinen avaaminen voi saada metanolipumpun pysähtymään ja samalla katkaisemaan metanolisyötön koko yksiköstä. Reaktoreiden ilmastuksia ei voida pitää auki täyttäessä, koska metanoli pääsisi viemäriin reaktorin täytyessä. Reaktorin täytyminen voidaan havaita ainoastaan kenttäkieroksella tarkistamalla reaktorin paine tai käyttämällä ilmastusta hetkellisesti auki.

### **8.4 Katalyytin kuivauksen epäonnistuminen**

Katalyytin kuivaus tehdään siirrettävän typpikuumennin avulla ennen reaktoreiden DC-1901 tai DC-1902 katalyytinvaihtoja. Typpikuumennin on renkaiden päälle rakennettu pieni putkilämmönvaihdin. Kuivauksessa käytettävä typpi on paineeltaan noin 7 baaria. Vaipassa virtaa lämmittävä höyry, joka on paineeltaan 5 baaria. Höyrypuolen ulostulossa on lauhteenpoistin, joka päästää nestemäisen lauhteen ulos. Kuivaus on yleensä aikatalutettu kestämään noin 3-7

vuorokautta, riippuen kuitenkin aikataulun pitävyydestä ja lastauksen ajankohdasta

Kuivauksen valmistuttua reaktorin alakupu avataan ja tällöin nähdään, onko kuivaus onnistunut. Mikäli katalyytti on tarpeeksi kuivaa, se putoaa reaktorin alle asetetulle siirtolavalle omalla painollaan. Mikäli kuivaus on epäonnistunut, reaktorin tuubit ovat tukossa ja vain osa katalyytistä putoaa lavalle. Loput katalyytistä, joudutaan puhaltamaan paineilmalla reaktorin tuubeista ulos. Tämä työvaihe voi kestää kokonaisen työpäivän, joten kuivauksen epäonnistuminen aiheuttaa suuren viivästyksen. Typpikuivauksen onnistuminen perustuu katalyytin kutistumiseen, koska katalyytin partikkelikoko voi pienentyä jopa 40 % kuivuessaan, kuten taulukosta 1 nähdään.

TAULUKKO 1. Katalyytin kutistuvuus

Kutistuvuus aineesta toiseen	Tilavuuden muutos
Vedestä metanoliin	4,5 %
Vedestä MTBE:hen	10.5 %
Vedestä kuivaksi	40 %

Nykyinen lämmönvaihdin sijaitsee maantasolla ja typpi johdetaan reaktorin sisäänmenolinjaan höyryletkun avulla. Typpi ehtii jäähtyä tällä välillä ja kuivaus on tehotonta. Erityisesti kovilla pakkasilla tämä on suuri ongelma. Virtauksia lämmönvaihtimen läpi säädetään käsiventtiilien avulla, eikä typen lämpötilasta ole tietoa operoitaessa.

Typpikuivauksessa on kokeiltu useita eri tapoja ja paras tulos on saatu kuivaamalla katalyytti ainoastaan kuumalla typpellä ja jättämällä jäähdytys tekemättä. Tällöin vain muutama reaktorin tuubeista on ollut avatessa tukossa ja nämäkin tukokset on saatu helposti auki. Kylmän typen voidaan olettaa aiheuttavan kosteuden tiivistymistä reaktorin tuubeihin. Katalyytin partikkelikoko kasvaa selvästi sen kostuessa, joten kosteuden viemistä reaktoriin täytyy välttää kaikin keinoin. Nykyinen typpikuumennin riittää katalyytin kuivaamiseen, mutta tehokkuudessa ja säädettävyydessä olisi parannettavaa.

## 8.5 Katalyyttitukokset

Tehtäessä alkoholin syrjäytystä vedellä tai toisinpäin, havaitaan usein ongelmia virtauksen etenemisessä kyseisessä syrjäytyslinjassa. Tämä johtuu reaktoreista karkaavan katalyytin tai katalyyttipölyn aiheuttamista tukoksista. Tukokset syntyvät yleensä automaatille FC1942, joka säätää alkoholivesiseoksen virtausta erotuskolonnille. Tukoksen syntyessä virtauksen säilyminen täytyy turvata avaamalla kyseisen automaatin ohitusventtiiliä. Tällöin ohjaamo-operaattorin täytyy seurata virtausta tarkkaan, koska se voi vaihdella ja kenttäoperaattori joutuu tarvittaessa joko avaamaan tai sulkemaan ohitusta. Tämä ei ole millään tavalla tehokasta työskentelyä. Ohjaamo-operaattori ei voi myöskään halutesaan katkaista virtausta, mikäli operointiongelmia syntyy.

## 8.6 Työn roolien epäselvyys

Töitä tehdessä havaittiin, että vastuun jakautuminen ei ole täysin selkeä kaikille ja tämä aiheuttaa toisinaan turhaa joutoaikaa työhön. Samalla se aiheuttaa turhaa kuormitusta yksikön käyttöinsinöörille, joka joutuu muistuttamaan vastuiden jakautumisesta työpaikan päiväkirjassa. Yksikkö on ollut toiminnassa pitkään ja koko sen toiminnan aikana syrjäytyksiä on tehty toistuvasti. Tällöin voisi olettaa, että vastuunjako olisi selkeä. Näin ei kuitenkaan ole ja usein kohdataan tilanteita, joissa mietitään, mikä on seuraava työvaihe ja kuka sen suorittaa. Seuraavan vaiheen valmistelu jää tekemättä, mikäli työntekijä ei ole tietoinen mikä se on. Syrjäytysten aikana on runsaasti aikaa valmistella seuraavia vaiheita, kuten letkujen asettelu valmiiksi tyyppikuumentimelle, tiivisteiden hakeminen syrjäytyslinjojen sokeille ja seuraavien linjausten tarkastelu kentällä.

## 9 LÄMMÖNVAIHTIMEN VALINTA

MTBE-yksikön putkireaktoreiden katalyytit kuivataan ennen reaktorin avausta kuumennetulla tyellä. Typen lämmittämiseen olisi mahdollista suunnitella kiinteä typpikuumennin kuivauksen nopeuttamiseksi. Lämmönvaihtimen mallin ja sijoittamisen suhteen on useampia vaihtoehtoja.

