

Jukka Viertorinne

Vetykäsittelyreaktorin paine-eromittausjärjestelmän ongelmanratkaisu ja kehittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Automaatiotekniikan koulutusohjelma

Insinöörityö

15.5.2014

<p>Tekijä(t) Otsikko</p> <p>Sivumäärä Aika</p>	<p>Jukka Viertorinne Vetykäsittelyreaktorin paine-eromittausjärjestelmän ongelmanratkaisu ja kehittäminen</p> <p>63 sivua 15.5.2014</p>
<p>Tutkinto</p>	<p>Insinööri (AMK)</p>
<p>Koulutusohjelma</p>	<p>Automaatiotekniikka</p>
<p>Suuntautumisvaihtoehto</p>	<p>Prosessiautomaatio</p>
<p>Ohjaajat</p>	<p>Käyttöpäällikkö Joni Kunnas Lehtori Markku Inkinen</p>
<p>Opinnäytetyö tehtiin Neste Oil Oyj:n Porvoon jalostamolle. Aiheena oli selvittää kiintopeti-reaktoreiden paine-eroilmiötä ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Kokeellisen osuuden aiheena olivat jalostamon tuotantolinja 4 MHC-yksikön kiintopetireaktoreiden paine-eromittaukset, niiden ongelmat sekä mittausjärjestelmän kehittäminen.</p> <p>MHC on korkeapaineinen kaksireaktorinen hydraus- ja krakkausyksikkö, joka käynnistyi vuonna 2008. Yksikön päätuote on korkealaatuinen rikitön diesel. Katalyyttiset reaktiot tapahtuvat reaktoreissa, joihin katalyytti on lastattu useampaan kerrokseen. Syötön mukana tulevat epäpuhtaudet voivat tukkia katalyyttikerroksia aiheuttaen virtausvastusten nousua, joka havaitaan mittaamalla paine-eroa yksittäisten katalyyttikerrosten tai koko reaktorin ylitse. Luotettava mittauksen toiminta on tärkeää, jotta yksikön käyntijakso voidaan optimoida rajoitteita vasten.</p> <p>Reaktorien paine-eroihin vaikuttavia tekijöitä havaittiin yleisesti olevan paljon. Tutkimuksia matemaattisen mallin kehittämiseksi on tehty lukuisia, mutta useista muuttujista johtuen ei paine-eron ennustamiseen ole pystytty kehittämään toimivia matemaattisia malleja, jotka toimisivat useammassa prosessin toimintapisteessä tai erilaisilla reaktoreilla.</p> <p>MHC-reaktoreiden paine-eromittauksen ongelmien havaittiin johtuvan mittausjärjestelyssä käytetyn pursutuskaasun ja siihen liittyvien takaiskuventtiilien sekä RO-levyjen ongelmista. Työn tuloksena saatiin useampi vaihtoehto mittauksen korjaamiseksi.</p>	
<p>Avainsanat</p>	<p>paine-ero, paine-erolähetin, katalyytti, kiinteäpetinen reaktori</p>

Author(s) Title	Jukka Viertorinne Pressure drop measurement problem solving in a trickle bed hydrotreating reactor
Number of Pages Date	63 pages 15 May 2014
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Automation Engineering
Specialisation option	Process Automation
Instructor(s)	Joni Kunnas, Plant Manager Markku Inkinen, Principal Lecturer
<p>Hydroprocessing units with trickle bed reactors are common process units in a modern oil refinery. Hydroprocessing can mainly be separated to hydrotreating and hydrocracking where the feed oil's value is increased by removing contaminants or cracking it to lighter and more valuable products such as naphtha or middle distillates. Also today's strict fuel quality regulations and more difficult feed oils force refiners to use more hydroprocessing.</p> <p>Trickle bed reactors operate in high pressure and use high pressure hydrogen in catalytical reactions between feed oil and catalyst. One important measured process variable is the pressure drop over the catalyst bed. Catalyst bed plugging is present to some degree in all hydroprocessing units and it is caused by different contaminations in feedstock. Severe plugging can lead to short unit run length and early catalyst replacement. Reliably working pressure drop measurements are important factors in unit monitoring.</p> <p>This Bachelor's thesis was done for Neste Oil Porvoo refinery's production line 4. The purpose of this thesis was to study pressure drop in general and how different variables in the trickle bed reactor affect the measured pressure drop in the theoretical part. Production line 4 has a two stage mild hydrocracker with unreliably working pressure drop measurements and this problem was studied in the applied part of the thesis.</p> <p>Root causes of the measurement problems were found to be in the pressure drop measurement system's gas lines and equipment. Unevenly working non-return valves and plugging of the restriction orifice in gas lines were the biggest reasons. A new design for a measurement system was made and the system can be modified during unit shutdown to overcome current problems.</p>	
Keywords	Pressure drop, Trickle bed reactor, Pressure drop transmitter, Catalyst

Sisällys

Lyhenteet ja määritelmät

1	Johdanto	1
1.1	Taustaa	1
1.2	Tavoitteet	2
2	Vetykäsitteltävät öljyt	2
2.1	Raakaöljyn tislauk	3
3	Vetykäsittely-yksiköt	4
4	Katalyytit	7
4.1	Katalyytin kemiallinen koostumus	7
4.2	Aktiiviset kohdat	8
4.3	Katalyyttipartikkelin koko ja muoto	9
4.4	Katalyytin pinta-ala, huokoistilavuus ja -koko	10
4.5	Metallinpoisto- ja suojakatalyytit	11
5	Vetykäsittelyreaktiot	14
5.1	Olefiinien vedytys	14
5.2	Metallien poisto	15
5.3	Rikinpoisto	15
5.4	Typenpoisto	17
5.5	Aromaattien hydraus	17
5.6	Vetykrakkaus	18
6	Katalyyttien deaktivoituminen	19
6.1	Myrkyttyminen	19
6.2	Koksaantuminen	19
6.3	Sintraantuminen	20
7	Kiinteäpöiset reaktorit	21
7.1	Reaktoreiden rakenne	21
7.2	Triklekerrosreaktori	22

8	Katalyytin lastaus	25
8.1	Sukkalastaus	25
8.2	Tiheällastaus	25
8.3	Lastausmenetelmien edut ja haitat	26
9	Paine-ero	27
9.1	Pedin tukkeentuminen	27
9.2	Käytännön kokemuksia reaktorin tukkeentumisesta raskasöljy­­sytöllä	28
9.2.1	Hot-spotit Mitsushiman yksikössä	28
9.2.2	Mitsushiman virtausjakaumakokeet	29
9.2.3	Mitsushiman reaktoreiden paine-ero	30
9.2.4	Mitsushiman reaktoreiden katalyytin deaktivoituminen	30
9.3	Prosessitekijöiden vaikutus paine-eroon	31
9.3.1	Nestesisältö	31
9.3.2	Kaasun vaikutus	31
9.3.3	Eksotermiset reaktiot	32
9.3.4	Öljysytön ja kaasumäärän vaikutuksen karkea arvio	32
10	Matemaattiset mallit paine-eron ennustamiseen	33
11	Paineen mittaustekniikka	34
11.1	Paine	34
11.2	Paineanturit	35
11.3	Sähköiset painelähettimet	35
11.4	Mittausten tarkkuus	36
11.5	Älykkäät lähettimet	36
11.6	Yokogawa DPharp EJX painemitta­­us­­lähettimet	36
11.7	Mitattavan prosessiaineen vaikutus laitevalintaan	38
11.8	Mittayhteiden pursutus	38
11.9	Paineenvälittimet	39
11.10	Painelähtetimen sijainti	40
12	Kokeellinen osuus	41
12.1	Havaitut ongelmat	41
12.2	Tehdyt korjaustoimenpiteet	43
12.3	MHC-reaktoreiden paine- ja paine-eromitta­­us­­järjestely	43
12.3.1	Saattolämmitykset	46
12.3.2	Mitta­­us­­järjestelmän putkitus alueella	46

12.4	Työssä havaitut ongelmat nykyisessä mittausjärjestelmässä	48
12.4.1	Prosessiperäiset ongelmat	48
12.4.2	Mekaaniset ongelmat	50
12.4.3	Suljettavat takaiskuventtiilit	51
12.4.4	Havaitut tukokset	52
13	Ehdotukset korjaustoimenpiteiksi	54
13.1	Nykyisen järjestelmän korjaaminen	54
13.2	Uuden mittausjärjestelmän suunnittelu	55
13.2.1	Laskettu paine-eromittaus painelähettimillä ilman kapillaareja	57
13.2.2	Laskettu paine-eromittaus kapillaarivälitteisillä painelähettimillä	58
13.2.3	Mittaukset ilman pursutusjärjestelmää	59
13.2.4	Paine-eromittauksen ja lasketun mittauksen tarkkuus	60
13.3	Mittausjärjestelyvaihtoehtojen vertailu	61
14	Yhteenveto	63
	Lähteet	64

Lyhenteet ja määritelmät

MHC	<i>Mild hydrocracking.</i> Matalan konversion vetykrakkausyksikkö.
CLG	<i>Chevron Lummus Global.</i> TL4 pohjaöljy-yksikön lisensori.
SOR	<i>Start of Run.</i> Prosessiyksikön ajojakson alku. Esimerkiksi uudella katalyytillä reaktorin lämpötila on tällöin matalimmillaan.
EOR	<i>End of Run.</i> Prosessiyksikön ajojakson loppu. Esimerkiksi käytetyllä katalyytillä reaktorin lämpötila on tällöin korkeimmillaan ja katalyytti tulee vaihtaa.
DCS	<i>Distributed Control System.</i> Hajautettu automaatiojärjestelmä. Jatkuva-toimisissa prosesseissa käytetty automaatiojärjestelmätyyppi.
Pilot-reaktori	Pienikokoinen koereaktori katalyyttien testaamiseen.
CV-arvo	Venttiin läpäisykykyä määrittävä lukuarvo.

1 Johdanto

1.1 Taustaa

Öljynjalostamoilla tislataan raakaöljyä sekä muokataan saatuja tisleitä erilaisiin käyttötarkoitukseen soveltuviksi kuten liikennepolttoaineiksi. Raakaöljyvarantojen pienentyessä sekä öljynporaustekniikoiden kehittyessä joudutaan jalostamoilla prosessoimaan entistä raskaampia sekä jalostusprosessin kannalta haastavampia raakaöljyjä. Tiukentuneiden polttoaineiden rikkirajojen sekä raskaampien syöttö-öljyjen vuoksi jalostamot joutuvat poistamaan koko ajan suurempia määriä mm. rikkiä kevyemmistä jakeista saadakseen lopputuotteen täyttämään markkinoiden laatuvaatimukset. [1, s. 7448–7450.]

Rikittömiksi polttonesteiksi kutsutaan EU:ssa alle 10 mg/kg rikkiä sisältäviä tuotteita. EU:ssa dieselin rikkiraja laski 50->10 mg/kg vuonna 2008. Suomessa tiukempi raja otettiin käyttöön jo 2003. Rikkipäästöjen vähenemisen lisäksi myös hiilimonoksidi- ja hiilivetypäästöt sekä typen oksidien päästöt vähenevät.

Oleellisia prosesseja syöttö-öljyjen muokkaamiseksi markkinoiden vaatimusten mukaisiksi tuotteiksi ovat erilaiset hydrausprosessit sekä vetykrakkausprosessit. Reaktiot näissä tapahtuvat vedyn läsnä ollessa prosessista riippuen 30-210 bar paineessa ja 250-425 °C lämpötiloissa katalyytin ja vedyn vaikutuksesta. [2.]

Useimmissa prosessiyksiköissä katalyytti on kiinteänä katalyyttipetinä, jonka läpi syöttö-öljy ja vety johdetaan. Eräs kiintopetireaktoreiden ongelma on katalyyttipedin tukkeentuminen, joka voi aiheuttaa esimerkiksi kyseiselle katalyytille sopimattomat syöttö-öljyn sisältämät metallit, yhdisteet tai mekaaniset kiintoaineet. Saatavilla olevien öljy-laatujen heikentyessä katalyyttipetien tukkeentumisongelmat alkavat todennäköisesti lisääntyä. Reaktoreiden tukkeentumista mitataan paine-eromittauksilla, joiden luotettava toiminta on tärkeää prosessiyksikön toimintaa arvioitaessa, sekä katalyytin vaihtoa suunniteltaessa.

1.2 Tavoitteet

Porvoon jalostamon tuotantolinja 4:llä olevassa MHC-yksikössä on kaksi kiintopetireaktoria, joiden paine-eromittausten toiminnan kanssa on ollut ongelmia. Mittaukset eivät ole välillä toimineet ollenkaan tai sitten saatuihin mittaustuloksiin ei ole luotettu mittauksiin liittyvistä epävarmuustekijöistä johtuen.

Työn tavoitteena on selvittää yleisellä tasolla kiintopetireaktoreiden paine-eron syntyyn vaikuttavia tekijöitä sekä niiden muodostamia rajoitteita. Työn tavoitteena on lisätä ymmärrystä paine-eron muodostumiseen vaikuttavista tekijöistä sekä kehittää MHC:n reaktoreiden paine-eromittausten toimintaa.

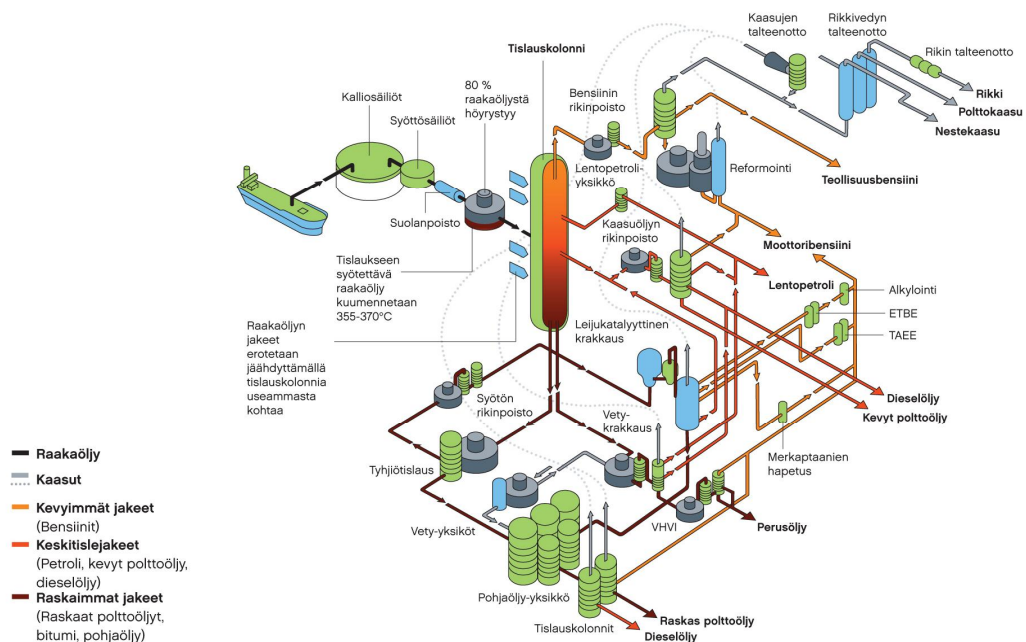
2 Vetykäsiteltävät öljyt

Raakaöljy on erilaisten hiilivetyjen seos. Hiilivedyt ovat hiilen ja vedyn kemiallisia yhdisteitä alkaen kaasumaisesta metaanista, jonka molekyylissä on yhteen hiiliatomiin sidottuna neljä vetyatomia, ja päätyen hyvinkin pitkiin molekyyleihin, joissa on lukuisia hiiliatomeja ketjussa. Hiilivetyketjut voivat olla joko suorassa, haaraantuneina, renkaan muotoisessa tai edellisten yhdessä muodostamassa sekaketjussa, jossa hiiliatomeihin on lisäksi sitoutuneena vetyä. Raakaöljyssä ei ole yksinomaan hiilivetyjä, vaan myös alkuaineita kuten rikkiä, typpeä, happea ja metalleja. Eri raakaöljykentiltä tulevilla raakaöljyillä on erilainen koostumus. [3.] Koska raakaöljy on useiden aineiden ja niiden suhteiden sekoitus, vaihtelevat sen fyysiset ominaisuudet sekä väri kirkkaasta mustaan. Kaksi tärkeää ominaisuutta, joilla raakaöljyjä verrataan toisiinsa, ovat niiden tiheys ja rikkipitoisuus. Vähärikkisiksi raakaöljyiksi luokitelluissa öljyissä rikkipitoisuus on alle 0,5 % ja runsasrikkisissä yli 0,5 %. [4.] Kaikkein rikillisimmissä laaduissa on jopa 5 % rikkiä. Tarvitaan tehokkaita jalostusyksiköitä, jotta öljyistä, joissa on rikkiä joitakin prosentteja, saadaan jalostettua 10 ppm rikkitason lopputuotteita.

2.1 Raakaöljyn tislus

Jalostusprosessi jalostamolla alkaa raakaöljyn suolanpoistolla ja tislauksella, jossa tislaukskolonnissa raakaöljy tislataan eri jakeisiin. Jakeet kuten bensiini, petroli ja diesel saadaan ulos tislaukskolonnin eri korkeuksilta, joihin ne kerääntyvät kiehumispisteiden-
sä perusteella. Keveimmät jakeet, kuten bensiini ja nestekaasu, saadaan tislaukskolon-
nin yläosasta ja alaspäin mentäessä tuotteiden tislausalue muuttuu korkeammissa
lämpötiloissa kiehuviksi. Kuvassa 1 näkyy Porvoon jalostamon yksinkertaistettu öljynja-
lostuskaavio.

Porvoon jalostamon öljynjalostuskaavio



Kuva 1. Neste Oil Porvoon jalostamon jalostuskaavio [5].

3 Vetykäsittely-yksiköt

Jalostamoiden yleisimpiä prosessiyksiköitä ovat erilaiset hydraus- sekä vetykrakkausyksiköt [6, s.282]. Hydrausyksiköiden pääasiallinen tehtävä on typen, rikin, aromaattien ja metallien poisto. Vetykrakkausyksiköt muokkaavat raskaammista jakeista keveämpiä ja arvokkaampia tuotteita kuten bensiiniä, petrolia ja kaasuöljyä (diesel).

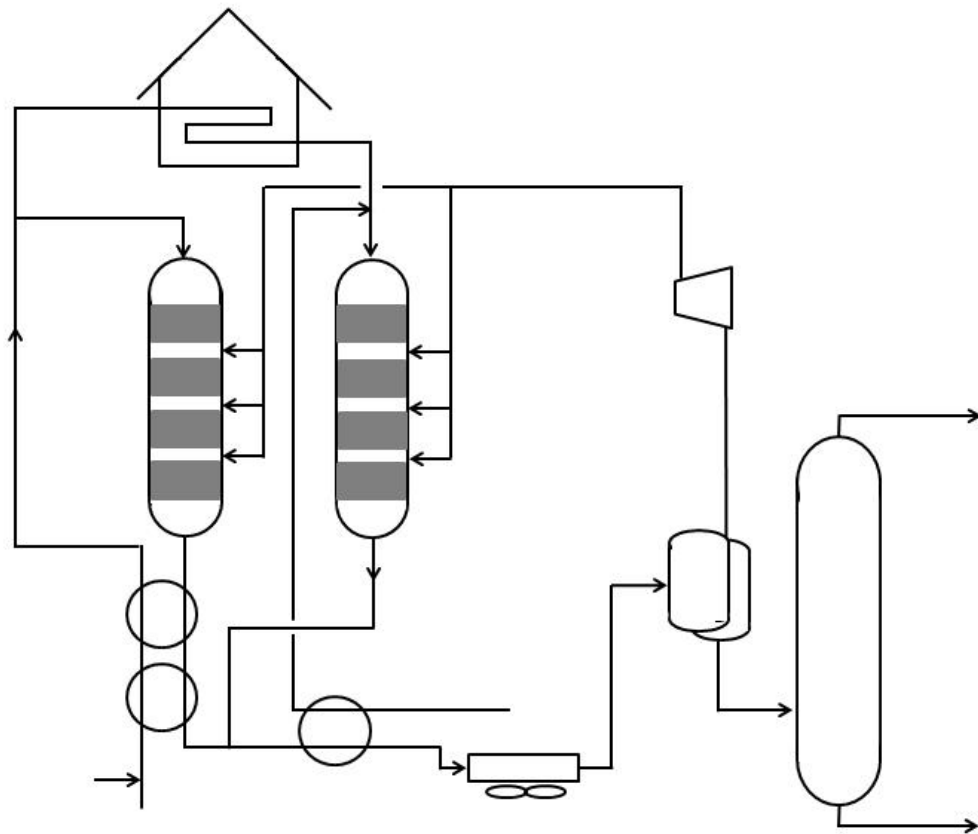
Kiinteällä katalyyttipedillä varustetut hydraus- ja vetykrakkausyksiköt ovat periaatteessa rakenteeltaan hyvin samanlaisia. Molemmat ovat korkeapaineisia vetyaineessa toimivia yksiköitä, joissa katalyyttisesti poistetaan epäpuhtauksia syöttö-öljystä ja muokataan hiilivetyketjuja halutunlaisiksi. Reaktoreiden lämpötilat ovat 250–424 °C ja korkeapaineosan painetaso 3–21 MPa. [7.]

Yksiköiden painetaso ja konversio raskaammista jakeista keveämmiksi vaihtelee syöttöaineen mukaan. Myös reaktoreissa oleva katalyytti on kemiallisesti erilaista hydraus- ja krakkausprosesseissa. Vetykrakkausyksiköissä on yleensä enemmän katalyyttiä ja ne toimivat korkeammassa paineessa. Reaktoriosaa seuraava tislausosa on myös vetykrakkausyksiköillä monimutkaisempi muodostuvista syöttöä keveämmistä jakeista johtuen.

Yksiköissä muodostuvia syöttöä keveämpiä jakeita ilmaistaan yksikön konversiolla. Konversio lasketaan prosenttilukuna sisään syötettävä tiettyä tislauspistettä raskaamman osuuden ja ulostulevan öljyn saman raskaamman osuuden suhteesta. Esimerkiksi yksiköillä, jotka käsittelevät tyhjötislausken kaasuöljyä mitataan syötössä olevaa yli 340 °C lämpötilassa kiehuvaa jaetta ja määritetään reaktorista ulostulevasta virrasta sama ominaisuus. Prosenttiluku kertoo kuinka paljon tästä jakeesta on muokattu reaktorissa keveämmiksi tuotteiksi. [6, s. 284-285.] Taulukossa 1 verrataan hydraus- ja vetykrakkausyksiköitä ja nähdään syöttöaineen vaikutus prosessiolosuhteisiin.

Taulukko 1. Hydraus ja vetykrakkaus, H₂ osapainealue ja konversiotaso [11, s. 284, muokattu].

Prosessi, yksikön syöttö	Vedyn osapaine [kPa]	Konversio [%]
Hydraus		
Bensiini	1800-3200	0,5-5
Petroli	1800-4200	0,5-5
Diesel (kaasuöljy)	4200-5600	5-15
Tyhjötislauksen raskas kaasuöljy	5600-14000	5-15
Kevyt vetykrakkaus (Mild hydrocracking)		
Tyhjötislauksen kaasuöljy	5600-8300	20-40
Yksivaiheinen vetykrakkaus (Once-Through)		
Tyhjötislauksen kaasuöljy	10400-14000	60-90



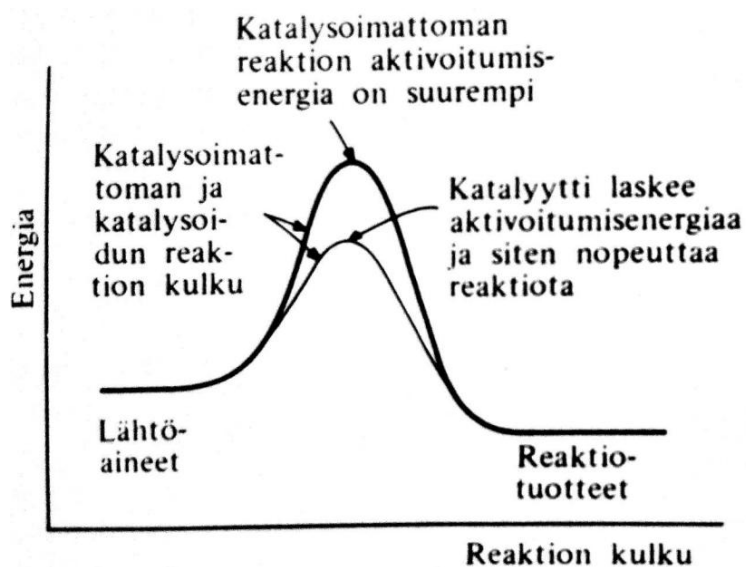
Kuva 2. Kaksivaiheinen vetykrakkausyksikkö [6, s. 261].

Kuvassa 2 on yksinkertaistettu kahdella reaktorilla toimiva vetykrakkausyksikkö. Pääperiaate on hyvin samankaltainen muissakin kiinteäpitisissä vetykäsittely-yksiköissä. Öljysyöttö pumpataan yksikköön yhdellä tai useammalla korkeapaineisella syöttöpumpulla. Syöttö esilämmitetään lämmönvaihtimissa ennen prosessiuuniin menoa, jossa öljysyöttö ja siihen sekoitettu vetykaasu kuumennetaan ennen reaktoriin syöttämistä. Reaktoreita voi olla yksi tai useampia yksikön konfiguraatiosta riippuen. Katalyytti on reaktoreissa yhdessä tai useammassa toisistaan erotetussa katalyyttipedissä, kuvan 2 yksikön reaktoreissa on neljä katalyyttipetiä. Petien väliin johdetaan kaasua, jolla säädetään reaktorin lämpötilaa jäähdyttämällä petien sisäänmenolämpötilaa. Reaktorin ulostulon jälkeen tulee jäähdytys ja erotusosa, jossa kaasu ja öljy erotetaan toisistaan lämpötilan ja paineenlaskun avulla useammassa vaiheessa. Erotettu kaasu on suureksi osaksi vetyä, ja se kiertää yksikössä kiertokaasuna. Kiertokaasukompressorilla nostetaan kaasun paine takaisin prosessin vaatimalle tasolle, ja kaasun sekaan lisätään tuo-

revetyä korvaamaan prosessin kuluttama vety. Erottimilla erotettu öljy johdetaan tislauksosaan, jossa tuotteet erotetaan toisistaan.

4 Katalyytit

Katalyytti on määritelty aineeksi, joka lisää reaktion nopeutta, mutta ei itse kulu reaktiossa. Katalyytti pienentää kemiallisen reaktion aktivoitumisenergiaa, mutta ei muuta reaktion stoikiometriaa, eikä kemiallisen tasapainon sijaintia. [8, s. 181.] Aktivoitumisenergian aleneminen näkyy kuvassa 3.



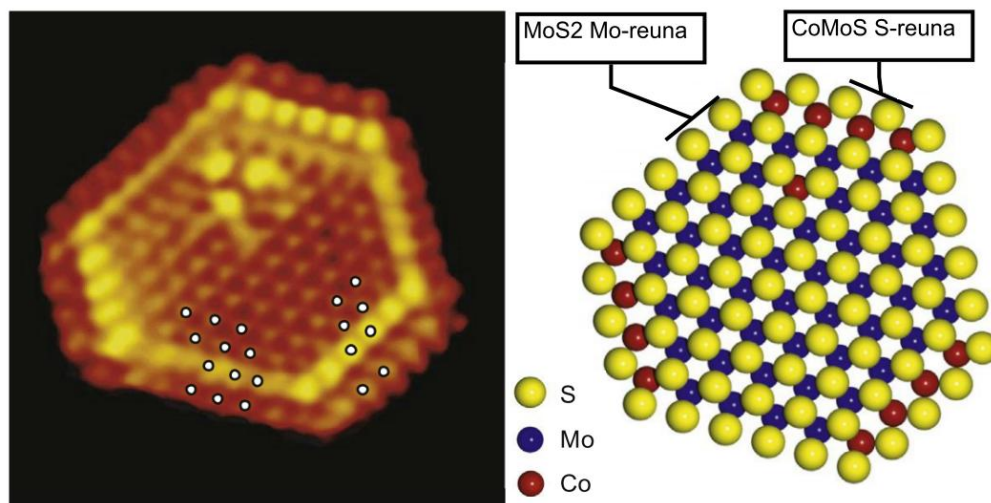
Kuva 3. Katalyytin vaikutus kemialliseen reaktioon [8, s. 181].

4.1 Katalyytin kemiallinen koostumus

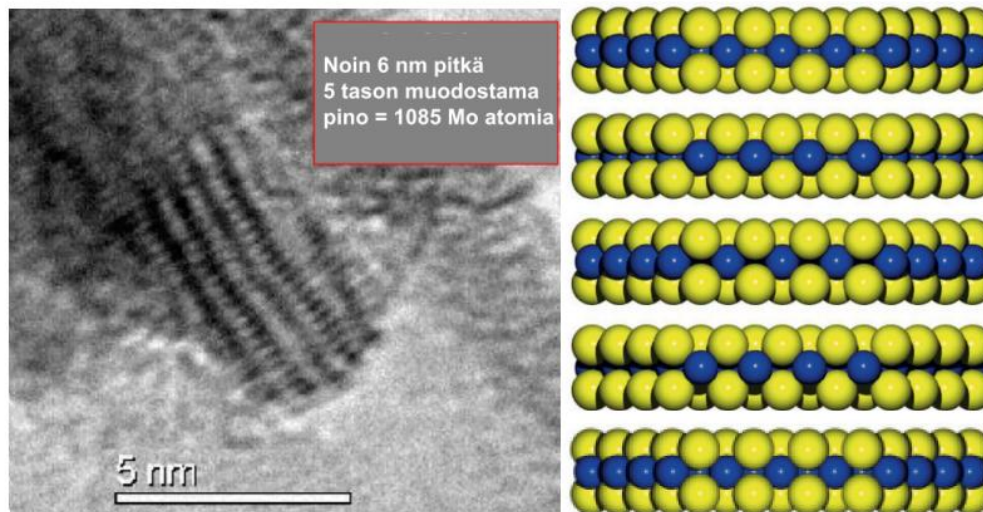
Öljynjalostusteollisuudessa käytettävien kiinteiden katalyyttien kemiallinen koostumus ja fyysiset ominaisuudet vaihtelevat käyttökohteesta riippuen. Usein ne koostuvat kantaja-aineesta, kuten alumiinioksidista, ja siihen sekoitetuista metalleista kuten nikkelistä, molybdeenistä, koboltista tai jalometalleista kuten platina. Myös kantaja-aineen kemiallisia ominaisuuksia muokkaamalla saadaan se osallistumaan haluttuihin reaktioihin. [6, s. 139–140.]

4.2 Aktiiviset kohdat

Typhen- ja rikinpoistokatalyyteissä käyttökohteesta riippuen aktiivisina metalleina käytetään yleensä nikkeliä, molybdeeniä ja kobolttia. Tuoreessa katalyytissä metallit ovat oksidimuodoissaan, joten ne pitää rikittää rikkivedyllä, jotta ne saadaan aktiiviseen sulfidimuotoonsa. Kuvissa 4 ja 5 näkyy MoS_2 tasoja, jotka muodostuvat rikityksen aikana. Tasojen reunat ja niissä olevat rikkipaikat muodostavat aktiiviset kohdat, joten muodostuvien tasojen ja pinojen suuri määrä ja pieni koko on toivottua jolloin aktiivisia reuna-kohtia muodostuu paljon. [6, s. 145–157; 36.]



Kuva 4. Tunnelointimikroskooppikuva ja havainnemalli aktiivisesta CoMoS- tasosta [11, s. 312, muokattu].



Kuva 5. Elektronimikroskooppikuva ja havainnemalli tasojen muodostamasta pinosta [10; 11 s. 312, muokattu].

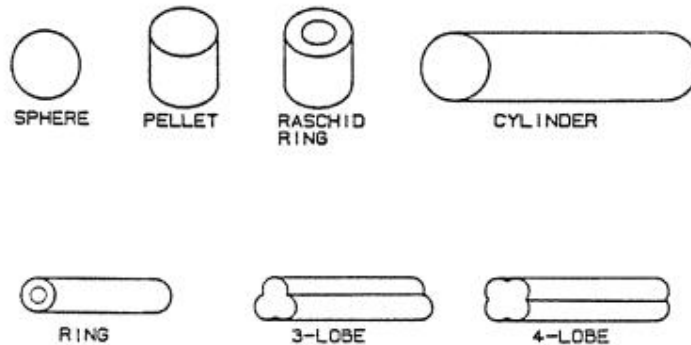
4.3 Katalyyttipartikkelin koko ja muoto

Katalyyttipartikkelin koko ja muoto ovat tärkeitä ominaisuuksia, joiden täytyy olla oikein valitut syöttöaineen ja reaktorityypin mukaisesti, jotta katalyytti toimii tehokkaasti.

Kiintopetireaktoreiden katalyytit ovat usein sylinterimäisiä muodoltaan 1-1,5 mm halkaisijaltaan ja 3-4 mm pituudeltaan olevia ekstrudatteja. Mekaaninen kestävyys on tärkeää, jotta katalyyttipartikkelit kestävät ehjänä lastausvaiheen sekä varsinaisen tehtävänsä reaktorissa. Katalyyttiä voi olla useita kymmeniä tonneja samassa katalyyttipedissä, joten pohjalla oleviin voi kohdistua melko suuriakin puristusvoimia.

Katalyyttipartikkelin muotoilulle on myös tärkeää paine-eron minimointi, eli mahdollisimman pieni vastus syöttö-öljyn ja vedyn virtaukselle. Prosessoidessa raskaita syöttööljyjä täytyy katalyytin koon ja muodon olla sellainen, että syötön suuret molekyylit pääsevät kontaktiin katalyytin kanssa mahdollisimman hyvin. Ongelmaksi voi muodostua se etteivät suuret molekyylit pääse reagoimaan katalyytin sisäosiin, jolloin osa katalyytin tehosta jää käyttämättä. Tällöin käytetään usein halkaisijaltaan pientä katalyyttiä, jotta aktiivista pinta-alaa saadaan enemmän. Kokemuseräiseksi halkaisijan alarajaksi on havaittu n. 0,8 mm, liian pienet partikkelit muodostavat liian tiheän katalyyttipedin, joka nostaa paine-eroa reaktoreissa. Myös katalyytin mallia kehittämällä on saatu lisää pinta-alaa kuten kuvassa 6 näkyvät 3- ja 4-lobe. Pelkästään pinta-alan kasvattaminen

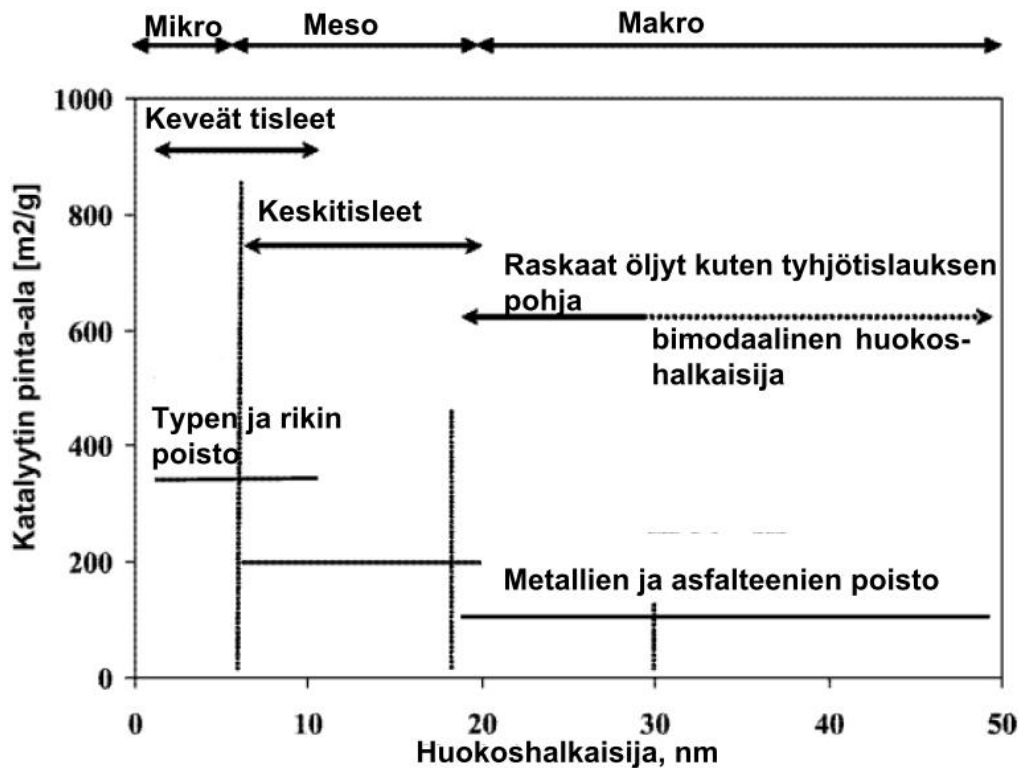
ei takaa aktiivista katalyyttiä, vaan myös katalyytin aktiivisten kohtien tulee olla tasaisesti jakaantuneet. [10.]