Merkittävin päätös lämmönvaihtimen suunnittelussa on käytettävän mallin valinta. Teknisissä valinnoissa täytyy huomioida käsiteltävät aineet, lämpötilat, paineet ja materiaalivaatimukset. Lisäksi valintaan vaikuttavat useat tekijät, kuten hinta, saatavuus ja kunnossapito. Kun halutaan tehdä tarkkoja mitoituslaskelmia, tärkeässä osassa on saatavilla oleva kirjallisuustieto kyseisestä mallista. Eniten tietoa alan kirjallisuudesta löytyy putkilämmönvaihtimesta, mutta jos päätös perustuu tähän, se ei välttämättä ole optimaalisin valinta. Siksi kaikki vaihtoehdot pitää huomioida ennen valintaa ja jakaa vastuuta esimerkiksi lämmönvaihtimen valmistajalle. (Kiviharju 1984, 3-4)

Lämmönvaihtimen valinnassa on useita huomioon otettavia asioita. Kyseisen lämmönvaihtimen kriittisiä ominaisuuksia ovat lämmönkesto, koko ja tehokkuus. Lämmönvaihtimen mallin valinta vaikuttaa sen sijoituspaikkaan, koska eri tyypit ovat erikokoisia. Sijainti taas vaikuttaa tehontarpeeseen, koska kauemmaksi sijoitettavan lämmönvaihtimen täytyy luonnollisesti lämmittää typpi hieman kuumemmaksi, jotta se on riittävän lämmintä reaktoriin päästyään. Lämmittäväälle höyrylle on kaksi vaihtoehtoa, ES-höyry tai MS-höyry. Edellä mainittu on paineeltaan 5 baaria ja lämpötilaltaan 200 °C. Jälkimmäinen 16 baaria ja 300 °C. Nämä vaikuttavat lämmönvaihtimen materiaalivalintoihin liittyen paineen- ja lämmönkeston. Edellä mainitut asiat on päätettävä ennen kuin lämmönvaihtimen suunnittelu aloitetaan.

### 9.1 Putkilämmönsiirrin

Putkilämmönsiirrin on yleisin lämmönvaihdinmalli ja eniten käytetty malli myös Porvoon öljyalostamolla. Putkilämmönsiirtimessä on kaksi toisistaan erotettua

osaa, putkipuoli ja vaippapuoli. Usein vaipassa virtaa jäähdyttävä aine ja putkissa lämmittävä. Putkilämmönsiirtimiä on helppo valmistaa laajalla kokoalueella. Niitä voidaan käyttää lähes kaikkiin käyttötarkoituksiin. Sitä voidaan käyttää höyrystimenä tai lauhduttimena, suurissa lämpötilaeroissa ja syövyttävillä aineilla. (Kiviharju 1984, 3-4)

Putkipuolen virtauksia voidaan ohjata lämmönsiirron parantamiseksi, putkiyhteiden sijoittelulla ja jakokammioilla. Vaippapuolen virtauksia säädetään välilevyillä, joilla virtaus ohjataan putkien lomitse ja lämmönvaihtimen läpi. Välilevyt tukevat lämmönvaihtimen putkia ja estävät niiden värähtelyä ja mahdollista vääntymistä. (Kiviharju 1984, 3-4)

Putkilämmönsiirtimiä on useita erilaisia. Suoraputkisessa lämmönvaihtimessa putkipuolen aine virtaa suoraan vaihtimen tulopuolelta poistopuolelle. U-putkilämmönvaihtimessa putkipuolen aine virtaa u-muotoisessa putkessa ainakin kerran lämmönvaihtimen päästä toiseen ja takasin.



KUVA 1. Putkilämmönvaihdin

## 9.2 Levylämmönvaihdin

Levylämmönvaihdin koostuu ohuista profiloituista levyistä. Levylämmönvaihtimen päädyt eli raamit toimivat puristimena, jonka väliin levyt puristuvat tasaisesti yhteen. Virtaukset ohjataan kulkemaan levyjen välissä tiivisteiden avulla niin, että aineet eivät sekoitu ja lämmittävät ja jäähdyttävät virtaukset kulkevat levyjen väleissä vuorotellen. (Kontu 1984, 1-2)

Levyjen kalanruotoprofiili tuottaa selvästi suuremman lämmönsiirtokertoimen verrattuna putkilämmönsiirtimiin. Tästä syystä teholtaan vastaava levylämmönsiirrin on pienempi kuin vastaava putkilämmönsiirrin. Levylämmönsiirtimen hyviä ominaisuuksia ovat portaaton tehonvalinta, keveys, alhaiset painehäviöt ja helppo avattavuus. (Kontu 1984, 1-2) Rakenne ja tiivistemateriaalit kuitenkin usein rajoittavat levylämmönvaihtimen käyttömahdollisuudet noin 25 baarin paineeseen ja noin 200 °C lämpötilaan. (Kiviharju 1984, 4-5)



KUVA 2. Levylämmönvaihdin

### 9.3 Levyvaippalämmönvaihdin

Levyvaippalämmönvaihdin koostuu vaipasta ja sen sisällä olevista levyistä, eli se on putki- ja levylämmönvaihdinten ”risteytys”. Levyissä olevat aallotukset muodostavat virtauskanavat, joissa lämmittävä ja viilentävä aine virtaavat vuorotellen. Vaipassa on virtausohjaimet, jotka estävät ohivirtausta. Aallotetut levyt aiheuttavat turbulenssia ja tämä parantaa lämmönsiirtoa. Väliaineiden virtaus voi olla myötä-, vasta- tai ristivirtausta levyjen aalloituksista riippuen. Levyvaippalämmönvaihtimen etuja ovat keveys, pieni koko, energiatehokkuus, kestävyys sekä korkeammat mahdolliset käyttöpaineet ja -lämpötilat kuin levy- ja putkilämmönvaihtimilla. Lämmönvaihdin voi olla purettavaa tai kiinteää mallia. Levyvaippalämmönvaihtimia on Nesteellä käytössä vastaavaan tarkoitukseen kuin tässä opinnäytetyössä kartoitettava typpikuumennin. (Vahterus Oy. Products.)