Kuva 6. Erilaisia katalyyttimalleja [9, s. 191].

4.4 Katalyytin pinta-ala, huokoistilavuus ja -koko

Katalyyttiä valmistettaessa voidaan tiettyjä vaiheita kuten kalsinointia muokkaamalla muuttaa kantaja-aineen fyysisiä ominaisuuksia kuten huokoskokoja ja huokostilavuutta [11, s. 306–318]. Katalyytti on hyvin huokoista materiaalia, jolloin saadaan paljon aktiivista pinta-alaa. Yhden katalyyttigramman pinta-ala voi olla jopa useita satoja neliömetrejä. Katalyytin huokosten tilavuus on tyypillisesti 0,4-1,0 ml/g. Tilavuuden kasvattaminen parantaa molekyylien pääsyä aktiivisiin kohtiin, mutta heikentää katalyytin mekaanista kestävyyttä ja laskee tiheyttä. [10.] Kantaja-aineen sopiva huokoskoko valitaan käyttötarkoituksen mukaan. Raskaammille öljyille tarvitaan suurempaa huokoshalkaisijaa, kuten kuvassa 7 näkyy. Huokosten halkaisijan kasvaessa pienenee katalyytin pinta-ala.



Kuva 7. Käyttötarkoituksen vaikutus katalyytin pinta-alaan ja huokoshalkaisijaan [12, s. 7452, muokattu].

Huokosen halkaisija, pinta-ala ja tilavuus muodostavat vakion, jonka arvo on tyypillisesti n. 4000. Kaavassa 1 [10] näkyvät vakion laskenta, eli ominaisuudet riippuvat toisistaan, eikä niitä voi itsenäisesti muuttaa.

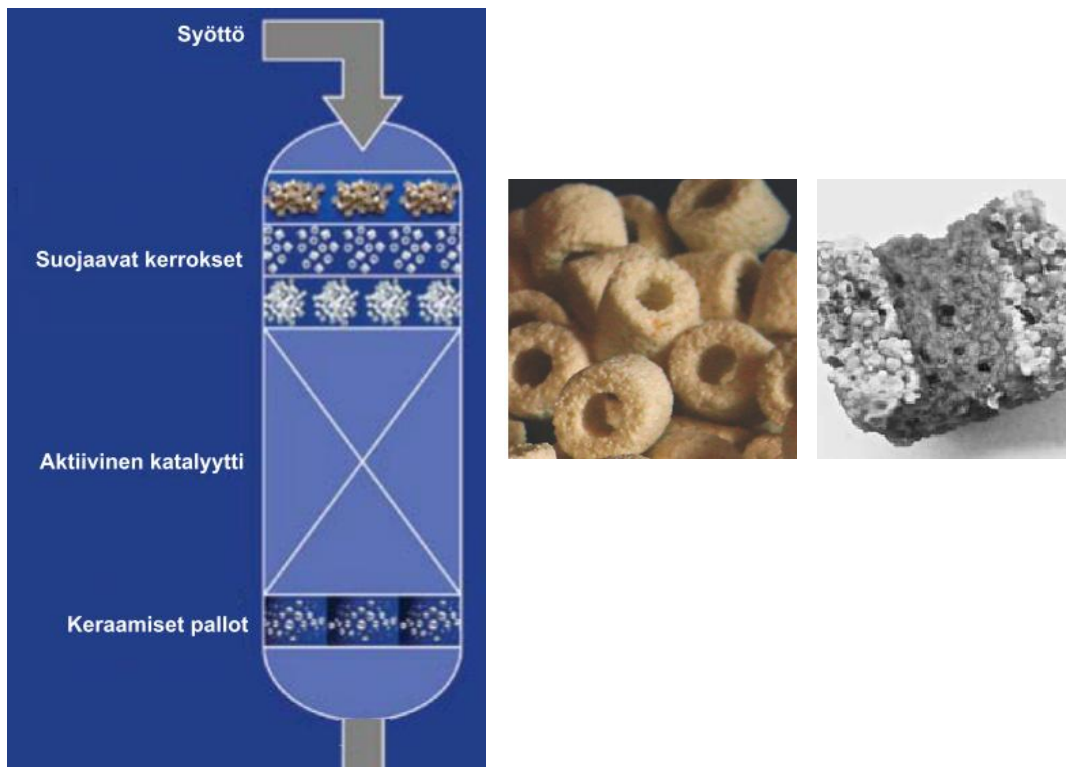
$$Vakio = \frac{\text{Huokoshalkaisija} \times \text{pinta-ala}}{\text{huokostilavuus}} \quad (1)$$

4.5 Metallinpoisto- ja suojakatalyytit

Raakaöljyjen laatujen muuttuessa koko ajan haastavammiksi epäpuhtauksien määrän noustessa, tulevat hyvin toimivat suojakerroskatalyytit entistä tärkeämmiksi. Suojakerroskatalyyteillä tarkoitetaan tässä yhteydessä erilaisia kiintoainehiukkasten ja metallien keräämiseen tarkoitettuja katalyyttejä ja materiaaleja, joiden tarkoituksena on suojata varsinaisia aktiivisia katalyyttejä. Tärkein ominaisuus näille on pitkä toiminta-aika ja suuri epäpuhtauksien talteenotto-kyky katalyyttisen aktiivisuuden ollessa pienemmässä

roolissa. [13, s. 183–189.] Epäpuhtaudet kuten erilaiset raskasmetallit ovat katalyytti-myrkkyjä, jotka laskevat katalyyttien aktiivisuutta sekä tukkivat katalyyttipetejä aiheuttaen paine-eron nousua. Puhtaammilla syöttöaineilla ei ole tarvetta käyttää suurta määrää heikomman aktiivisuuden omaavia katalyyttejä, vaan aktiivisen katalyytin määrää voidaan tarvittaessa maksimoida yksikön rajoitteita vasten.

Osa näistä suojakatalyyteistä ei varsinaisesti ole katalyyttejä niiden ollessa kemiallisesti inerttejä eivätkä ne osallistu katalyyttisiin reaktioihin (eng. Grading and Guard Material). Kyseiseen kohteeseen sopivat suojamateriaalit valitaan tapauskohtaisesti syötön laadusta riippuen.



Kuva 8. Vetykäsittelyreaktorin katalyyttikerroksia. Reaktorin yläosan huokoisia suojamateriaaleja suurennettuna. [14, muokattu.]

Katalyyttipetien lastaus suunnitellaan yksikön käyttötarkoituksen, syötön laadun ja tuotteen tavoitteen, tavoitellun ajojakson pituuden mukaan sekä yksikön rajoitteet kuten saavutettavissa oleva vedyn osapaine huomioon ottaen.

Suojakerroksen katalyytilastausten suunnittelu on hyvin pitkälti katalyyttitoimittajan tietotaitoa. Normaaleja katalyyttejä testataan pilot-reaktoreilla suoritettavilla koeajoilla, mutta suojakatalyyttien toimintaa näillä voi olla vaikea tutkia. Pilot-reaktoreiden kokorajoitusten vuoksi ei suojakatalyyttien testaaminen yleensä onnistu. Huokoskooltaan sekä fyysisiltä mitoiltaan suurikokoisten suojakatalyyttipartikkeleiden murskaaminen pienemmäksi ei välttämättä antaisi todenmukaisia tuloksia. Myös koeajojen kesto voisi muodostua hyvin pitkäksi tutkittaessa eri ainesosien talteenottoastetta ja katalyytin toiminta-aikaa. [16] Tulokset suojamateriaalien toiminnasta saadaan parhaiten tutkimalla yksiköstä purettuja katalyyttejä ja analysoimalla niiden sisältämiä aineita.

Suojakerroksen pintaan lastataan yleensä suurikokoisia inerttejä kappaleita kuten kuvan 9 TK-10 tai TK-15. Näiden tehtävä on jakaa syöttöä tasaisesti alaspäin ja muodostaa huokoinen kerros, jossa on tyhjää tilaa partikkeleiden välissä, joihin suurempia epäpuhtauspartikkeleita saadaan jäämään ja ne saadaan myös jakaantumaan suuremmalle alueelle. Ilman suojakerroksia syötön mukana tulevat epäpuhtaudet saattaisivat muodostaa tiiviin kerroksen varsinaisen katalyyttikerroksen yläosaan. Tällainen tiivis kerros aiheuttaa katalyyttipedin tukkeentumista ja nousevaa paine-eroa, joka voi pahimmillaan aiheuttaa yksikön tuotannon alenemista tai jopa pysäytyksen ainakin osittaiseen katalyytin vaihtoon.



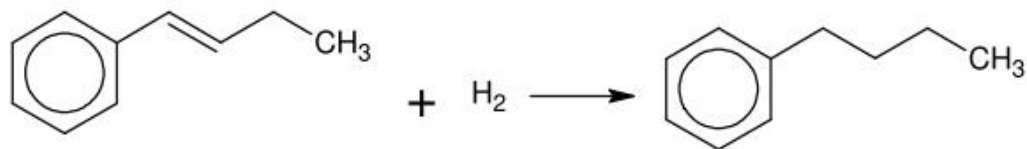
Kuva 9. Haldor Topsoen valmistamia suojakerrosmateriaaleja ja katalyyttejä [15, muokattu].

Reaktorissa alaspäin mentäessä, lastattavien materiaalien fyysinen sekä katalyytin huokoiskoko vaihteittain pienenee, ja katalyyttinen aktiivisuus nousee [6, s. 83]. Suojakerrokseen lastataan usein suurihuokoista metallinpoistokatalyyttiä sekä lievästi aktiivisia katalyyttejä, jotka tekevät jo osittaista rikinpoistoa sekä olefiinien vedyttämistä parafiineiksi [20].

5 Vetykäsittelyreaktiot

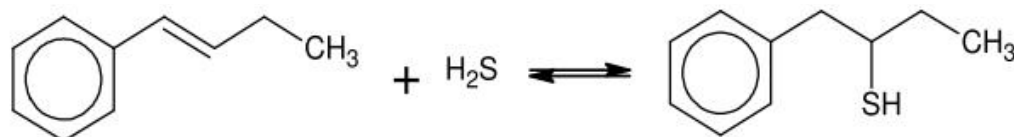
5.1 Olefiinien vedytys

Olefiinit voivat muodostaa polymeerejä, jotka tukkivat katalyyttipetiä ja deaktivoivat katalyyttiä. Olefiinien vedytysreaktiot ovat myös voimakkaasti eksotermisiä reaktioita, jotka voi aiheuttaa liiallista lämmönousua aktiivisessa katalyytissä, joka voi johtaa katalyytin deaktivoitumiseen lisääntyneen koksautumisen vuoksi.



Kuva 10. Olefiinin vedytys [10].

Olefiinit voivat myös aiheuttaa lopputuotteen rikin nousua muodostaessaan merkaptaneja reaktiossaan rikkivedyn kanssa. Rikkivetyä muodostuu katalyytin rikinpoistoreaktiossa, ja rikkivetytitoisuus nousee reaktorissa alaspäin mentäessä. Näiden olefiinien aiheuttamien ongelmien vuoksi ne kannattaa vedyttää jo reaktorin yläosassa lievästi aktiivisella katalyytillä. [10.]

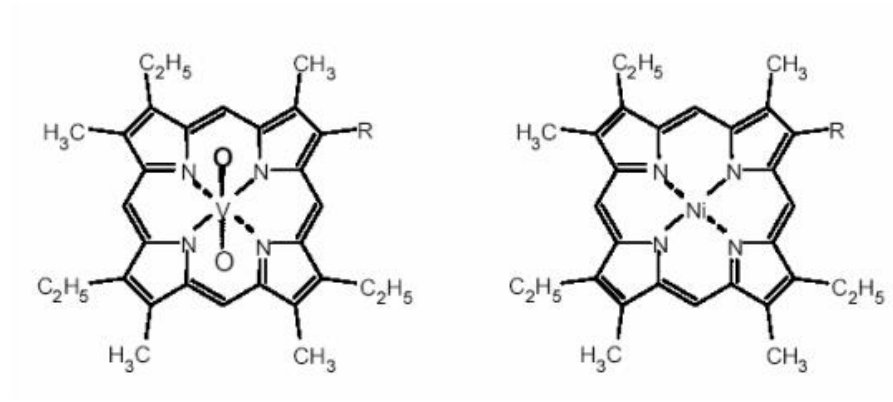


Kuva 11. Olefiinin ja rikkivedyn muodostama merkaptani [10].

5.2 Metallien poisto

Suojakerrokseen lastataan myös metallinpoistokatalyyttejä, jotka sitovat metalleja itseensä. Vanadiini ja nikkeli ovat yleisimmät raskasmetallit raskaissa syöttö-öljyissä. Metallien pitoisuus nousee yleensä tislusalueen noustessa, eli mitä raskaampaa syöttöä yksikköön johdetaan, sitä suuremmaksi metallipitoisuudet nousevat. [6, s. 247.]

Nikkeli ja vanadiini ovat usein porfyriiniyhdisteissä, joista ne muutetaan sulfidimuotoon, jotka sitoutuvat metallinpoistokatalyytin huokosiin. Tärkeä ominaisuus metallinpoistokatalyyteille on pitkä toiminta-aika ja suuri talteenotto-kyky ilman suurta paineeron nousua. Talteenottorajan täytyttyä alkaa suurempia määriä metalleja päästä alempiin katalyyttikerroksiin alkaen laskemaan näiden aktiivisuutta. [17.] Metallinpoistokatalyyteillä on suuri huokoskoko, jotta ne voisivat kerätä itseensä mahdollisimman paljon metallia. [13.]

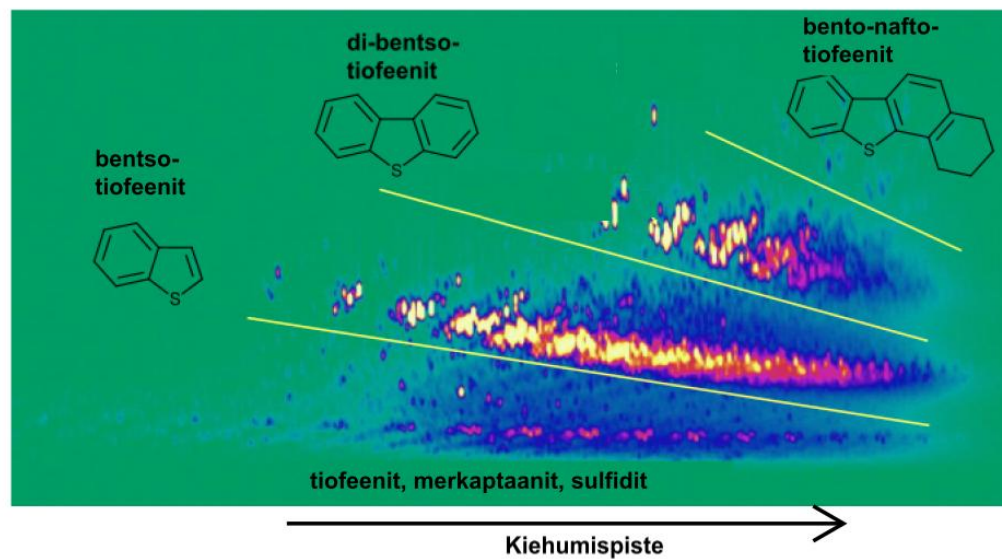


Kuva 12. Vanadiini ja nikkeli porfyriiniyhdisteissä [10].

5.3 Rikinpoisto

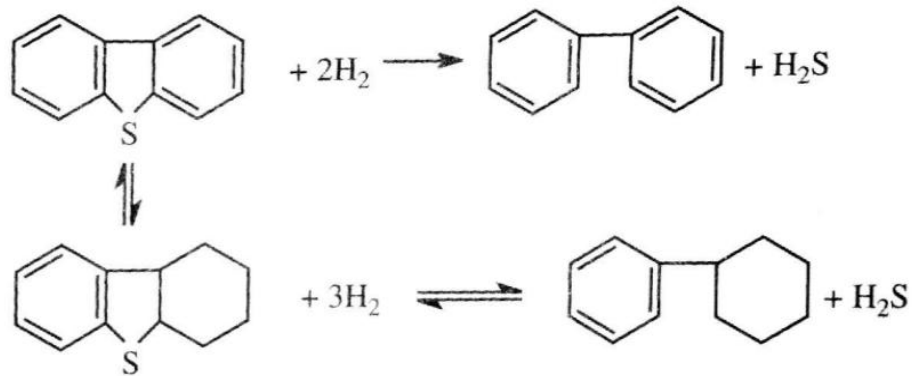
Rikinpoistoa täytyy tehdä, jotta saavutetaan lopputuotteilla sallittu rikkipitoisuus. Lisäksi rikki voi olla katalyyttimyrkky myöhäisempien reaktoreiden katalyyteille, joihin öljy menee mahdollisesti vielä jatkoprosessoitavaksi. Rikki poistuu öljystä rikkivetynä, joka

käsitellään rikintalteenottoyksiköissä alkuainerikiksi. Rikkiä on öljyssä erilaisissa hiilive-
ty-yhdisteissä, joista rikinpoiston vaikeus kasvaa yhdisteen monimutkaistuessa. Ras-
kaammissa öljyissä on usein hitaammin ja vaikeammin poistettavia rikkiyhdisteitä.



Kuva 13. Rikkiyhdisteitä kiehumispisteen noustessa [10, muokattu].