KUVA 3. Levyvaippalämmönvaihdin (Vahterus Oy)

## 10 KATALYTYIN VAIHDON NOPEUTTAMINEN

Syrjäytyksien nopeuttaminen vaatii syrjäytysaineiden nopeampaa virtausta reaktorista ulos. Syrjäytysseoksien virtaamisen nopeuttaminen vaatisi niiden syöttämistä kohteeseen, johon niiden virtaaminen ei olisi rajoitettua. Katkot virtauksen etenemisessä on pystyttävä estämään paremmin. Välivaiheiden nopeuttamiseksi täytyy selkeyttää työnjaon rooleja ja parantaa työtapoja.

### 10.1 Syrjäytyssäiliöt

Syrjäytyksien nopeuttaminen olisi mahdollista, mikäli yksikössä tai sen ulkopuolella, olisi säiliö tai säiliöt, joihin syrjäytysseokset voitaisiin ajaa rajoittamattomalla nopeudella. Säiliöihin syötettyjen seoksien olisi hyvä olla uudelleenkäytettävissä, jotta vältetään materiaalihukalta.

#### 10.1.1 Alkoholivesisyrjäytyssäiliö

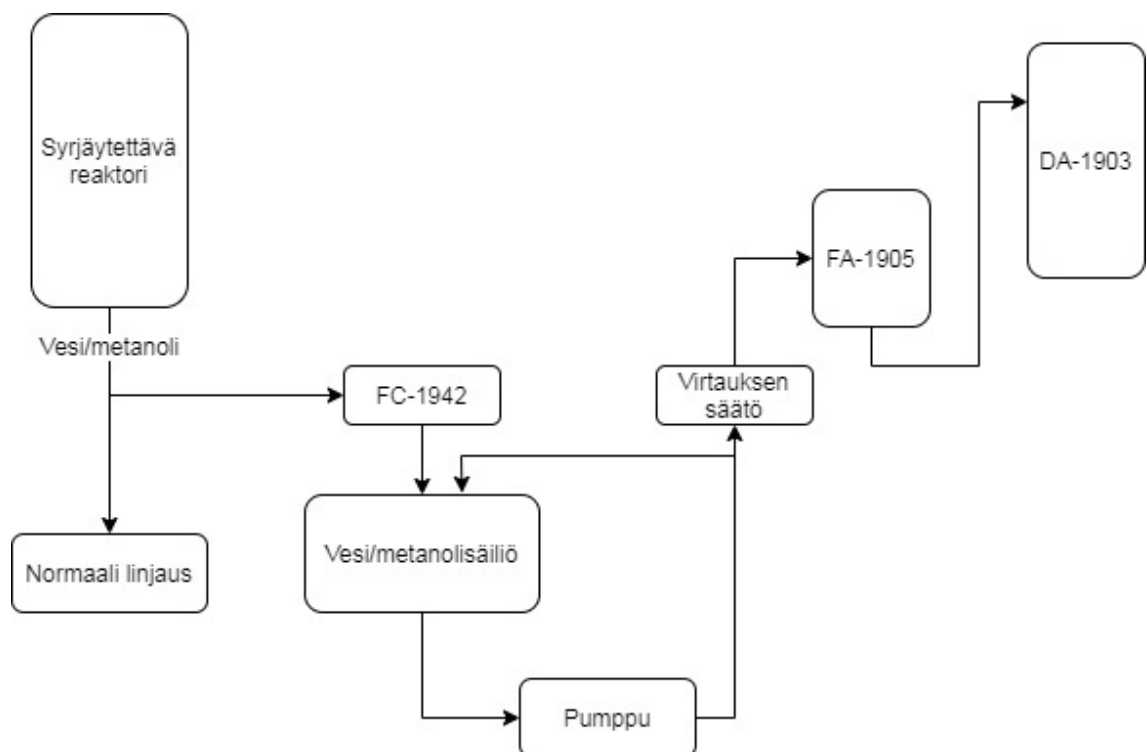
Kuten TAME-yksikössä, MTBE:ssä voisi olla vesimetanolisäiliö, johon syrjäysvirtaukset linjattaisiin syrjäyttäessä vettä alkoholilla tai toisinpäin. Syrjäytysnopeus olisi tällöin rajoittamaton ja vesimetanoliseos voitaisiin syöttää sieltä hiljalleen erotuskolonneihin DA-1903. Säiliön täytyisi olla kooltaan riittävän suuri, jotta siihen mahtuisivat syrjäytysseokset, jotka syntyvät ennen katalyytin vaihtoa ja sen jälkeen. Säiliö tyhjenisi hiljalleen metanolin erotuskolonneihin, mutta useiden syrjäytysten sattuessa peräkkäin säiliössä olisi hyvä olla ylimääräistä kapasiteettia. Syrjäytyssäiliön minimikoko voidaan laskea esimerkkinsyrjäytyksen avulla laskettujen syrjäytysseosten tilavuuksien avulla. Laskemalla yhteen syntynyt alkoholivesiseoksen määrä syrjäytyksissä ennen ja jälkeen katalyytinvaihdon saadaan tulokseksi noin 30,4 m<sup>3</sup>.

TAME-yksikön toiminta lopetetaan keväällä 2020, joten yksikön vesimetanolisäiliön siirtäminen MTBE:hen olisi mahdollista, mikäli säiliölle ei ole muuta käyttöä. Tämä poistaisi säiliön hankintakustannukset. Myös säiliön vesimetanolipumppu



ja hiilivetypuolen tyhjennyspumppu voitaisiin siirtää MTBE-yksikköön. Säiliöstä rakennettaisiin linja soihduun, jolla kevyet hiilivedyt voitaisiin päästää säiliöstä. Kyseinen säiliö on tilavuudeltaan 53 m<sup>3</sup>, joten siihen mahtuisi helposti yhden syrjäytyksen tuottama syrjäytysseos. Säiliö on jaettu hiilivety- ja vesimetanoli-puoleen patolevyllä, joka varmistaa kyseisten aineiden erottumisen. Pieni osa hiilivetyä voi jäädä sitoutuneeksi katalyyttiin ja irrota vasta vesimetanoli-syrjäytyksessä. Säiliön hiilivetypuolen voisi tarvittaessa tyhjentää esimerkiksi buteenin syöttösäiliöön.

Vesimetanolisäiliöön menevä virta voitaisiin ottaa nykyisestä syrjäytyslinjasta, automaatin FC1942 jälkeen, jotta syrjäytysnopeutta voitaisiin säätää. Vesimetanolisäiliön pohjasta rakennettaisiin linja pumpulle. Pumpun tuottama virtaus jatkaisi automaatin kautta vanhaan syrjäytyslinjaan ja siitä edelleen erotuskoloniin DA-1903. Ylimääräinen virtaus palaisi säiliöön kuristuslevyillä varustettua minimikiertolinjaa pitkin. Syrjäytyslinjaan asennettaisiin käsiventtiili, syrjäytyssäiliön lähtö- ja paluulinjan väliin, jotta syrjäytyssäiliö voitaisiin ohittaa tarvittaessa. Vesimetanolisyrjäytyssäiliön toimintaidea on kuvattu kuviossa 5.



KUVIO 5. Vesimetanolisäiliö syrjäytysprosessissa

MTBE-yksikön ja RT3-yksikön uunien välissä on tyhjä tila johon TAME:n vesimetanolisäiliö ja pumpput voitaisiin sijoittaa. Säiliö on pituudeltaan 9,9 metriä ja halkaisijaltaan 2,7 metriä. Tila on pituudeltaan noin 12,5 metriä ja leveydeltään 8,5 metriä, joten säiliö sopisi alueelle. Kyseiseltä alueelta on lyhyt matka reaktoreiden ulostuloihin ja syrjäytyslinjoihin, joihin putkiliitokset tehtäisiin.

### **10.1.2 Kaksi syrjäytyssäiliötä**

Vesimetanolisyrjäytyssäiliön lisäksi hiilivetysyrjäytyksien syrjäytysseoksille voitaisiin suunnitella syrjäytyssäiliö. Tämän syrjäytyssäiliön minimi-tilavuus voidaan laskea samoin kuten alkoholivesisyrjäytyssäiliön tapauksessa. Tulokseksi saadaan noin 35,3 m<sup>3</sup>.

TAME:ssä vastaavassa käytössä on yksikön ulkopuolinen off-spec-säiliö K13. TAME:n lopettamisen jälkeen tähän säiliöön olisi mahdollista syöttää MTBE:n alkoholihiilivetysyrjäytysseoksia, jos säiliölle ei ole muuta käyttöä. Myös jokin toinen säiliö, jossa olisi riittävät ominaisuudet nestekaasun säilyttämiseen sopisi tähän käyttötarkoitukseen. Toista suurta vaakasäiliötä ei kuitenkaan MTBE-yksikön alueelle mahdu.

### **10.1.3 Syrjäytyssäiliöiden heikkoudet**

Syrjäytyssäiliöiden suunnitteluun liittyen ohjeistettiin, että mikäli syrjäytyssäiliöiden vaadittu tilavuus olisi useita kymmeniä kuutioita, niiden rakentaminen ei olisi kannattavaa. Molempien syrjäytyssäiliöiden vaadittu tilavuus on yli 30 m<sup>3</sup>, joten uusien säiliöiden rakentaminen ei ole kannattavaa. Valmiiden säiliöiden uudelleenkäyttö sen sijaan voisi olla kannattava ratkaisu. Tähän kuitenkin tarvitaan tarkemmat kustannuslaskelmat. Säiliöiden uudelleenkäyttäminen TAME:n vesimetanolisäiliön tapauksessa vaatisi ainakin säiliön pohjarakenteiden rakentamista, pumppujen putkien rakentamista, säiliön siirtämistä ja putkitöitä. K13 säiliön käyttäminen vaatisi uusien pitkien putkilinjojen rakentamista. Parempi vaihtoehto olisi etsiä ylimääräinen säiliö lähempää yksikköä.

## 10.2 Parannukset metanolipumpuille

Reaktorien metanolitäyttöjen ja syrjäytysten nopeuttamiseksi metanolipumppujen tuottamaa virtausta on kasvatettava. Nykyisillä laitteilla tämä onnistuisi vain käynnistämällä pumpput rinnakkain. Tämän mahdollistamiseksi pumpuille olisi rakennettava omat minimikiertolinjat. Tällöin saataisiin aikaan selvästi suurempi tuotto ja siitä olisi helppo ottaa reaktorille tarvittava osa virtauksesta. Sundyne-mallisille pumpuille on kuitenkin määritelty tietty määrä käynnistyksiä ennen poksia, eli akselitiivistekokonaisuuden vaihtoa, joten useat käynnistykset lisäävät pumppujen huoltotarvetta. Toisen pumpun ollessa huollossa, varapumppu puuttuu ja mikäli käynnissä oleva pumppu vikaantuu, yksikkö joudutaan ajamaan alas. Tehokkaammat pumpput olisivat parempi vaihtoehto alkoholitäyttöjen nopeuttamiseen. Tällöin minimikierto olisi jatkuvasti suurempi, eikä toista pumppua tarvitsisi käynnistää rinnalle.

Metanolipumpuilta lähtevään syrjäytyslinjaan, jonka kautta reaktorit täytetään, voitaisiin vaihtaa helpommin operoitava käsiventtiili. Nykyisen luistiventtiilin tilalle voisi asentaa istukkaventtiili, jonka avulla virtauksen säätäminen olisi selvästi helpompaa. Operointivirheistä johtuvia metanolisyöttökatkoja saataisiin vähennettyä ja operointi olisi miellyttävämpää.

## 10.3 Parannukset nykyiselle typpikuumentimelle

Helpoin ja edullisin keino tehostaa ja nopeuttaa typpikuivausta on parantaa nykyisen laitteen toimivuutta. Synteesireaktoreiden ylimmälle hoitotasolle kulkee kuivanousuputki, jonka kautta typpi yleensä johdetaan reaktoreiden päälle. Tämän kyseisen kuivanousun voisi eristää villoin ja asentaa putkeen sähkösaatto. Lämmönvaihdin tuotaisiin mahdollisimman lähelle kuivanousun alemmaa päätä, jotta typpi voitaisiin johtaa siihen mahdollisimman lyhyellä letkulla. Myös kuivanousun yläpään ja reaktorin yläkäyrän ilmastusyhteen välille muokattaisiin mahdollisimman lyhyt letku, jonka avulla typen jäähtyminen minimoitaisiin.