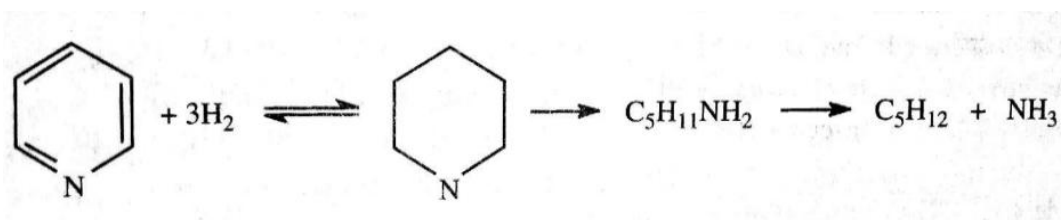
Kuvassa 13 näkyy rikkiyhdisteiden muuttuminen kiehumispisteen noustessa ja kuvassa 14 on esitetty vaihtoehtoiset rikinpoistoreaktiot, joko suoraan, tai hydrausreaktion kautta.



Kuva 14. Eri rikinpoistovaihtoehdot [6, s. 61].

5.4 Typen poisto

Orgaaninen typpi on rikin tavoin katalyyttimyrkky osalla katalyyteistä. Typpiyhdisteiden laatu muuttuu rikin tavoin kiehumispisteen mukana, joten raskaampien syöttöjen mukana tulee vaikeimmin poistettavia typpiyhdisteitä. Typpi muodostaa vedyn kanssa reagoidessaan ammoniakkia. Rikki- ja typpiyhdisteiden muuntaminen rikkivedyksi ja ammoniakiksi tuottaa raskaammista yhdisteistä keveämpiä, joten ne vaikuttavat myös yksikön konversioon. [10.] Typen poisto pyridiiniyhdisteestä näkyy kuvassa 15.



Kuva 15. Typen poisto pyridiinistä [6, s. 63].

5.5 Aromattien hydraus

Aromaattisten yhdisteiden tyydyttyminen, kuten kuvassa 15 näkyvä pyridiinin kaksoisidosten avaus, on tehtävä ennen kuin päästään poistamaan typpeä yhdisteestä. Sa-

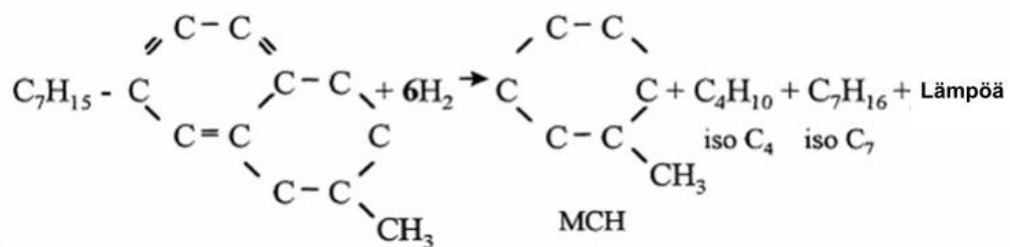
ma koskee myös useimpia rikkiyhdisteistä. Niissäkin rikki on usein mukana aromaattisissa yhdisteissä, joiden kaksoissidokset täytyy ensin hydrata ja rengas avata, ennen kuin rikki päästään poistamaan. [6, s. 45–46; 36.] Reaktiossa vapautuvan vedyn vuoksi polyaromaatin hydrausreaktio on nopeampi kuin monoaromaatin. Aromaattien hydraus on reaktiokinetiikan ja termodynamiikan välinen tasapainoreaktio, joten reaktiolämpötilan noustessa alkaa aromaattien hydraus heikentyä. Rikinpoistoreaktioissa vapautuva rikkivety hidastaa aromaattien tyydyttymistä laskemalla vedyn osapainetta. [18.]

Useampirenkaiset aromaattit, polysykliset aromaattit, voivat polymeroitua keskenään ja muodostaa lopulta koksia reaktoreissa. Koksi tukkii katalyytin pintaa, jolloin aktiivisuus laskee sekä voimakkaassa koksautumisessa myös reaktorin paine-ero voi kasvaa. [6, s. 239.]

Aromaattiset yhdisteet heikentävät myös tuotteiden ominaisuuksien kuten dieselin se-taanilukua, petrolin savutuspistettä sekä voivat aiheuttaa värimuutoksia. [10.]

5.6 Vetykrakkaus

Vetykrakkaus on periaatteessa endoterminen reaktio, mutta siinä muodostuvat olefiinit ja niiden hydraus ovat eksoterminen reaktio, muuttaen kokonaisuuden erittäin ekso-termiseksi reaktioksi. Vetykrakkauksessa raskaampia jakeita krakataan vedyn avulla keveämmiksi jakeiksi. [10.]



Kuva 16. Vetykrakkausta [18, muokattu].

6 Katalyyttien deaktivoituminen

Katalyyttien deaktivoitumisella tarkoitetaan niiden aktiivisuuden laskua. Kolme pääsyttä deaktivoitumiselle ovat myrkyttyminen, koksautuminen ja sintraantuminen. [6, s. 248.] Jotta yksikkö pääsee haluttuihin tuotelaatuihinsa, täytyy tätä aktiivisuuden laskua kompensoida yleensä katalyytin lämpötilaa nostamalla. Katalyytin eliniän määräävät normaalisti lämpötilan noston rajoitteet, jotka tulevat usein materiaalien kuten reaktoreiden ja putkistojen lämmönkestoista. Yksiköstä riippuen katalyytin lämpötilannostotarve voi olla alle yhdestä asteesta useaan asteeseen kuukaudessa. Jos esimerkiksi prosessihäiriöstä johtuen reaktoriin tulee paljon kyseessä olevalle katalyytille haitallista ainetta, voi katalyytti myrkyttyä hyvinkin nopeasti johtaen ajojakson voimakkaaseen lyhentymiseen. Seuraavassa käydään läpi yleisimpiä deaktivoitumista aiheuttavia tekijöitä.

6.1 Myrkyttyminen

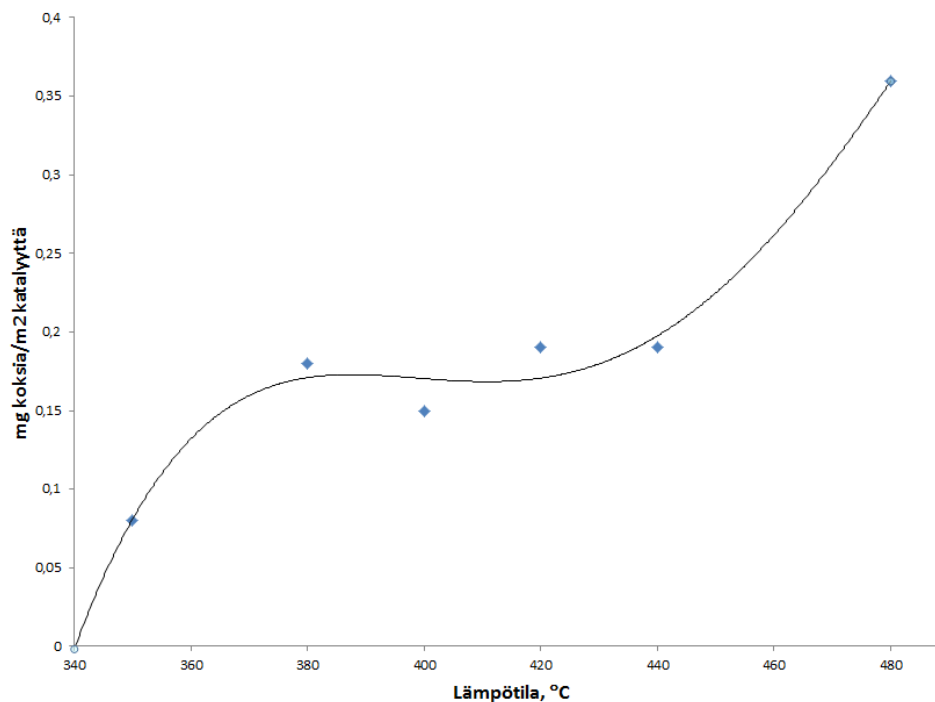
Metallit aiheuttavat aktiivisuuden laskua eri mekanismeilla. Lyijy, arseeni ja natrium myrkyttävät suoraan aktiivisia kohtia. Nikkeli ja vanadiini taas tukkivat katalyytti-huokosia estäen näin huokoisten sisällä olevien aktiivisten kohtien toimintaa. Rauta muodostaa eräänlaisen kuoren katalyytin ulkopinnalle peittäen näin aktiivisia paikkoja. Metallien aiheuttama deaktivoituminen on pysyvää. [10.]

Katalyytistä riippuen eri aineet voivat olla katalyyttimyrkkyjä. Jalometallikatalyyteillä orgaaninen tyyppi absorboituu katalyytin happokohtiin deaktivoituneen katalyyttiä. [19, s. 53.]

6.2 Koksautuminen

Asfalteenit ovat tärkein tekijä katalyytin koksautumisessa. Asfalteenit ovat monimutkaisia aromaattisten renkaiden, haaroittuneiden sivuketjujen ja näihin liittyneiden molekyylien kokoelma. Niillä on taipumusta sitoutua toisiinsa muodostaen vielä suurempia molekyyliä. Malteeniksi taas kutsutaan sitä jätettä, joka jää jäljelle, kun öljystä on poistettu asfalteenit. [20, s. 1.] Asfalteenien määrä on sitä korkeampi mitä raskaampia öljyjä prosessoidaan. Katalyytillä tulee olla hyvä vedytysaktiivisuus käsiteltäessä asfalteenipitoisia öljyjä. Kuitenkin aromaattisten renkaiden vedytys malteeniksi vähentää aromaat-

tisuutta tehden siitä enemmän parafiinista. Tämä tekee seoksesta epästabiilimpaa, jolloin asfalteeneja saostuu katalyytin pintaan muodostaen koksia. [6, s. 127.] Koksautuminen nopeutuu lämpötilan noustessa, jolloin entistä enemmän koksia kerääntyy katalyytin pinnalle aktiivisia paikkoja peittämään. Kuvassa 17 näkyy koksautumisen muutos lämpötilan funktiona. Tästä ilmiöstä johtuen myös reaktorilämpöä joudutaan nostamaan vastaavanlaisesti. Ajojakson loppua kohden deaktivoitumisnopeus kasvaa, ja lämpötilaa reaktorissa joudutaan nostamaan enemmän, kun esimerkiksi ajojakson puolessa välissä, jos halutaan pitää reaktorin prosessi samalla tasolla.



Kuva 17. Operointilämpötilan vaikutus katalyytiin kertyvää koksiin [6, s. 162, muokattu].

6.3 Sintraantuminen

Sintraantumista aiheutuu korkeissa operointilämpötiloissa. Tällöin katalyytin aktiiviset metallit alkavat sulautua yhteen suuremmiksi kokonaisuuksiksi. Koska tällöin aktiivisten reunakohtien määrä pienenee, laskee myös katalyytin aktiivisuus. Jalometallikatalyyteillä ilmiö tapahtuu helpommin. Sintraantumisen määrään vaikuttaa katalyytin lämpötila-

la ja aika. Tutkimuksissa sintraantumista on selvitetty $> 500^{\circ}\text{C}$ lämpötiloissa, normaaleissa öljynjalostuksen reaktoreiden operointilämpötiloissa ilmiö tuskin muodostaa vielä ongelmaa. [21, s. 92.] Normaaleja korkeampia lämpötiloja reaktoreihin voi kuitenkin tulla esimerkiksi prosessihäiriöiden, suunnittelemattomien pysäytyksien tai huonon katalyytin lastauksen seurauksena, jolloin sintraantumista voi tapahtua. [10.]

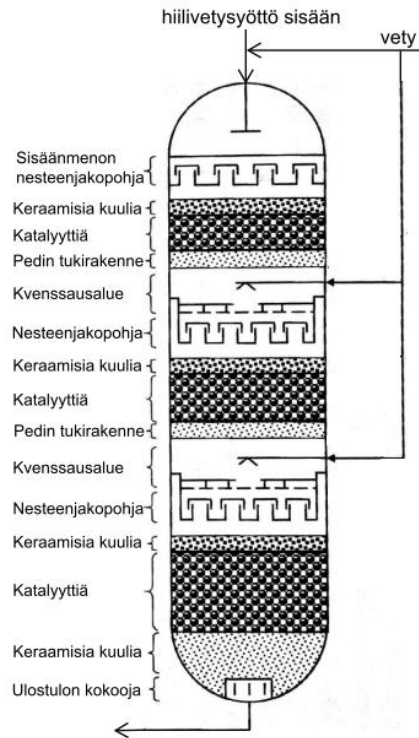
7 Kiinteäpetiset reaktorit

Työssä käsitellään vain kiinteäpetisiä reaktoreita, koska yksi varsinkin niitä koskeva ongelma on katalyyttipedin tukkeentuminen. Samanlaista ongelmaa ei ole esimerkiksi leijupetireaktoreilla, joita käytetään hyvin raskaiden öljyjen käsittelyyn.

7.1 Reaktoreiden rakenne

Kiintopetireaktorit ovat korkeapaineastioita, joissa katalyytti on lastattu yhteen tai useampaan katalyyttipetiin. Katalyytti jaetaan reaktorissa useampiin peteihin, jos reaktiossa vapautuvan lämmön määrää halutaan rajoittaa. Tällöin voidaan käyttää esimerkiksi vetyä jäähdytyskaasuna petien välissä säätämään lämpötilaprofiili halutunlaiseksi. Kiintopetireaktori ja sen jäähdytyskaasulinjat näkyvät kuvassa 18. Jäähdytyskaasun lisäys parantaa myös kaasun ja nesteen jakaantumista pedissä. [6, s. 77.]

Katalyyttipedin kokoa rajoittamalla voidaan ehkäistä myös huonoa nesteen jakaantumista katalyyttipedissä. Nestesyöttö jokaiselle pedille tulee nesteenjakopohjien kautta, jonka tarkoituksena on jakaa neste mahdollisimman tasaisesti koko pedin alueelle. Nesteenjakopohjan hyvä toiminta on oleellinen osa käytettävyydeltään sekä suorituskyvyltään tehokkaasti toimivaa reaktoria. [6, s. 81.] Katalyyttipedin korkeuden kasvaessa kasvaa riski epätasaiselle jakaantumiselle, ja jos koksi tms. on muodostanut virtaamattoman alueen esim. pedin yläosaan, jää tämän alapuolelta suuri osa katalyyttiä käyttämättä, koska nestevirtaus ei liiku reaktorissa sivusuunnassa. [22.]



Kuva 18. Kolmepetinen tricklekerrosreaktori [6, s. 78, muokattu].

7.2 Triklekerrosreaktori

Kiinteäpetisistä reaktoreista (kuva 18) yleisimmin käytetty malli on triklekerrosreaktori (eng. trickle= valua, tihkua). Tällä tarkoitetaan öljyn ja kaasun valumista alaspäin katalyyttipelletiltä pelletille. [19, s. 53.]

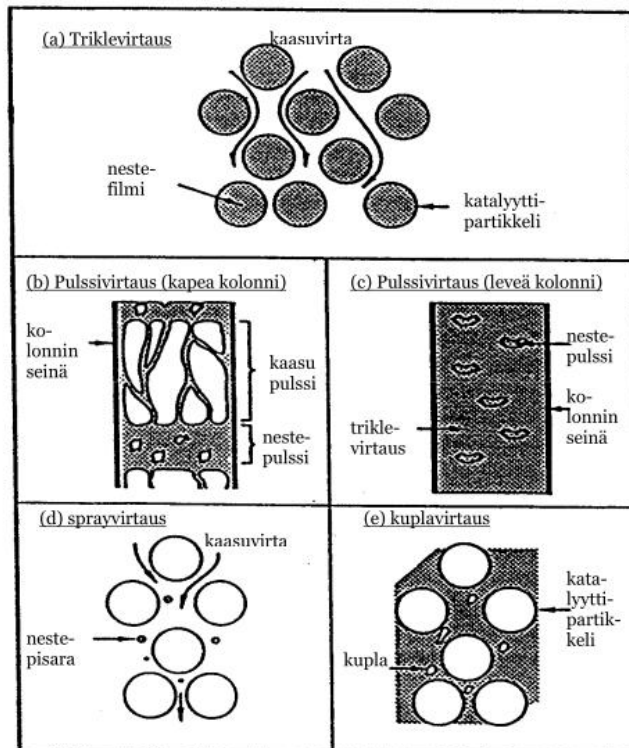
Triklekerrosreaktorit ovat kolmifaasireaktoreita, joissa kaasu virtaa jatkuvana faasina, ja neste dispergoituneena faasina katalyytin pysyessä paikallaan. Yleisesti oletetaan, etteivät reaktiot tapahdu kaasufaasissa, vaan osallistuakseen reaktioihin vedyn tulee liueta nesteeseen. Vedyn pitoisuus nesteessä määräytyy kaasufaasin vedyn osapaineen perusteella. Reaktorit toimivat korkeissa paineissa, jolla parannetaan vedyn liukenemista nesteeseen ja saadaan käsiteltyä suuria kaasumääriä pienemmillä laitetilavuuksilla. Virtausnopeudet reaktoreissa ovat normaalisti 1-30 cm/s [23, s. 3292]. Öljystä vety adsorboituu katalyytin pinnalle ja siitä katalyytin huokosiin osallistuakseen reaktioihin. Reaktiotuotteet siirtyvät nestefaasiin ja sen mukana eteenpäin. [6, s. 75.]

Virtaavasta kaksifaasivirtauksesta johtuen reaktorissa tapahtuvat ilmiöt ovat hyvin monitahoisia, joihin vaikuttavat mm. materiaalin- ja lämmönsiirtyminen sekä hydrodynamiikka. Virtausmäärät vaikuttavat nesteen jakaantumiseen katalyytissä, ja huono nestenjako voi aiheuttaa paikallisia kuumia kohtia katalyyttiin ja katalyytin deaktivoitumista. Tämän vuoksi nesteen jakaantuminen reaktorissa on tärkeä reaktorin suunnittelussa ja operoinnissa huomioon otettava seikka. [24, s. 758.] Kuvassa 19 näkyy erilaisia mahdollisia nesteen olomuotoja kiinteän partikkelin pinnalla.



Kuva 19. Erilaisia nestevirtauksen olomuotoja [24, s. 760, muokattu].

Virtaus jaetaan yleensä kahteen alueeseen, jotka näkyvät kuvassa 20. Triklevirtauksessa kuvassa 20a kaasun ja nesteen virtausnopeudet ovat pieniä ja niiden keskinäinen sekoittuminen on vähäistä. Neste on filminä katalyytin pinnalla. Virtausnopeuksia nostettaessa alkavat pulssivirtausalueet jotka näkyvät kuvissa 20b ja -c.



Kuva 20. Triklereaktorin virtaustyyppit [25, s .22].

Pulssivirtausalueella aineiden sekoittumien ja aineensiirto on tehokasta. Reaktorin leveydellä on vaikutusta virtaustyyppiin, joka näkyy kuvissa 20b ja -c. Sprayvirtausalueella voimakas kaasuvirtaus rikkoo nestefilmin pisaroiksi ja taas kuplavirtauksessa nesteen virtausnopeus on suuri.

Kaksifaasivirtauksen mallintamisen vaikeuden, ja virtaukseen vaikuttavien suureiden suuren määrän vuoksi, virtausmallin ennustaminen on vaikeaa, ja tehdyt mallit toimivat vain kapealla alueella, joten luotettavia menetelmiä suuren mittakaavan reaktoreiden virtausmallien mallintamiseen ei ole. [26, s. 6.]

Myös virtaus voi vaihdella reaktorin sisällä. Reaktorin seinän vieressä on pienemmät virtausvastukset mm. seinän ja katalyytin muodostaman rajapinnan vuoksi. Tällä kohdalla pedin huokoisuus muuttuu nopeasti, ja katalyytilastauksen geometrinen rakenne muuttuu. Tästä johtuen virtausnopeus seinän lähellä on suurempi kuin reaktorin keskellä. Ilmiötä kutsutaan seinäkanavoitumiseksi ja sillä voi olla huomattavakin vaikutus lämmön ja massansiirtoon, sekä johtaa eroihin katalyyttipedin ulostulolämmöissä [27, s. 1.]. Mitä suurempi on yksikön konversio ja katalyyttipedin pituus, sitä suurempia eroja voi katalyyttipedin sisälle muodostua. [6, s. 76.]

8 Katalyytin lastaus

8.1 Sukkalastaus

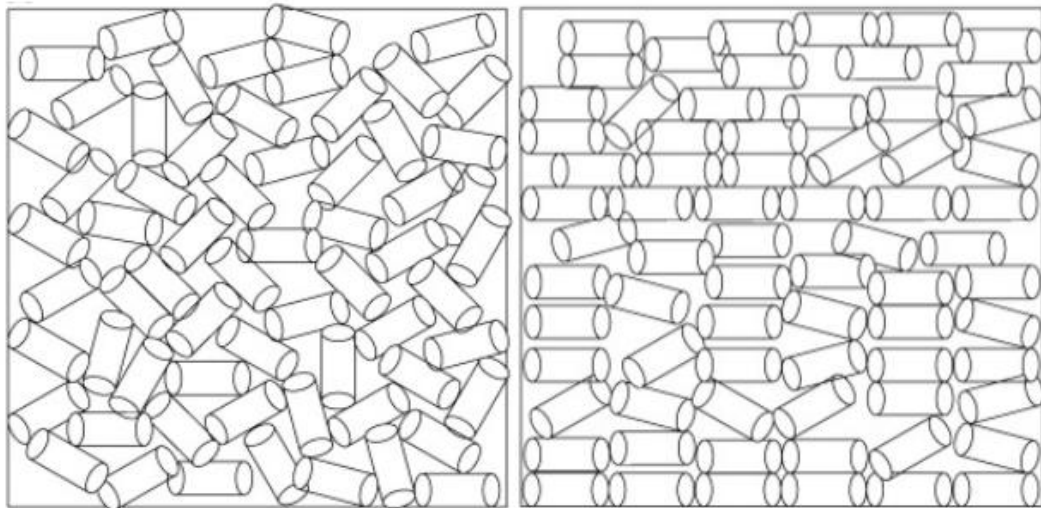
Katalyytti lastataan reaktoreihin yläkautta alhaalta alkaen peti kerrallaan. Reaktorin päälle katalyyttiä tuodaan suurella metallikontilla, josta se johdetaan painovoimaisesti alas reaktoriin. Perinteinen tapa lastaukselle on ollut niin kutsuttu sukkalastaus, jossa katalyytti johdetaan alas reaktoriin lastauksen edetessä lyhennettävää kangasputkea, sukkaa, pitkin. Alhaalla reaktorissa on henkilö ohjaamassa sukkaa käsin niin, että katalyytti saataisiin levitettyä mahdollisimman tasaisesti reaktoriin. [28.]

8.2 Tiheälastaus

Suuri osa lastauksista tehdään nykyään nk. tiheälastauksina. Niissä katalyytti levitetään reaktoriin pyörivällä lastauskoneella, joka levittää katalyytin tasaisesti. Katalyyttipartikkelit pääsevät tippumaan lyhyen matkaa vapaasti, jolloin ne asettuvat tasaisesti vertikaalisesti, ja suurempi määrä katalyyttiä saadaan lastattua samaan tilavuuteen. [28.]

8.3 Lastausmenetelmien edut ja haitat

Tiheälatausmenetelmällä voidaan lisätä katalyyttipedin tiheyttä jopa 17 % verrattuna sukkalatausmenetelmään. Suuremmalla katalyyttimäärällä voidaan saavuttaa ajojakson pidentymistä ja kasvanutta suorituskykyä. Kasvanut lastaus tiheys nostaa kuitenkin katalyyttipedin paine-eroa, joten yksikön laitteistoilla kuten kiertokaasukompressorilla ja syöttöpumpulla tulee olla tarpeeksi ylivoimista tämän kompensoimiseksi. Porvoon jalostamona tuotantolinja 4:n MHC-yksikön lisensori CLG on arvioinut paine-eron olevan noin 1,4 kertaa suurempi tiheälatauksessa reaktorissa kuin sukkalatauksessa [18]. Myös reaktorin sisäosien, kuten katalyyttipetien tukirakenteiden, tulee kestää kasvanut paine-ero ja suurempi katalyytin massa. Tiheälatausmenetelmällä saadaan tasaisempi lastaus kuin sukkalatauksella. Sukkalatauksessa katalyyttipartikkeleiden väliin jää enemmän tyhjää tilaa, jotka yksikön käynnistyttyä painuvat kasaan pedin tiivistyessä. Tiheälatauksessa pedissä tällaiset muutokset ovat pienempiä. [28.]



Kuva 21. Sukkalataattua ja tiheälataattua katalyyttiä [27].

9 Paine-ero

Katalyyttipedin ja reaktorin tukkeentumista seurataan mittaamalla katalyyttipedin tai petien paine-eroja. Katalyytti ja reaktorin sisäosat muodostavat aina jonkinlaisen paine-eron reaktorin sisäänmenon ja ulostulon välille sisäänmenopaineen ollessa korkeampi. Paine-eroon vaikuttavat tukkeentumisen lisäksi myös muutokset prosessin tilassa ja yksikön operoinnissa. Yksikön operoinnista ja tilasta johtuvat muutokset pitäisi pystyä erottamaan tukkeentumisesta johtuvasta paine-eron muutoksesta, mutta monimutkaisessa prosessissa tämä voi olla haastavaa.

9.1 Pedin tukkeentuminen

Tukkeentumisesta johtuva paine-eron nousu johtuu yleensä erilaisten partikkeleiden kuten raudan (ruosteperäiset irtopartikkelit tai orgaaniset yhdisteet) muodostamasta tiiviistä kerroksesta tai reaktiivisten aineiden kuten olefiinien muodostaminen polymeerien aiheuttamasta kerroksesta. Korkean typpipitoisuuden syöttö voi aiheuttaa myös ammoniumsuolojen muodostumista.

Myös katalyytin koksautuminen ja fyysinen hajoaminen nostavat paine-eroa. Fyysistä hajoamista voi aiheutua esimerkiksi lastausvaiheessa huolimattomasta katalyytin käsittelystä, tai lastausvaiheessa kosteudelle altistuneen katalyytin liian nopeasta kuivauksesta. [10.] Tällöin katalyyttipartikkelit hajoavat pienemmiksi kappaleiksi, ja tällaiset pienemmät kappaleet tukkivat katalyyttipartikkeleiden välisiä tyhjiä tiloja nostaen virtausvastusta. Prosessihäiriöissä ja suunnittelemattomissa alasajoissa koksautuminen voi olla hyvinkin nopeaa riittämättömän vedyn osapaineen, tai lämpötilan hallinnan heikkenemisen vuoksi. Koksautuminen on voimakkaampaa prosessoitaessa raskeampia öljyä niiden kasvavasta asfalteenipitoisuudesta johtuen.

Paine-eron nousua voi aiheuttaa myös reaktorin nesteenjako-ohjien ja niillä olevat ritilöiden tukkeentuminen tai väärin asennus katalyytin lastauksen yhteydessä [10]. Ritilöitä voivat tukkia varsinkin katalyyttipartikkelit tai niiden osat.

Paine-eron nousua voidaan ehkäistä suodattamalla syöttöä, mutta tämä ei kuitenkaan auta reaktioissa muodostuviin ei toivottuihin sivutuotteisiin, koksautumiseen eikä hiilivetyihin sitoutuneisiin molekyyliin kuten rautaporfyriiniin. Nämä muodostavat rikin kanssa monimutkaisia rautasulfidihdisteitä. [48, s. 83.]

9.2 Käytännön kokemuksia reaktorin tukkeentumisesta raskasöljysyötöllä

Japan Energy Corporationin Mizushiman jalostamolla poistetaan rikkiä tyhjötislauksen pohjatuotteesta yksiköllä, jossa on kaksi rinnakkaista kiinteäpetistä reaktoria. Yksikön suunniteltu ajojakso on hyvin lyhyt, vain puoli vuotta huoltotöiden välissä. Haastavasta syötöstä johtuen yksikössä on jouduttu selvittämään paljon reaktorin koksautumista ja kehittämään keinoja ajojaksojen pidentämiseksi. 6 kuukauden ajojaksojen suurimmat ongelmat ovat olleet paine-eron nousu, hot-spotit sekä katalyytin aktiivisuuden lasku. Prosessin kehittämiseksi on tehty virtauskokeita pienemmässä mittakaavassa, tutkittu prosessidataa sekä käytetyn katalyytin näytteitä. [29, s. 147.]

9.2.1 Hot-spotit Mitsushiman yksikössä

Hot-spoteilla tarkoitetaan paikallisia kuumia kohtia katalyytissä, jotka voivat aiheutua esimerkiksi epätasaisesta virtauksen jakaantumisesta. Näiden tarkka seuraaminen ja huolellinen operointi ovat hyvin tärkeitä turvallisen operoinnin varmistamiseksi. Reaktionopeudet nousevat lämpötilan noustessa, joten paikallisessa muuta katalyyttiä kuumemmassa kohdassa voi reaktionopeuksien nousu johtaa hallitsemattomaan ja hyvin nopeaan lämpötilan nousuun eksotermisten reaktioiden ruokkiessa lisää lämpötilan nousua. Jos reaktioiden etenemistä ei hillitä, voidaan hyvin nopeasti ylittää reaktorin seinämämateriaalin maksimiarvot.

Hot-spotit muodostuivat yleensä 1. petiin noin ajojakson puolella välissä yleensä katalyyttipedin keskiosaan. Ilmiötä tutkittiin analysoimalla käytetyn katalyytin näytteitä. Katalyyttipeti jaettiin 13:ta lohkokoon josta jokaisesta otettiin näytteet metrin välein katalyyttiä tyhjennettäessä. Analysoiduista katalyyttinäytteistä havaittiin koksia ja metallien olevan tasaisesti jakaantuneet pedin yläosassa. Alaspäin mentäessä keskellä petiä oli enemmän koksia kuin reunoissa, mutta metallipitoisuus oli suurempi reunoilla kuin keskellä. Näistä voitiin päätellä virtauksen olevan suurempi reunoilla ja hot-spottien muo-

dostumisen johtuvan ilmeisesti juuri tästä virtauksen epätasaisuudesta. Keskelle jäävässä alueessa konversio nousee korkeammaksi lisäten tämän alueen koksaantumista. Korkeammasta konversiosta johtuen lämpötilan nousu alueella on suurempaa, ja tästä aiheutuva voimakkaampi koksaantuminen lisää virtauksen epätasaista jakaantumista katalyyttipartikkelien välisen alueen pienentyessä, joka lopulta johtaa hot-spotin muodostumiseen.

9.2.2 Mitsushiman virtausjakaumakokeet

Virtausta katalyyttipedin sisällä tutkittiin 30 cm halkaisijaltaan olevalla läpinäkyvällä akryyliputkella jonka yläosassa oli nestejakopohja ja pohjalla 33-lohkoinen nesteen keräyspohja, jolla voitiin mitata nesteen virtaus jokaisesta lohkoista erikseen ja tutkia näin nesteen jakaantumista pedin sisällä. Pedin pituutta vaihdeltiin eripituisia putkia käyttämällä. Nesteen ja kaasun virtausmäärien sekä viskositeetin muutoksien vaikutusta tutkittiin sekä katalyyttipartikkelin muodon ja lastaustavan vaikutusta.

Kolmea erilaista katalyytin lastaustapaa tutkittiin katalyyttipartikkelien suunnan vaikutuksen selvittämiseksi. Katalyyttiä pudotettiin ylhäältä putkeen erilaisten apuvälineiden avulla joilla saatiin katalyyttipartikkelit putoamaan eri tavalla putkeen. Lastaustavoilla saatiin muodostumaan alusta asti tasainen katalyyttipeti sekä pedit, joihin katalyytti muodosti koveran sekä kuperan pinnan. Lopuksi pinta tasoitettiin tasaiseksi, jotta katalyyttipedin pinnan muodon vaikutus saatiin eliminoidua. Tuloksissa havaittiin koveran muodon johtavan nopeampaan virtaukseen pedin keskellä ja kuperan nopeamman virtauksen muodostumiseen pedin reunoilla. Lastauksen aikana määrätynyt katalyyttipartikkelin asento vaikutti siis virtauksen jakaantumiseen eikä katalyyttipedin pinnan tasoituksella pysytty tätä vaikutusta kumoamaan. Erilaisten lastausmenetelmien vaikutus on siis merkittävä. 1. peti lastataan usein sukcalastausmenetelmällä, jolla tasaisen katalyyttipedin muodostaminen on haastavaa. Myös tiheälastausmenetelmällä, jos lastauslaitteistoa operoidaan esimerkiksi väärällä pyörimisnopeudella voi katalyyttipeti muotoutua kuperaksi tai koveraksi.

Myös katalyyttipartikkelin muodolla havaittiin olevan vaikutusta, 3-lobe katalyytillä virtaus seinämän lähellä oli nopeinta, mutta yllättäen pallon ja sylinterin muotoisella katalyytillä virtaus oli yhtä tasaista. Tästä oletettiin 3-loben kyljessä olevilla urilla olevan vaikutusta virtauksen suuntaan. [29, s. 150–151.]

Nesteen jakopohjan toiminnalla havaittiin olevan vaikutusta jonkin matkaa katalyyttipeidin pinnasta alaspäin riippuen katalyytin koosta ja muodosta. Lisäksi yksikössä olevien nesteenjakopohjien lyhyiden piippujen havaittiin olevan hyvin herkkiä pohjan nestepinnan korkeudelle, ja saatujen tulosten perusteella yksikköön suunniteltiin uudet nesteenjakopohjat pidemmällä piipuilla.

9.2.3 Mitsushiman reaktoreiden paine-ero

Paine-ero ongelmia havaittiin 1. pedissä yleensä ajojakson puolella välissä, josta se alkoi nousta eksponentiaalisesti ajan kuluessa johtaen lopulta yksikön pysäytykseen paine-eron tullessa määritellylle maksimirajalleen. Aluksi rautasulfaatit tukkivat pedin pinnan, joten pintaan lastattiin suurempaa katalyyttia katalyyttipartikkelien välisen tyhjän tilan lisäämiseksi. Paine-ero-ongelmasta ei kuitenkaan päästy eroon, vaan pienempi aines kulkeutui reaktorissa syvemmälle ja muodosti taas tukosta kohdatessaan pienempää katalyyttiä. Lastattavien katalyyttipartikkeleiden kokoa ja muotoa vaihtamalla saatiin kehitettyä lastausmalli, jossa tukkeentumista aiheuttavat partikkelit saatiin jaakaantumaan vielä suuremmalle alueelle myös alempiin peteihin ja tukkeentumisen aiheuttamista ongelmista päästiin eroon. [29, s. 152–153.]

9.2.4 Mitsushiman reaktoreiden katalyytin deaktivoituminen

2-4 petien katalyyttinäytteistä havaittiin, että koksen määrä kasvoi alaspäin mentäessä ja 4. pedin katalyytin aktiivisuus oli laskenut eniten. Syyksi tähän arvellaan asfalteenia ja niiden liukoisuuden muutosta. Konversion kasvaessa nousee asfalteenien aromatisuus ja malteenien aromaattisuus laskee. Reaktorien petien lämpötilaprofiilin muutoksella nostettiin reaktorin sisäänmenon lämpötilaa, jolloin katalyyttistä aktiivisuutta siirrettiin ylempiin peteihin, ja katalyytin deaktivoituminen 4. pedissä hidastui. Matalammalla sisäänmenolämmöllä krakattujen asfalteenien vedytys ei ollut riittävää, joka ilmeisesti aiheutti 4. pedin koksautumisen. [29, s. 153.]

9.3 Prosessitekijöiden vaikutus paine-eroon

Katalyyttipedin paine-eroon vaikuttavat tukkeentumisen ja katalyytin tiheyden lisäksi useat eri tekijät joita käydään läpi seuraavissa kappaleissa.

9.3.1 Nestesisältö

Yksi näistä on nesteen ja kaasun jakaantuminen reaktorissa sekä reaktorin nestesisältö (hold up). Nestesisällön kasvaessa nousee myös paine-ero nesteen aiheuttamien virtausvastusten kasvaessa. Nestesisällön määrän muuttuessa voi myös reaktorin sisäisten virtausten virtausmalli muuttua. [30, s. 2201.]