## 10.4 Kiinteä typpikuumennin

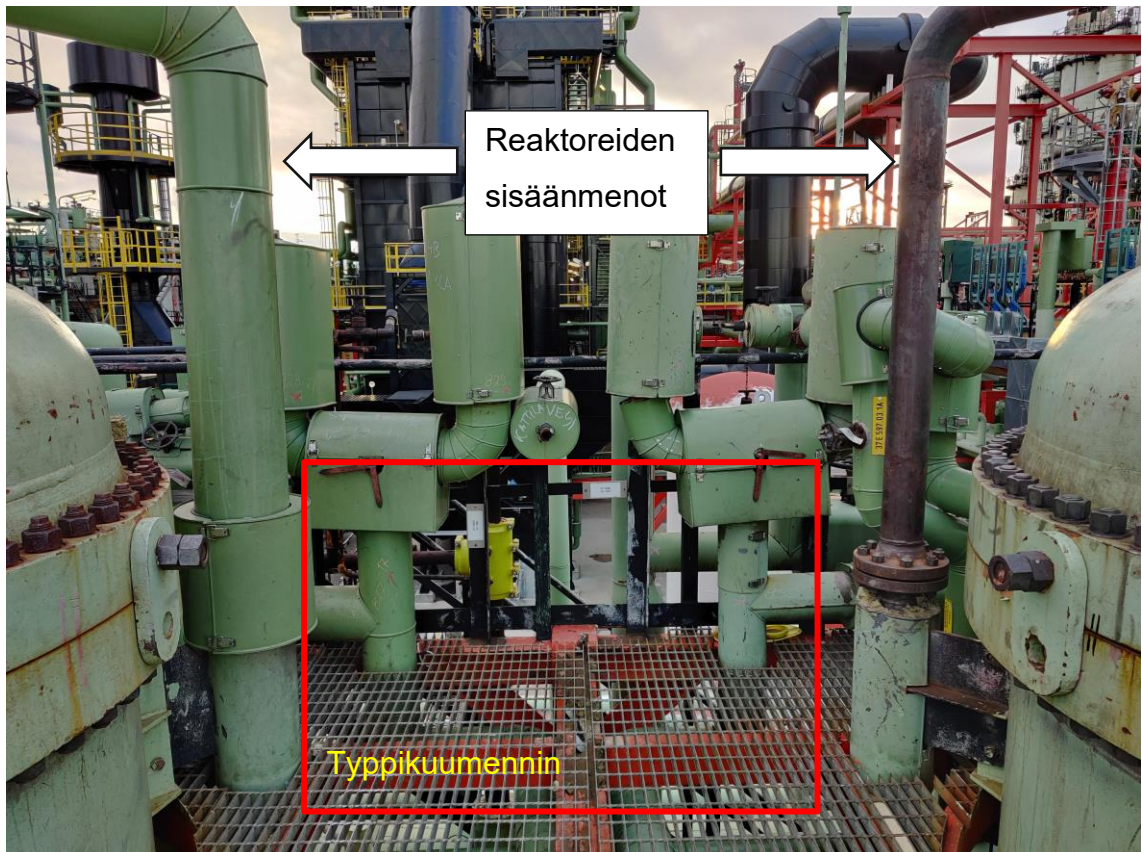
Nykyisen heikosti toimivan kuumentimen sijasta synteesisirektoreille voitaisiin rakentaa yhteinen kiinteä typpikuumennin. Typpikuumentimelle löydettiin kaksi sopivaa sijoituspaikkaa, joiden perusteella voidaan valita käytettävä lämmönvaihdinmalli.

MTBE-yksikössä on laajalti saatavissa ES-höyryä, eli 5 baarin höyryä lämmitykseen. Lisäksi yksikön ohi kulkevasta 16 baarin MS-höyrylinjaan on rakennettu haara, josta voitaisiin ottaa höyryä tarvittaessa. MS-höyryn käyttö olisi kuitenkin riskialtista, koska sen lämpötila on jopa 350 °C ja sen avulla riski typen liialliseen lämmittämiseen on ilmeinen. Reaktoreiden maksimikäyttölämpötila on kuitenkin vain 135 °C. Sijoituspaikasta riippumatta, lämmönvaihtimesta ulostulevan höyryn voisi johtaa yksikössä kulkevaan lauhdelinjaan tai vaihtoehtoisesti viemäriin. Lämmönvaihdin on toiminnassa vain typpikuivauksen aikana, joten lauhteen syöttäminen viemäriin lauhteenpoistimen kautta olisi luultavasti paras vaihtoehto. Tällöin ei tarvitsisi tehdä muutoksia lauhdelinjaan. Lämmönvaihtimen typen ulostulolinjaan olisi järkevää asentaa lämpömittari, jotta nähtäisiin reaktoriin menevän typen lämpötila. Lämpötilan perusteella voitaisiin säätää typen lämmitystä muuttamalla lämmönvaihtimen läpi kulkevaa höyrymäärää. Sijoituspaikasta riippumatta, lämmönvaihtimen höyry- ja typpilinjat sokeoitaisiin aina kun vaihdin ei ole käytössä.