Reaktorin nestesisältö jaetaan staattiseen ja dynaamiseen. Staattista nestesisältöä on se nestemäärä, joka jää katalyytin huokosiin öljysyötön pysäytyksen jälkeen, ja dynaamista se vapaasti liikkuva neste, joka on katalyyttipartikkelien välisessä tyhjässä tilassa [31, s. 1415]. Reaktorin nestesisällöllä sekä katalyyttipedin kastumisen tehokkuudella on vaikutusta reaktorin muodostamaan paine-eroon. Nesteen virtaukseen vaikuttaa myös nesteen ajavat voimat, joita ovat paine-jakauma reaktorissa, kaasun ja nesteen keskinäiset vetovoimat sekä normaali maan vetovoima. Painejakaumasta reaktorin sisäänmenon ja ulostulon välillä riippuu onko virtaus reaktorissa maan vetovoiman määräämää vai ei. [23, s. 3294.]

9.3.2 Kaasun vaikutus

Kaasun vaikutus paine-eroon voidaan jakaa kaasun virtausnopeuden sekä kaasun tiheyden vaikutukseen. Kaasun virratessa katalyyttipedissä aiheuttaa kaasun ja nesteen välinen rajapinta kitkan vuoksi paine-eroa. Kaasun tiheyden nostaminen reaktoriosan painetta nostamalla tai moolimassaltaan raskaamman kaasun käytöstä nostaa paine-eroa nesteen ja kaasun välisen vuorovaikutuksen muuttuessa. Raskaampi kaasu aiheuttaa suuremman nesteeseen kohdistuvan vetovoiman tai suurentaa paine-jakaumaa. [52, s. 3294.]

9.3.3 Eksotermiset reaktiot

Myös reaktorissa tapahtuvilla eksotermisillä reaktioilla on vaikutusta paine-eroon katalyyttipedin nestesisällön muuttumisen myötä. Laboratoriomittakaavan reaktorilla tehdyissä 1-okteenin vedytyskoeajoissa vaihdettiin reaktoriin syötettyä vetyä välillä inertiksi typpikaasuksi. NMR-kuvaamisen avulla tutkittiin nesteen jakaantumista reaktorissa ja havaittiin nestesisällön jakaantumisen muuttuvan eksotermisen reaktion tapahtuessa. Eksotermisen reaktion tapahtuessa reaktorin nestesisältö pienentyi ja katalyytin kastuminen muuttui osan katalyytistä kuivuessa kokonaan. Muutokset nesteen jakaantumisessa ja nestesisällön määrän muuttuminen vaikuttavat reaktorin paine-eroon. [32, s. 552–563.]

9.3.4 Öljysyötön ja kaasumäärän vaikutuksen karkea arvio

Luonnollisesti suuri vaikutus paine-eroon kaasun määrän lisäksi on reaktoriin syötettävän öljyn määrä. Näiden vaikutus paine-eroon riippuu tietysti myös paljon reaktorista ja sen katalyyttilastauksesta. Tuotantolinja 4:n MHC yksikön lisensori CLG on antanut karkean perussäännön paine-eron normalisoimiseksi kaasu- ja nestesyöttömäärillä.

Paine-ero on verrannollinen $(\text{öljyn syöttömäärä})^{\approx 0,9} * (\text{kaasun virtausmäärä})^{\approx 0,5}$

Käytännössä eksponentit tulee määrittää jokaisella yksiköllä erikseen perustuen oikeaan mittausdataan. [18.]

10 Matemaattiset mallit paine-eron ennustamiseen

Matemaattisia malleja triklekerrosreaktorin paine-eron mallintamiseen on tehty paljon. Tunnetuin näistä on vuonna 1952 Ergunin kehittämä yhtälö. Ergunin yhtälö on kehitetty yksifaasivirtaukselle ja sillä voidaan laskea pakatun kerroksen läpi menevän virtauksen aiheuttamaa painehäviötä. Useat myöhemmin kehitetyt yhtälöt perustuvat Ergunin yhtälöön. [25, s. 9.]

$$\frac{\Delta p}{H} = E_1 \frac{u_\alpha (1 - \varepsilon)^2 \mu_\alpha}{d_p^2 \varepsilon^3} + E_2 \frac{u_\alpha^2 (1 - \varepsilon) \rho_\alpha}{d_p \varepsilon^3}$$

$$E_1 = 150, E_2 = 1,75$$

Δp = Paine-ero (Pa)

H = Katalyyttikerroksen pituus (m)

u_α = Faasin α tyhjäputkinopeus (m/s)

ε = Katalyyttikerroksen huokoisuus

μ_α = Faasin α dynaaminen viskositeetti (kg/(m*s))

ρ_α = Faasin α tiheys (kg/m³)

d_p = Katalyyttipartikkelin halkaisija (mm)

Paine-eroon vaikuttavia tekijöitä on kuitenkin niin paljon, ettei luotettavaa mallia ole pystytty määrittämään. Mallit toimivat usein vain pienellä toiminta-alueella eikä niitä voida luotettavasti skaalata erikokoisiin reaktoreihin. Katalyytissä tapahtuvia reaktioita ja niiden vaikutusta ei myöskään huomioida. Virtaus on kaksifaasivirtaus ja näiden keskinäiset suhteet vaihtelevat. Myös virtausolosuhteiden muuttumisen aiheuttamat virtausmallin muutokset, muutokset katalyytin kastumisessa, reaktorin nestemäärän muutokset yms. tekevät luotettavan eri toimintapisteissä toimivan matemaattisen mallin määrittämisen hyvin vaikeaksi.

Niinpä matemaattisten mallien toimivuuden tarkempi tutkiminen jätettiin tässä työssä pois. Käytännön sovelluksissa tärkeintä olisi luotettavasti toimivat paine-eromittaukset, joilla voidaan havainnoida muutoksia paine-erossa. Yksikön näytetuloksista, ajoarvojen muutoksista ja käytetyn katalyytin näytteistä pitäisi pystyä sitten pystymään paine-eron muutosten syitä selvittämään, jos mittausten luotettavuuteen voidaan luottaa.

11 Paineen mittaustekniikka

11.1 Paine

Paineella p tarkoitetaan pintaan A kohtisuoraan vaikuttavaa voimaa F .

$$p = \frac{F}{A}$$

Paineen yksikkö $[p] = \text{N/m}^2 = \text{Pa}$, pascal

Pascal on suhtellisen pieni yksikkö, se vastaa n. 0,1 mm vesipatsasta. Tämän sijasta käytetään usein yksikkönä kPa (=1000 Pa) ja MPa tai SI-järjestelmään kuulumatonta yksikköä baari (bar). Normaali ilmanpaine on $101\,325 \text{ Pa} \approx 101 \text{ kPa} \approx 1 \text{ bar}$. [33, s. 104.]

Painetta mitattaessa mitataan yleensä ylipainetta, jolloin mitattua painetta verrataan ilmanpaineeseen. Eli paineen mittausta on tällöin paine-eron mittausta, jossa vertailupaineena on ulkoilman paine.

Painetta voidaan mitata myös absoluuttisesti, jolloin vertailutilassa on tyhjiö.

Kolmas tapa mitata painetta on verrata sitä johonkin toiseen paineeseen, joka poikkeaa tyhjiöstä tai ilmanpaineesta. Tällöin puhutaan paine-eron mittauksesta. [34, s. 38.] Reaktorin katalyyttipedin paine-eromittauksessa mitataan painetta esimerkiksi reaktorin sisäänmenosta ja verrataan sitä ulostulopaineeseen. Eräs yleinen paine-

eromittaussovellus on myös virtausmittaus, jossa mitataan paine-eroa mittalaipan yli. Tällöin virtausmäärä voidaan laskea paine-eron muutoksesta. Paine-eromittaukseen voidaan käyttää myös nestesäiliöiden pinnanmittauksissa. Säiliössä olevan nesteen pinnan korkeus voidaan laskea ylä- ja alaosan välisestä paine-erosta tunnettaessa nesteen tiheys.

11.2 Paineanturit

Painetta voidaan mitata paikallisesti, jolloin tietoa ei viedä kauemmaksi. Nykyään useimmiten painetieto tarvitaan automaatiojärjestelmään, jolloin painetieto täytyy muuttaa sähköiseksi standardiviestiksi.

Sähköisissä mittauksissa primäärielimänä käytetään kalvoa, johon paine aiheuttaa joko elastista muodonmuutosta, mekaanista siirtymää tai jännitystilaa. Kalvon mekaaninen muutos saadaan selville esimerkiksi venymäliuska-anturilla, induktiivisella periaatteella tai kapasitiivisella periaatteella. Myös pietsosähköistä tai pietsoresistiivistä periaatetta käytetään, jolloin voidaan myös mitata dynaamista painetta. [33, s. 39.]

11.3 Sähköiset painelähettimet

Pinelähtetimestä paine johdetaan kalvolle, jonka toisella puolella oleva tuntoelin reagoi mekaaniseen muutokseen. Joissain sovelluksissa käytetään hydraulineestettä, joka siirtää kalvon kautta liikkeen toiseen kalvoon, jonka liikettä mitataan.

Paine-eromittauksessa sähköinen tuntoelin sijoitetaan kahden kalvon väliin, joihin mitattavat paineet vaikuttavat.

11.4 Mittausten tarkkuus

Lähettimen rakenne määrittää painealueen, jota sillä voidaan mitata. Virittämällä voidaan muuttaa lähetin mittaamaan myös pienempää mitta-alueita, mutta hyvin kapealle alueelle viritetyn lähettimen mitta-alueen suhteellinen tarkkuus voi olla huono. Lähettimen epätarkkuus muodostuu yleensä painetta muutettaessa sähköiseksi viestiksi. [33, s. 39.] Mittauksen epätarkkuus on mittauksen poikkeama todellisesta arvosta ja se ilmoitetaan usein prosentteina mitta- tai maksimimita-alueesta [33, s. 17].

11.5 Älykkäät lähetimet

Älykkäissä lähetimissä on sisäänrakennettu mikroprosessori. Tämän avulla tällaisesta älykkästä kenttälaitteesta saadaan uutta tietoa prosessista ja itse laitteen tilasta. Laitteeseen saadaan itsediagnostiikkaa, jolloin laite tarvittaessa osaa jopa itse ilmoittaa huoltotarpeistaan. Vianetsintä myös helpottuu ja nopeutuu kun vianetsintä ei aina vaadi paikan päällä käyntiä vaan lähettimen tietoja voidaan tutkia esimerkiksi suoraan ohjaamosta tai automaatiotiloista. [35.]

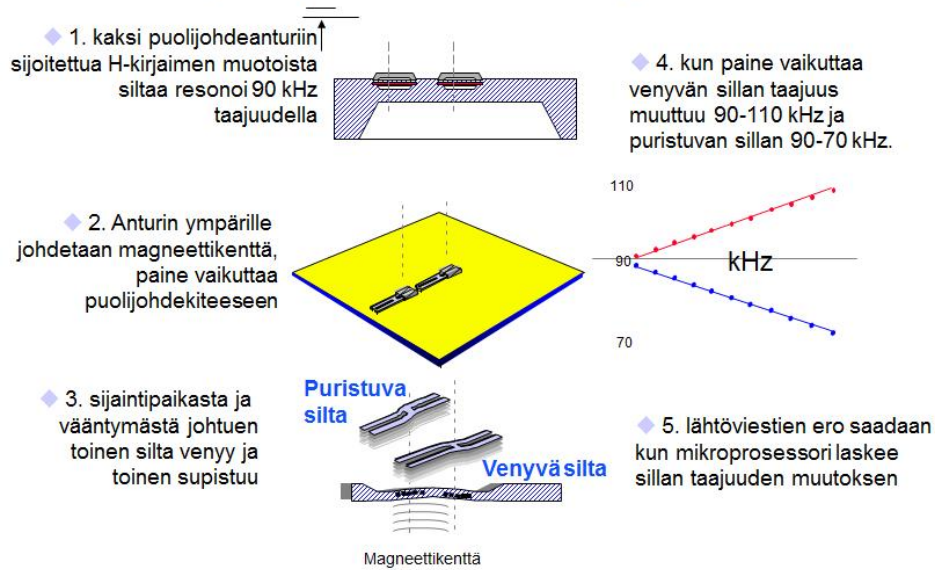
Lähettimessä olevaa laskentatehoa voidaan käyttää myös tarkempien mittaustulosten saavuttamiseksi. Esimerkiksi paineenmittauksissa mitta-alue voi olla jaettu useaan erilevyiseen alueeseen, joista jokaiselle on talletettu oma korjauskäyrä. Tällöin mittauksesta saadaan tarkempi koko mitta-alueella. [34, s. 40.]

11.6 Yokogawa DPharp EJX painemittauslähetimet

MHC-reaktoreilla käytetään Yokogawan digitaalisia DPharp-painelähettimiä, joissa on puolijohderesonaattorianturit. Kuvassa 22 on esitetty anturin toimintaperiaate ja kuvassa 23 paineiden välittyminen prosessista paine-eroanturille.

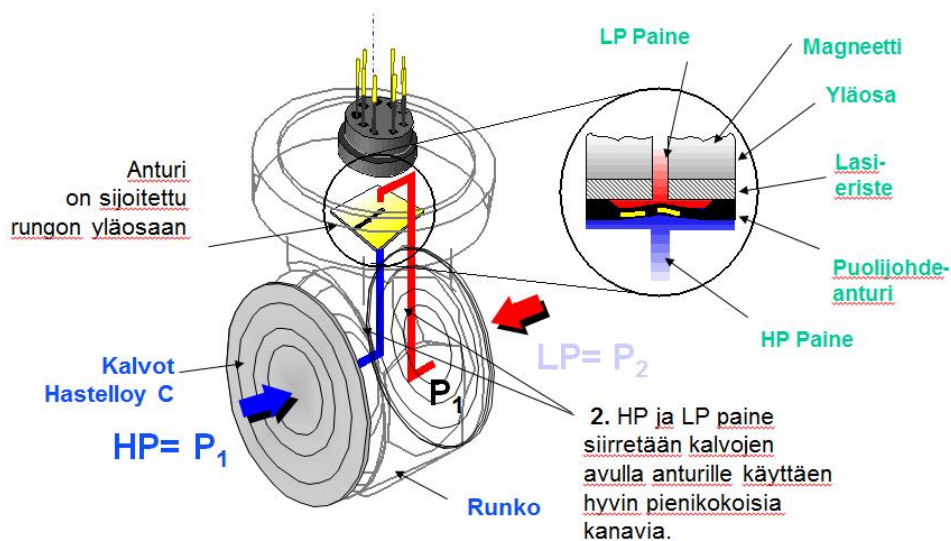
Puolijohderesonaattorianturi

Puolijohdepaineanturin toimintaperiaate



Kuva 22. Puolijohdeanturin toimintaperiaate [36].

Paine-eromittauksen impulssilinjosta johdetaan paine lähettimen kalvoille, P1 ja P2. Kalvoista paine siirtyy lähettimen sisäisesti hydraulisesti puolijohdeanturille, joka mittaa anturin eri puolille vaikuttavia voimia.



Kuva 23. Anturin yhteys prosessiin [36].

11.7 Mitattavan prosessiaineen vaikutus laitevalintaan

Mittalaitteen valintaan vaikuttaa mitattava prosessiaine kemiallisen koostumuksen, fyysikaalisten ominaisuuksien ja prosessiolosuhteiden, kuten paineen ja lämpötilan kautta.

Puhtailla kaasuilla, keveillä öljyillä ja puhtailla vesillä ja höyryillä voidaan käyttää lähettäimiä, joissa on pienet mittaustiehyet ja mittakammiot.

Kiintoaineita sisältävillä, kiteytyvillä tai hyvin viskooseilla aineilla täytyy mittalaitetta valittaessa ja mittausjärjestelyä suunnitellessa ottaa huomioon mittalaitteen tukkeentumisen ehkäiseminen. Mittausjärjestelyihin voidaan tarvita esimerkiksi erilaisia pursutuksia, joilla yhteen pidetään puhtaina. Myös kemiallisesti aggressiivisilla aineilla voidaan joutua käyttämään pursutuksia, jos pelkästään materiaalivalinnoilla voidaan varmistua laitteiston kestävydestä.

11.8 Mittayhteiden pursutus

Mittayhteiden pursutuksella tarkoitetaan neste tai kaasuvirtausta, joka johdetaan esimerkiksi mittauksen impulssilinjaan ennen prosessilinjaan liittymistä. Pursutettavia kohteita ovat esimerkiksi mittauskohteet, joissa mitattava aine voi tukkia impulssilinjoja tai prosessilaitteistossa olevia mittaussyhteitä, ja häiritä näin mittauksen toimintaa. Yleisiä kohteita ovat painemittaukset sekä painemittauksiin perustuvat virtaus- ja pinnankorkeusmittaukset.

Mitattavaa prosessivirtaa korkeampi paineisella pursutusaineella estettään prosessiainneiden pääsy mittausputkistoon sekä mahdollinen mittaussyhteiden tukkeentuminen pursutusaineen pitäessä virtauksen suunnan mittauksen suunnasta prosessiin päin. Öljynjalostusteollisuudessa yleisiä pursutusaineita ovat vety, höyry ja erilaiset öljyjaakkeet. Pursutusten ongelma voi olla niiden mahdollisesti mittaustulosta vääristävä vaikutus. Muutokset pursutuksen määrässä voivat muuttaa impulssilinjan painetta, joka aiheuttaa myös mittaustuloksen muutoksen. Tämän vuoksi pursutusaineiden virtausmäärät pitäisi saada vakioitua eri prosessitilanteissa mahdollisimman hyvin.

11.9 Paineenvälittimet

Paineenvälitintä käytetään kun prosessiaine on liian syövyttävää tai jäykkää vietäväksi impulssilinjaa pitkin kiinni lähettimeen. Paineenvälitin on kalvoilla molemmista päistä erotettu kapillaariputki, joka on täytetty jollain sopivalla nesteellä, kuten silikoniöljyllä. [34, s. 43.] Kapillaariputken molemmissa päissä on kalvot, joilla välitinaine eristetään prosessista ja lähettimestä.

Paineenvälittimen käyttö saattaa vaikuttaa kuitenkin mittaustarkkuuteen. Esimerkiksi paine-eromittauksissa ulkoilman lämpötilan muutokset vaikuttavat sekä impulssilinjoihin että mittauskalvoon vääristäen mittaustuloksia [37]. Taulukossa 2 näkyy painelähetinvalmistaja Rosemountin eri välitinnesteitä ja niiden ominaisuuksia, kuten lämpölaajenemiskerroin. Lämpölaajenemiskerroin on tilavuuden muutoksen suhde lämpötilan muuttuessa yhdellä asteella [38, s. 734]. Koske välitinaine on suljetussa tilassa kahden kalvon välissä, vaikuttaa välitinnesteen tilavuuden muutos itse mittauselimeen kohdistuvaan paineeseen. Tämän vuoksi on välitinnestettä käytettäessä minimoitava järjestelmän lämpötilamuutokset esimerkiksi saattolämmityksillä ja putkien eristämällä.

Korkeammassa lämpötiloissa toimivat välitinnesteillä on korkeampi viskositeetti kuin matalamman lämpötila-alueen nesteillä. Tämä vaikuttaa heikentävästi niiden toimintaan varsinkin matalissa lämpötiloissa.

Taulukko 2. Rosemountin paineenvälittimien välitinnesteiden ominaisuuksia [39, muokattu].

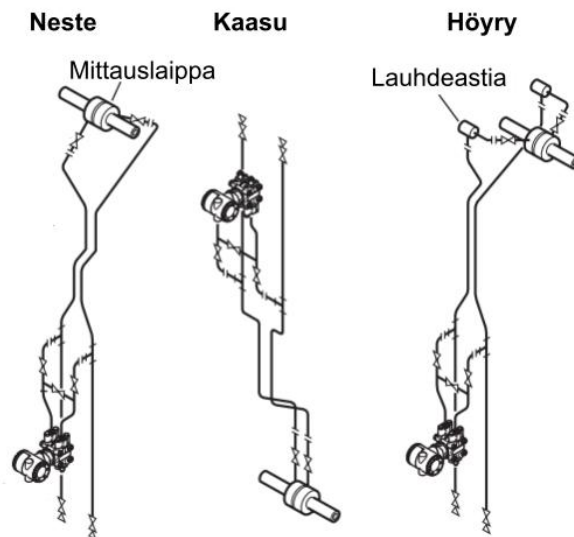
Kauppanimi, aine	Käyttölämpötila-alue ilmanpaineessa [°C]	Lämpölaajenemiskerroin [cm ³ /cm ³ /°C]	Viskositeetti 25°C [St]
Propyleeniglykoli/vesi	-17-93	0,00034	2,85
Silicone 705	20-370	0,00077	175
Silicone 704	0-315	0,00095	39
Silicone 200	-45-205	0,00108	9,5
Syltherm XLT	-73-149	0,001198	1,6

11.10 Painelähettimen sijainti

Nesteen painetta mitattaessa sijoitetaan lähetin mittauskohdan alapuolelle niin, että impulssiputki laskee koko matkalla vähintään 75 mm / 1 m. Tällä ehkäistään mittausta mahdollisesti häiritsevien kaasukuplien jääminen impulssilinjaan.

Kaasua mitattaessa sijoitetaan lähetin mittauskohdetta korkeammalle, jotta impulssilinja nousee vähintään 75 mm / 1 m. Tällä ehkäistään kaasusta mahdollisesti tiivistyvän nesteen kertyminen impulssilinjaan.

Höyryä mitattaessa paineyhde on mittauskohteeseen nähden vaaka-asennossa. Höyry tiivistyy nesteeksi ja impulssilinja on jatkuvasti täynnä nestettä. Lauhtumisen nopeuttamiseksi ja linjan täyttymisen varmistamiseksi voidaan joissain tapauksissa myös käyttää erillistä lauhdeastiaa, johon impulssilinja kytketään. [34, s. 45.]



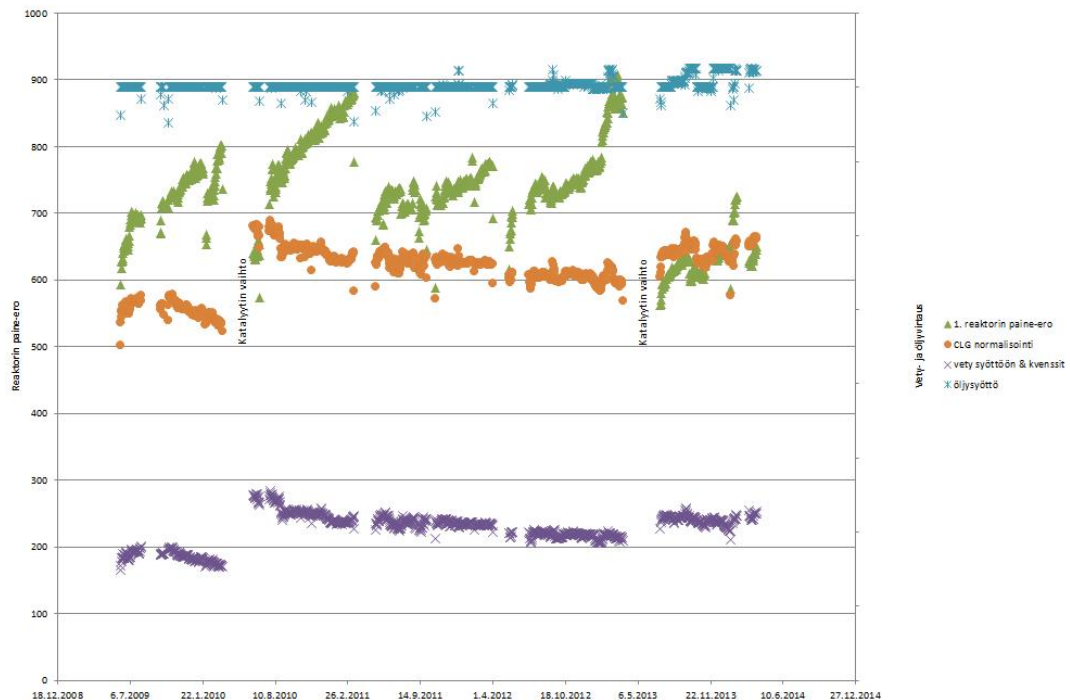
Kuva 24. Lähettimien sijoitus [40].

12 Kokeellinen osuus

Työn kokeellinen osuus liittyy Neste Oil Oyj:n Porvoon jalostamon pohjaöljy-yksikön MHC-yksikön reaktoreiden paine-eromittausten mittausjärjestelmän ongelmanratkaisuun ja kehittämiseen.

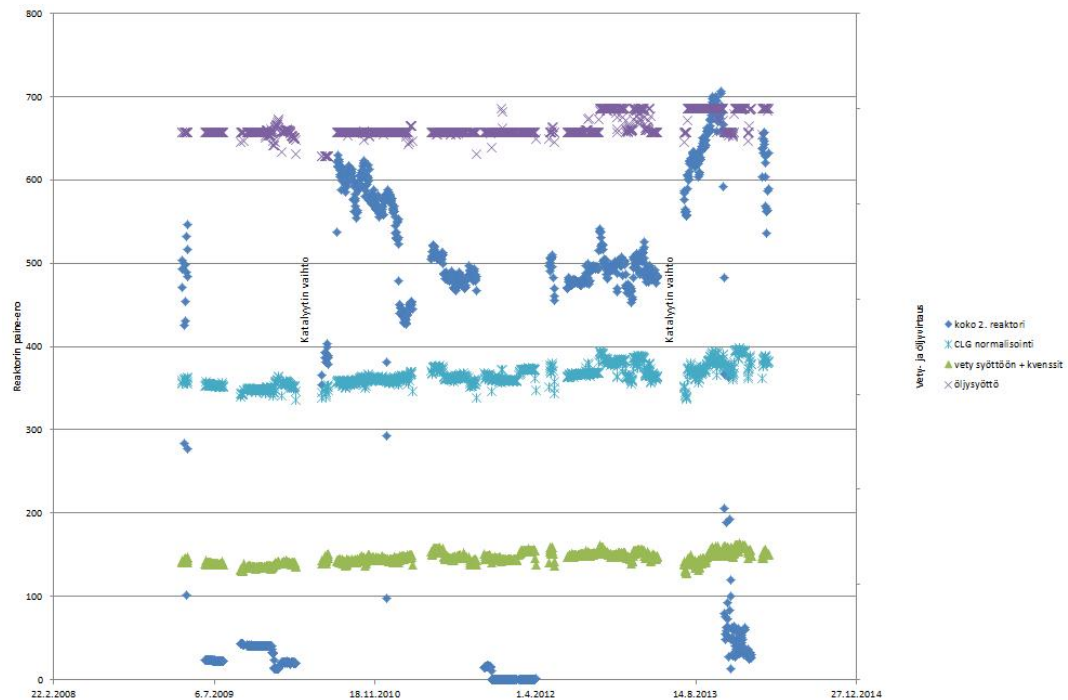
12.1 Havaitut ongelmat

MHC-yksikössä on kaksi kiinteäpelistä reaktoria, joiden operointipaine on noin 16 MPa. Reaktoreilla paine-eroa mitataan molemmilla reaktoreilla 1. katalyyttipedin ylitse sekä koko reaktorin ylitse. Paine-eromittausten korkeat lukemat ovat herättäneet usein huolta katalyytin kunnosta, ja kaikkia muutoksia paine-erojen tasoissa ei ole saatu selvitettyä. Paine-eromittaus on näyttänyt välillä melko nopeasti kasvavia lukemia jotka ovat aiheuttaneet huolta reaktorin sisäosien kuormituksista ja siitä ettei kasvaville paine-eroille ole löydetty syytä.



Kuva 25. 1. Reaktorin paine-ero 2009-2014.

Kuvassa 25 näkyy 1. reaktorin kokonaispaine-ero 2009–2014 vuosilta sekä reaktorille syötettävät vedyt ja öljyisyttö. Myös CLG:n normalisointikaavan tulokset näkyvät kuvassa. Reaktorin katalyytin vaihtojen 2010 ja 2013 jälkeen pitäisi kokonaispaine-eron olla ainakin aluksi tuoreella katalyytillä samaa suuruusluokkaa. Kuvasta kuitenkin nähdään tason olleen 2010 n.150 kPa 2013 vastaavaa tilannetta korkeampi. Myöskään aikaisemmissa ajojaksoissa näkyneitä nopeaa paine-eron kasvua ei ole nyt 2013–2014 jaksolla näkyneet. CLG:n normalisointikaavan tasomuutokset näyttävät seuraavan mitattua tulosta paremmin nykyisellä ajojaksolla.



Kuva 26. 2. reaktorin paine-ero 2009-2014

Kuvassa 26 näkyy 2. reaktorin kokonaispaine-ero samalta ajanjaksolta. Kuten kuvasta näkyy, on 2. reaktorilla ollut vielä suurempia ongelmia mittausten kanssa, suuria tasomuutoksia, ja välillä jopa ei mittaustulosta ollenkaan.

12.2 Tehdyt korjaustoimenpiteet

Jalostamon automaatio-osasto on tarkistanut lähettimet useaan kertaan, mutta vikaa ei niistä ole löytynyt. Myös vetypursutusjärjestelmän linjoja ja RO-levyjä (restriction orifice, reikälevy virtauksen rajoittamiseksi) on tarkistettu huoltoseisokkien aikana. Joitakin tukkeentuneita RO-levyjä ja jonkin verran öljyä pursutuslinjoista on tällöin löydetty, mutta nämä puhdistustoimet eivät ole auttaneet mittausten kuntoon saattamiseksi. Yksikön ollessa käynnissä ei näille korkeapainemittauksille pysty suuria huoltotoimenpiteitä tekemään, vaan linjojen avaukset ja puhdistukset jäävät tehtäviksi huoltoseisokeihin, joissa ratkaisua vikoihin ei ole vielä löytynyt.

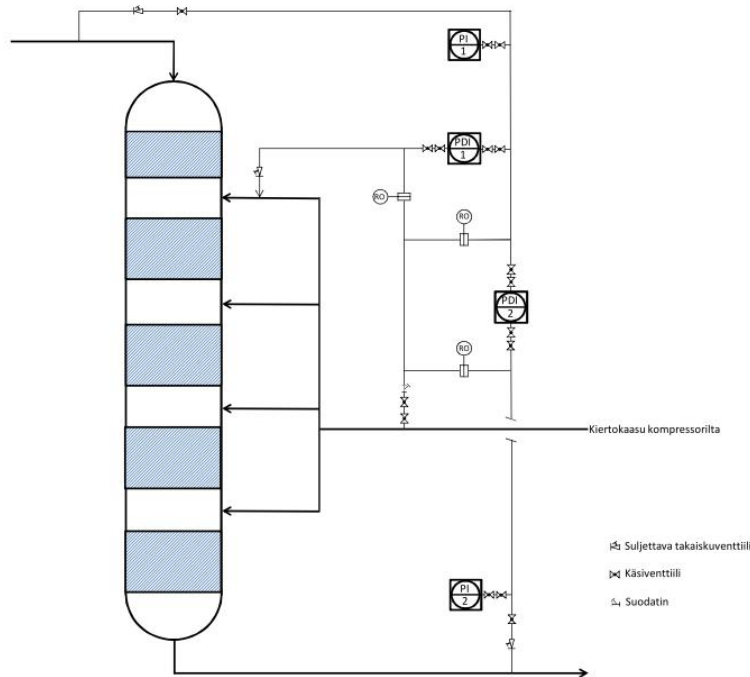
12.3 MHC-reaktoreiden paine- ja paine-eromittausjärjestely

Molemmilla reaktoreilla käytetään sisäänmenojen ja ulostulojen painemittauksiin Yokogawa EJX-440A painelähettimiä ja 1. petien paine-eromittauksiin Yokogawa EJX110A paine-erolähettimiä sekä koko reaktoreiden paine-eron mittauksiin Rosemount 3051 CD lähettimiä. DCS:ssä lasketaan myös paine-eroa sisäänmenon ja ulostulomittauksen välillä, joten koko reaktorin paine-eroa ilmoitetaan kahdella eri positiolla.

Korkein lämpötila reaktoreilla on 1. reaktorin ulostulossa, jossa lämpötila voi olla ajonjakson lopussa 440 °C. Korkein paine reaktoreilla on 1. reaktorin sisäänmenossa, jossa normaali operointipaine on noin 160 bar.

DCS:n hälytysrajat (HA) ovat 1. reaktorilla 1. pedin ylitse 200 kPa ja koko reaktorin 950 kPa. 2. reaktorilla vastaavat ovat 190 kPa ja 710 kPa. Hälytysrajoja määritettäessä on otettu huomioon reaktorin tukkeentumisen todennäköisyys, 2. reaktorin syöttö on huomattavasti 1. puhtaampaa joten sen tukkeentuminen on epätodennäköisempää. Jotta 2. reaktorin tukkeentumiseen reagoidaan riittävän nopeasti, ovat tämän hälytysrajat 1. reaktoria alhaisemmat.

Kuvassa 27 on periaatteellinen PI-kuva reaktorin paine- ja paine-eromittausjärjestelystä.



Kuva 27. Reaktorin painemittausjärjestelmä.

Positiot PI1 ja PI2 mittaavat reaktorin sisäänmeno- ja ulostulopaineita. Paine-eromittaus PDI1 mittaa paine-eroa 1. katalyyttipedin ylitse ja PDI2 koko reaktorin yli.

Mittaukset eivät mittaa suoraan reaktorin sisäänmeno tai ulostulolinjojen öljynpainetta, vaan niihin johdettavaa kaasupursutettujen linjojen painetta. Mittausten impulssilinjat liittyvät pursutuskaasulinjoihin, eivät suoraan prosessilinjoihin. Kaasu mittausjärjestelmään haarautuu reaktorin katalyyttipetien lämpötilansäätöön käytettyjen vetykvenssilinjojen runkolinjasta. Runkolinjasta haarautumiskohdassa on suodatin jonka tarkoituksena on estää mahdollisen ruoste tms. epäpuhtauksien joutumisen mittauslinjoihin. Linjastossa on RO-levyt joiden reikien halkaisijat ovat 1,5 mm (kuva 28). RO-levyjen tarkoituksena on rajoittaa pursutuskaasuvirtaus suunnitellulle tasolle. RO-levyt läpäisevät kaasua laskennallisesti noin 36-43 kg/h, joten tämä pieni kaasuvirtaus linjoista reaktoriin pitää mittauskohdan paineen hyvin lähellä öljylinjan painetta [41].



Kuva 28. 2. reaktorin kaasupursutuslinjan RO-levy.

Kohdat, joissa vetypursokaasulinja yhtyy reaktorin linjoihin, ovat takaiskuventtiilit. Näiden tehtävänä on estää öljyn virtaus väärään suuntaa mittauslinjoihin kiertokaasun loppuessa häiriötilanteissa, esimerkiksi kompressorin pysähtyessä. Prosessoitava öljy prosessilämpötilassa hyvin juoksevaa, mutta jäähtyessään alkaa kiinteytyä. Erilaisesta tislausalueesta johtuen 2. reaktorin syöttö-öljy jähmettyy hieman korkeammassa lämpötilassa kuin 1. reaktorin syöttö, joten tarkempi tutkimus öljyn jähmettymislämpötilasta tehtiin tälle.

Jähmettymispistettä määritettiin lämpömittarin ja kylmävesihauteen avulla, kuvassa 29 näkyy 2. reaktorin syöttö 35 °C ja 20 °C lämpötiloissa. Nähdään että noin 20 °C lämpötilassa syöttö oli muuttunut sameaksi, viskoosiksi ja liisterimäiseksi. Pieni lämpötilan lasku tästä vielä alaspäin sekä pidempi seisotusaika olisi todennäköisesti muuttanut öljyn kokonaan kiinteäksi. Tarkan jähmettymispisteen määrittäminen ei kuitenkaan ollut selvityksen kannalta olennaista, sillä jo liisterimäinen öljy tuottaa ongelmia impulssilinjoihin päästyään sen mahdollisesti tukkiessa RO-levyjä.



Kuva 29. 2. reaktorin syöttöä 35 ja 20 °C lämpötiloissa.