### 10.4.1 Typpikuumentimen sijoituspaikka 1

Kiinteän typpikuumentimen voisi sijoittaa MTBE-yksikön synteesisirektoreiden DC-1901/02 väliin, ylätasanteelle. Tässä kohteessa on lähellä saatavilla sekä typpi, että viiden baarin käyttöhöyry. Paikka on ahdas, joten mahdollisimman pieni malli olisi paras vaihtoehto. Levyvaippalämmönvaihdin sopisi kohteeseen hyvin, koska se on pienikokoinen, kevyt ja tehokas. Liitännät sisäänmenolinjoihin voitaisiin tehdä reaktorin irrotettavissa oleviin yläkäyriin. Tällöin liitos voitaisiin tehdä käynnin aikana katalyytin vaihdon yhteydessä. Tulityöt voitaisiin tehdä tulityöpaikalla. Kyseinen typpikuumentimen sijoituspaikka näkyy kuvassa 4. Reaktorin operointi olisi kyseisellä paikalla helppoa. Paikan ahtaus on kuitenkin

ongelma. Reaktoreiden yläkupuja liikutellaan pois ja takaisin katalyytin vaihtojen aikana ja kupujen ympärillä tehdään pulttitöitä. Katalyytit lastataan reaktorin ylätasanteelta ja siellä on oltava tilaa liikkumiseen. Lämmönvaihdin täytyisi rakentaa siten, että se ei estä kupujen ympärillä liikkumista ja sen putkilinjat eivät vaikeuta nostotöitä.



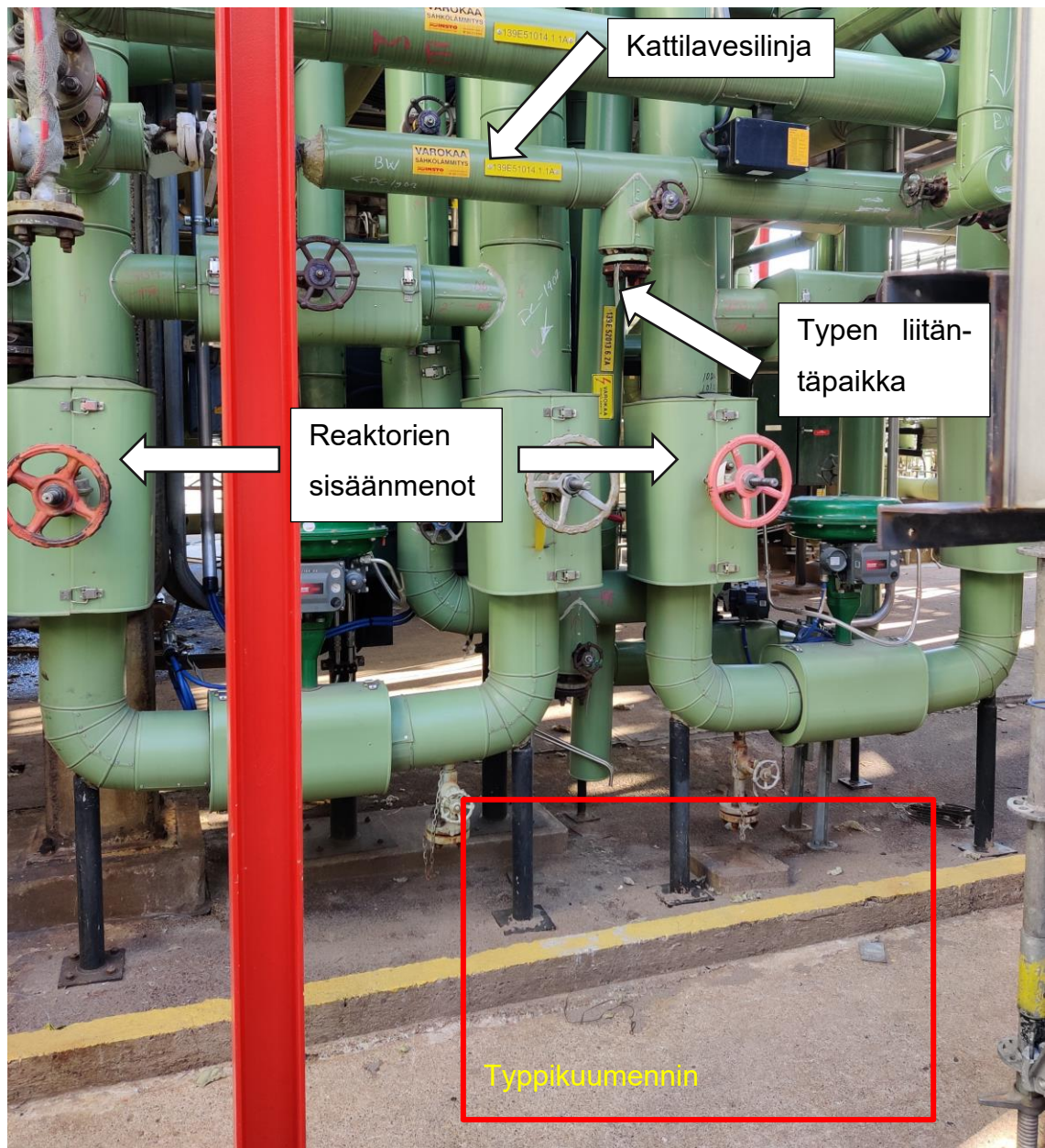
KUVA 4. Sijoituspaikka reaktoreiden ylätasolla.

#### 10.4.2 Typpikuumennin sijoituspaikka 2

Typpikuumennin voitaisiin sijoittaa myös maantasolle, reaktoreiden sisäänmenoautomaattien läheisyyteen. Typpi ja ES-höyry ovat saatavilla lähellä. Sijainti maantasolla tekisi operoinnista miellyttävää. Kohteessa on runsaasti tilaa, joten mikä tahansa lämmönvaihdinmalli on mahdollinen. Typen matka reaktoreiden sisään on kuitenkin tästä kohdasta pidempi, joten lämpöhäviö on suurempi. Linjat ovat kuitenkin saatettuja ja eristettyjä, joten lämpöhäviö olisi edelleen selvästi pienempi kuin nykyisin käytetyillä höyryletkuilla. Kyseinen typpikuumennin



sijoituspaikka näkyy kuvassa 5. Liitännät tehtäisiin reaktoreiden sisäänmenolinjoihin automaattien jälkeen. Typpikuumentimen typen voisi liittää esimerkiksi kattilaveden syrjäytyslinjaan. Kattilaveden tulolinjaa muokattaisiin siten, että linjaan rakennettaisiin sokeoitipaikka aikaisempaan kohtaan, jolloin kattilavesilinja voisi olla sokeoituna typpikuivauksen ajan. Typpi olisi mahdollista liittää kattilavesilinjan tyhjennysyhteeseen. Vastaava tyhjennysyhde olisi rakennettava typpilinjaan, jotta kattilavesilinjan sokeointipaikkojen paineettomuus voitaisiin jatkossakin varmistaa.



KUVA 5. Sijoituspaikka reaktoreiden sisäänmenoautomaattien läheisyydessä.

## 10.5 Suodin alkoholivesisyrjäytyslinjaan

Alkoholivesisyrjäytyslinjan tukkeutumisen estämiseksi, linjaan voitaisiin rakentaa suodatin ennen automaattia FC1942. Suodatin estäisi katalyyttipölyn ja muun epäpuhtauden pääsyn automaatille ja estäisi sen tukkeutumisen. Suodatimella olisi joko paikallinen tai ohjaamoon näyttävä paine-eromittaus, josta voitaisiin päätellä, milloin suodatin on menossa tukkoon. Tukkoon mennessä suodatin ohitettaisiin, patruunat vaihdettaisiin ja syrjäytys voisi jatkua normaalisti.

## 10.6 Työtapojen parantaminen

Työtapoja muuttamalla syrjäytysprosessia pystyttäisiin nopeuttamaan. Nesteen työohjekirjastosta löytyvä ohje ”katalyytin vaihto” selittää työvaiheet syrjäytyksiä tehdessä. Ohje on hieman keskeneräisen oloinen ja siitä puuttuu olennaista tietoa. Ohjeessa maksimisyрjäytysnopeudeksi jokaiselle syрjäytysseokselle on määrätty 250 kg/h. Syрjäytyksissä, joissa syрjäytetään alkoholilla syöttöä tai vettä, voidaan aloittaa suuremmalla syрjäytysnopeudella. Alkoholilla aiheuttaa erotuskolonneissa operointiongelmia, mutta syрjäytyksen alkuvaiheessa reaktorista poistuvassa seoksessa, sen määrä on minimaalinen. Tällöin seosta voidaan syöttää huoletta reaktoriin esimerkiksi nopeudella 1000 kg/h. Tiheyden muuttuessa voitaisiin päätellä alkoholin lisääntyvän syрjäytysseoksessa ja tällöin pienennettäisiin syрjäytysnopeutta automaatin avulla. Työohjeessa typpikuivausohjeet ovat hyvin suurpiirteiset. Kuivauksen onnistumisen kannalta tähän olisi hyvä määritellä kuivaukselle minimikesto, jotta typpikuivausta ei tarvitsisi jokaisella kerralla erikseen ohjeistaa.

Vesihuuhtelua suoritettaessa ulostulevan veden ulkonäköä täytyisi valvoa tarkemmin. Veden muuttuessa kirkkaaksi tihennettäisiin havaintokierroksia ja veden pysyessä kirkkaana lopetettaisiin vesihuuhtelu. Näin vältettäisiin turhaa ajanhukkaa ja veden tuhlaamista.

## 10.7 Työn etenemisen ja roolien selkeyttäminen

Työn etenemisen ja roolien selkeyttämiseksi, koko katalyytinvaihtoprosessi olisi järkevää kuvata yhdellä selkeällä prosessikaaviolla. Jokainen voisi tällöin tarkistaa tarvittaessa, mikä työvaihe hänelle kuuluu ja kenelle huomauttaa, mikäli työt eivät etene. Prosessikaavion toimivuuden edellytyksinä olisi sen helppo luettavuus ja mahdollisuus tarkistaa seuraava työvaihe yhdellä silmäyksellä. Työvaiheen selvittyä, ohjeet sen tekemiseen on helppo katsoa yksikön työohjeista.

### 10.7.1 Prosessikaavion luominen

Prosessikaavio muodostettiin käyttäen pohjana synteesireaktoreiden katalyytin vaihdon työvaiheita. Ainut ero työvaiheiden välillä muihin reaktoreihin on katalyytin kuivaus. Prosessikaavio aseteltiin yhdelle sivulle, jotta käytettävyys olisi mahdollisimman hyvä. Prosessikaavion etenemissuunta on esitetty nuolilla. Kaaviossa on esitetty jokainen syrjäytysprosessin vaihe, alkaen katalyytinvaihtotarpeen havaitsemisesta ja päättyen reaktorin linjaan ottamiseen. Vaiheen tekijä ja siitä vastuussa oleva taho on kuvattu värein kuhunkin prosessivaiheeseen. Värien selitykset löytyvät kaavion oikealta puolelta. Prosessikaavio synteesireaktoreiden katalyytinvaihtoon löytyy liitteestä 1.



## 11 POHDINTA

Syrjäytyksien nopeuttamiseen löytyi useita keinoja, joiden toteuttaminen olisi mahdollista. Lisäselvitystä kuitenkin vaaditaan, jotta niiden toteuttamisen kannattavuus saataisiin selville. MTBE-tuotteen kysyntä on lisääntyneen etanolin käyttämisen johdosta pienentynyt. ETBE-tuotteen kysynnän uskotaan kuitenkin kasvavan, joten mahdolliset parannukset yksikköön olisivat tervetulleita.

TAME:n vesimetanolisyrjäytyssäiliön siirtäminen MTBE-yksikköön on suurin opinnäytetyössä ehdotetuista parannuksista. Tällä saataisiin varmasti nopeutettua syrjäytyksiä ja kustannukset pysyisivät maltillisina. Kiinteän typpikuumentimen sijoittaminen yksikköön lisäisi operoinnin mielekkyyttä, nopeuttaisi kyseistä työvaihetta ja helpottaisi katalyytinvaihtajien työtä. Katalyytinvaihtoprosessin prosessikaaviolla saadaan selkeyttä työn kokonaiskuvaan ja rooleihin. Suotimen rakentamisella vesialkoholisyrjäytyslinjaan estettäisiin tukokset automaattille ja helpotettaisiin syrjäytysnopeuden säätöä. Metanolipumppujen vaihtamisella tehokkaampiin tai mahdollistamalla rinnankäyttö saataisiin nopeutettua reaktoreiden alkoholitäyttöjä. Vaihtamalla metanolisyrjäytyslinjaan istukkaventtiili luistiventtiiliin tilalle helpotettaisiin reaktoreiden täyttönopeuden säätämistä

Kiinteä typpikuumentin on uudistuksista realistisin, tärkein ja toteutettavissa melko nopealla aikataululla. Se voisi nopeuttaa hieman kuivausta, tuottaa paremman kuivaustuloksen ja vähentää reaktorin tuubien katalyyttitukoksia. Uudistuksen jälkeen katalyytinvaihto olisi sujuvampi prosessi ja vaihtotyöt veisivät vähemmän aikaa. Operointi kentällä muuttuisi miellyttävämmäksi ja turvallisuus lisääntyisi.

MTBE-yksikön syrjäytykset ovat viimevuosina lisääntyneet ja sen arvellaan johtuvat syöttöaineista. Tässä työssä käsiteltyjen parannusten ajansäästö olisi maksimissaan muutama työpäivä ja yksittäisessä katalyytin vaihdossa tämä ei ole merkittävä ero. Vuositasolla tämä on kuitenkin merkittävä parannus, mikäli katalyytin vaihtoja tehdään jatkossakin 12 kappaletta vuodessa. Samoihin tuloksiin kuitenkin päästäisiin, jos katalyytin vaihtoja saataisiin vähennettyä vuositasolla 1-2 kappaletta. Tämä olisi mahdollista parantamalla syötön esikäsittelyä

olefiiniketjun aikaisemmissa yksiköissä ja MTBE:ssä, esimerkiksi pesukolonnin DA-1906 tarkemmalla seurannalla ja pH:n säätämällä. Samalla vähenisivät katalyytin hankkimiseen liittyvät kulut ja urakoitsijatyöt. Katalyytin vaihtojen nopeuttaminen ei siis ole välttämättä paras ratkaisu MTBE-yksikön toiminnan optimointiin.

Vaikka opinnäytetyössä ehdotettuja uudistuksia ei syystä tai toisesta toteutettaisi, opinnäytetyötä voidaan käyttää hyväksi, esimerkiksi uuden MTBE-operaattorin opiskelumateriaalina. Työssä on kerätty yhteen tärkeimmät tiedot MTBE-yksiköstä, syrjäytyksistä ja häiriöistä.

## LÄHTEET

- Backas, K. 1997. MTBE/BDH säätöjen toiminnankuvas. OQD-ohje. Neste Management System. Luettu 15.1.2020. Vaatii käyttöoikeuden.  
<https://nms.neste.com/pages/viewpage.action?pageId=24280001>
- Encyclopedia Britannica. Olefin. Verkkoaineisto. Luettu 26.4.2020.  
<https://www.britannica.com/science/olefin>
- Flink, P. 2019. MTBE katalyytin vaihto. OQD-ohje. Neste Management System. Luettu 15.1.2020. Vaatii käyttöoikeuden.  
<https://nms.neste.com/pages/viewpage.action?pageId=24279786>
- Flink, P. 2018. MTBE prosessinkuvaus. OQD-ohje. Neste Management System. Luettu 4.1.2020. Vaatii käyttöoikeuden.  
<https://nms.neste.com/pages/viewpage.action?pageId=24279858>
- Helda Helsinki. 2009. MTBE ja TAME pohjavesiriskinä suomessa. Verkkoaineisto. Luettu 26.2.2020.  
[https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38015/SY29\\_2009\\_MTBE\\_ja\\_TAME\\_pohjavesiriskina\\_Suomessa.pdf?sequence=1](https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/38015/SY29_2009_MTBE_ja_TAME_pohjavesiriskina_Suomessa.pdf?sequence=1)
- Kautto, J. 2020. MTBE massanvaihdot seuranta. Yksiköiden seuranta. Neste Drive. Luettu 3.3.2020. Vaatii käyttöoikeuden.  
<https://drive.google.com/drive/u/0/folders/1-xmLvzeCN2jablI0HKt4GSvugX31a9Jq>
- Kautto, J. 2019 MTBE-yksikön häiriötilanteet. OQD-ohje. Neste Management System. Luettu 5.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden.  
<https://nms.neste.com/pages/viewpage.action?pageId=24280017>
- Koivunen, J & Pahkamäki M-R. 1996. Katalyyttikoulutus. Koulutusmateriaali. Neste Drive. Luettu 13.4.2020. Vaatii käyttöoikeuden.  
<https://drive.google.com/drive/u/0/folders/1QVQnuO95wfjPTJiGwum7IELElZmRP7On>
- Neste Oyj. 2015. Bensiiniopas. Esite. Luettu 5.5.2020.  
[https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/bensiiniopas\\_2015\\_1.pdf](https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/bensiiniopas_2015_1.pdf)
- Nylund, N-O, Kytö, M, Ikonen, M, Rautiola, A & Kokko, J. 1992. Uusien oksygenaattien käyttö bensiinikomponentteina. Espoo. VTT.
- Salmi, E & Mikkola, J. 2019. TAME käynnistys. OQD-ohje. Neste management System. Luettu 13.3.2020. Vaatii käyttöoikeuden.  
<https://nms.neste.com/pages/viewpage.action?pageId=22896739>
- Siikanen, T. 2018. Olefiiniketjun prosessinkuvaus ja hätätilanneoperointi. OQD-ohje. Luettu 18.3.2020. Vaatii käyttöoikeuden. Neste Management System.  
<https://nms.neste.com/pages/viewpage.action?pageId=24279520>

Ullén, T. & Kiviharju, A. 1984. Lämmönsiirtimien suunnittelu. Helsinki. Insinööritieto Oy.

Uusitalo, K. 2018. TAME prosessikuvaus ja normaalioperointi. OQD-ohje. Neste Management System. Luettu 5.3.2020. Vaatii käyttöoikeuden.  
<https://nms.neste.com/pages/viewpage.action?pageId=24279520>

Vahterus Oy. Plate & Shell Heat Exchanger Fully Welded. Verkkosivusto. Luettu 18.5.2020. <https://vahterus.com/fi/products/pshe-fully-welded/>

Vahterus Oy. Products. The Original Plate & Shell Heat Exchanger. Verkkosivusto. Luettu 5.5.2020. <https://vahterus.com/products/>

## LIITTEET

Liite 1. Katalyytinvaihdon prosessikaavio DC-1901/02