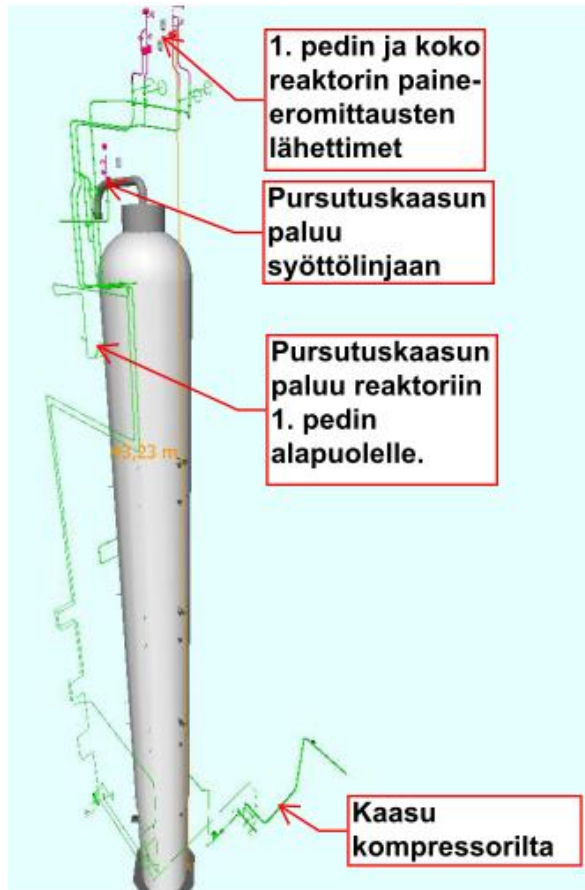
12.3.1 Saattolämmitykset

Koko prosessilaitteisto sijaitsee kokonaan ulkotiloissa, joten kaikki kenttäinstrumntoinnin laitteistot kuten painelähttimet ja niihin liittyvät putkistot ovat sähkölämmitettyjä. Painelähttimet on sijoitettu lähelle mittauskohteita lasikuidusta valmistettuihin umpinaiisiin lähetinkaappeihin, joiden sisällä oleva sähköinen lämmitin pyrkii pitämään kaapin lämpötilan +30 °C:ssa [42].

Reaktorin kaasupursutuslinjoissa on sähkösaatot, joiden asetusarvo on linjasta riippuen 50 °C. Sähkösaattojen ELSET-ohjaus- ja säätöjärjestelmästä voidaan seurata termostaattiohjattujen sähkösaattopiirien tilaa kuten lämmityksen asetusarvoa ja todellista piiristä mitattua lämpötilaa. ELSET on Are Oy:n kehittämä saattolämmityksen elektroninen ohjaus- ja säätöjärjestelmä [43].

12.3.2 Mittausjärjestelmän putkitus alueella

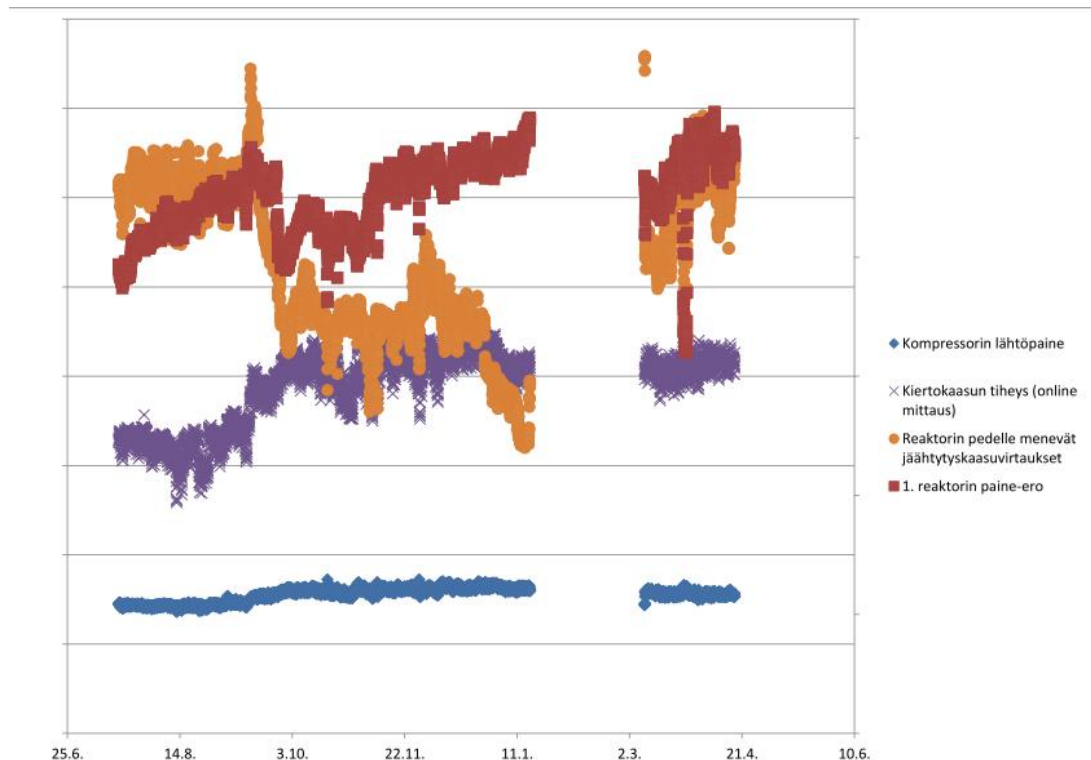
Kuvassa 30 näkyvät 1. reaktorin mittauksen kaasulinjat sekä oikeassa yläkulmassa itse paine-eromittauksen lähttimet. Kaasupursutusjärjestelmän putkiston pituus on melko suuri, sillä kompressorilta tuleva kaasulinja on maantasolla, kun taas varsinaiset paine-eromittauksen lähttimet ovat reaktorin yläpuolella n. 43 metriä korkeammalla.



Kuva 30. 1. reaktorin 3D-kuva.

12.4 Työssä havaitut ongelmat nykyisessä mittausjärjestelmässä

12.4.1 Prosessiperäiset ongelmat

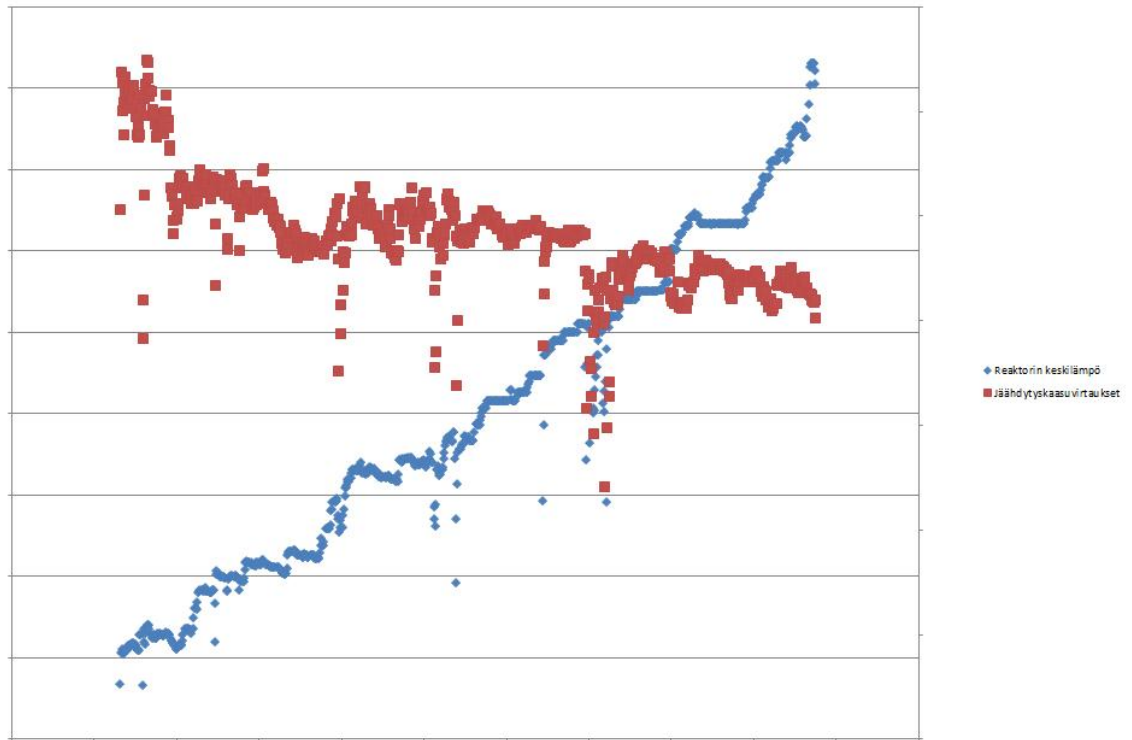


Kuva 31. 1. reaktorin paine-ero ja siihen liittyviä virtauksia 9 kuukauden ajalta.

Melko suuren epäluotettavuustekijän mittausjärjestelmään tekee kaasupursutusjärjestelmä sekä prosessiperäisesti että mekaanisesti. Prosessiperäisiä ongelmia nykyisen kaltainen mittausjärjestely tuo koska pursutukseen tulevan kaasu paine ei pysy vakiona, vaan vaihtelee hieman prosessin tilan mukaan. Kaasun paineeseen vaikuttaa myös kiertokaasun laatu, sillä turbokompressorin tuotto riippuu paljon pumpattavan kaasun tiheydestä, kuten näkyy kuvan 31 kuvaajan sinisen ja violetin kuvaajien suhteista. Kaasun tiheyden noustua noin $2,2 \text{ kg/m}^3$, nousi kompressorin ulostulopaine n. 300 kPa.

Punainen viiva kuvaa reaktorin paine-eroa, ja kuvasta 31 nähdään myös kompressorin lähtöpaineen, sekä pedeille menevien jäähdytysvirtausten vaikuttavan jossain määrin mitattuun paine-eroon.

Kuten kappaleessa 9.3 todettiin, vaikuttaa reaktorin paine-eroon syötön- ja kaasuvirtausten määrien lisäksi mm. kaasun tiheyden muutokset ja eksotermiset reaktiot. Näiden muutosten todellista vaikutusta on erittäin vaikea todentaa mittausjärjestelmässä jossa väliaineena käytettävän kaasun määrä, paine ja ominaisuudet vaihtelevat prosessin mukaan. Reaktorin syötön ja ajojakson tilanteen mukaan jäähdytyskaasun virtauksen määrä vaihtelee. Ajojakson alussa tuoreella katalyytillä aktiivisuus on korkeimmillaan, jolloin reaktorin lämpötilaa säädetään mahdollisimman pienessä arvossa. Ajojakson loppua kohden katalyytin aktiivisuus laskee, jolloin reaktorin lämpötilaa joudutaan nostamaan. Tällöin myös jäähdytysvedyn tarve pienenee. Kuvassa 32 näkyy 1. reaktorin keskilämpötila yhden ajojakson ajalta, josta nähdään reaktorin keskilämmön ja jäähdytykseen käytettävän vedyn (laskettu yhteen jokaisen pedin virtaukset) määrän muutokset. Keskilämmön noustessa SOR (start of run, ajojakson alku) lämmöistä EOR (end of run, ajojakson loppu) lämpöihin on kaasuvirtauksen määrä laskenut 35 %. Myöskään mittalaitteilla toteutettuja vetyvirtausmittausten tuloksia ei ole kompensoitu online-kaasuanalysaattoreilla, joten kaasun tiheyden muutokset muuttavat jonkin verran myös syötettävien vetyvirtausten määriä.



Kuva 32. Reaktorin keskilämpö ja jäähdytysvetyvirtaus kahden vuoden ajojakson aikana.

12.4.2 Mekaaniset ongelmat

Mekaanisina ongelmina käsitellään tekijöitä, jotka eivät liity yksikön operointiarvoihin kuten kaasu- ja syöttöaineiden määriin tai ominaisuuksiin.

Kuten aikaisemmin kappaleessa 12.2 todettiin, on mittausjärjestelmän ongelmia pyritty selvittämään yksikön huoltopysäytyksissä. RO-levyistä ja linjoista on löytynyt öljyä, joka on aiheuttanut muutoksia mittausten pursutuskaasuvirtauksille aiheuttaen virhettä mittausten tuloksiin.

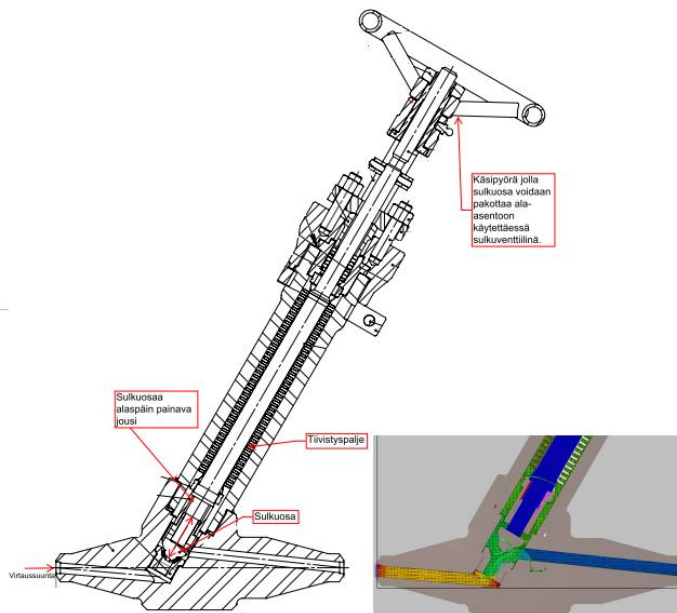
Suurin yksittäinen virhetekijä, joka selvityksessä löytyi, on mittausjärjestelmän pursutuslinjoissa käytettävät takaiskuventtiilit. Niiden sisällä on jousikuormitteinen liikkuva sulkuelin, jonka tehtävänä on aueta virtauksen tullessa tulopuolelta sisään ja sulkeutua jousen kiinni painamana jos virtaus loppuu tai on toiseen suuntaan. MHC-yksikössä näissä linjoissa käytetään vielä normaaleita takaiskuventtiilejä hieman monimutkai-

semppia venttiileitä, joissa on mahdollisuus käsipyörän avulla pakottaa sulkuosa sulkeutumaan jos venttiiliä halutaan käyttää esimerkiksi linjan sulkuventtiilinä. Havaitut ongelmakohdat on merkitty kuvaan 34.

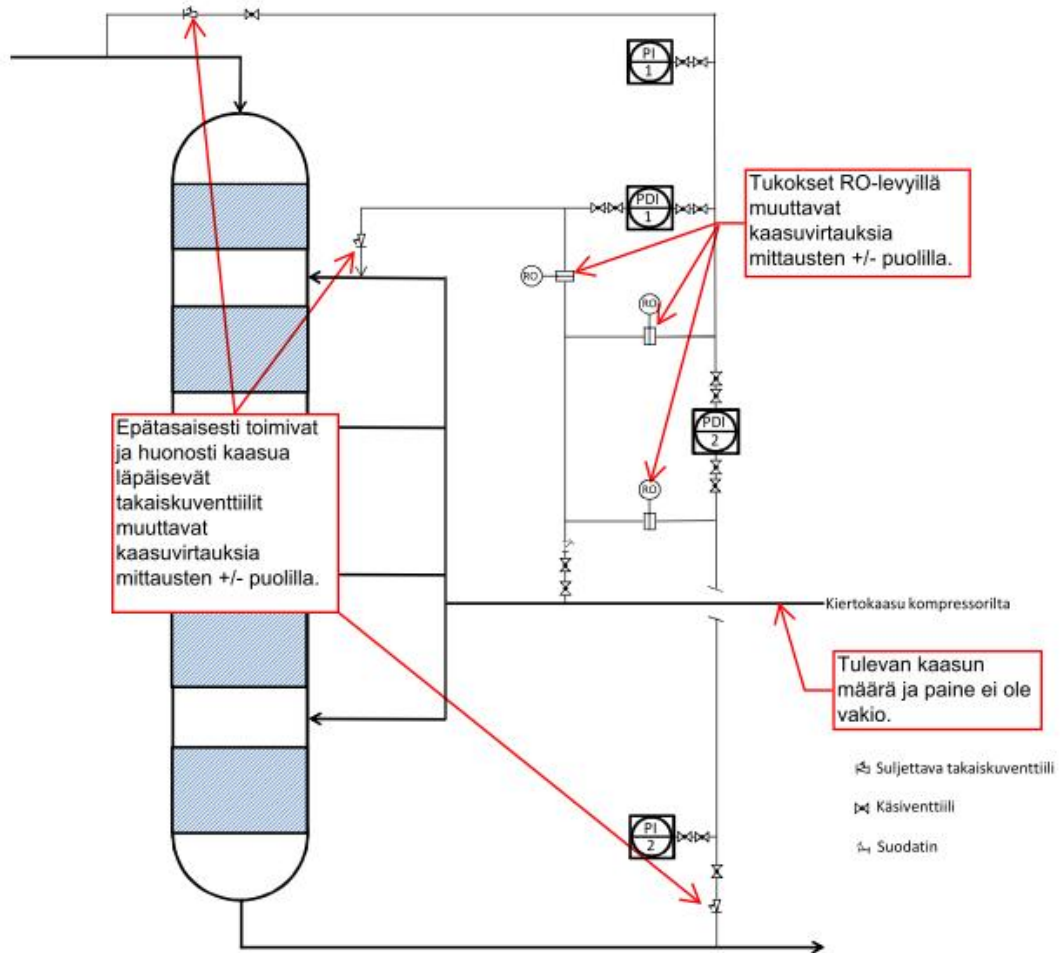
12.4.3 Suljettavat takaiskuventtiilit

Suljettavan takaiskuventtiilin toiminta ja osat näkyvät kuvassa 33. Valmistajalta saatujen tietojen mukaan laskennallinen paine, joka tulopuolelle tarvitaan sulkuosan avaamiseksi, on noin 3 bar. Jos jokainen järjestelmässä oleva venttiili aiheuttaisi tismalleen samanlaisen paine-eron, niin mittauksen kannalta tämä ei olisi välttämättä ongelma.

Linjastossa olevia takaiskuja operoitaessa on kuitenkin havaittu, että esimerkiksi käsipyörällä venttiiliä suljettaessa ja avatessa taas uudestaan, saattaa mittauksen lukemat muuttua erittäin paljonkin. Tämä liittyy ilmeisesti sulkuelimen epätasaiseen liikkumiseen, virtaus ei avaa sulkuosaa joka kerta yhtä paljoa. Hyvinkin pienet muutokset sulkuosan asennossa muuttavat kaasun virtausta ja painetta pursutuslinjastossa, jonka paineesta reaktorin paine-eroja ja paineita mitataan.



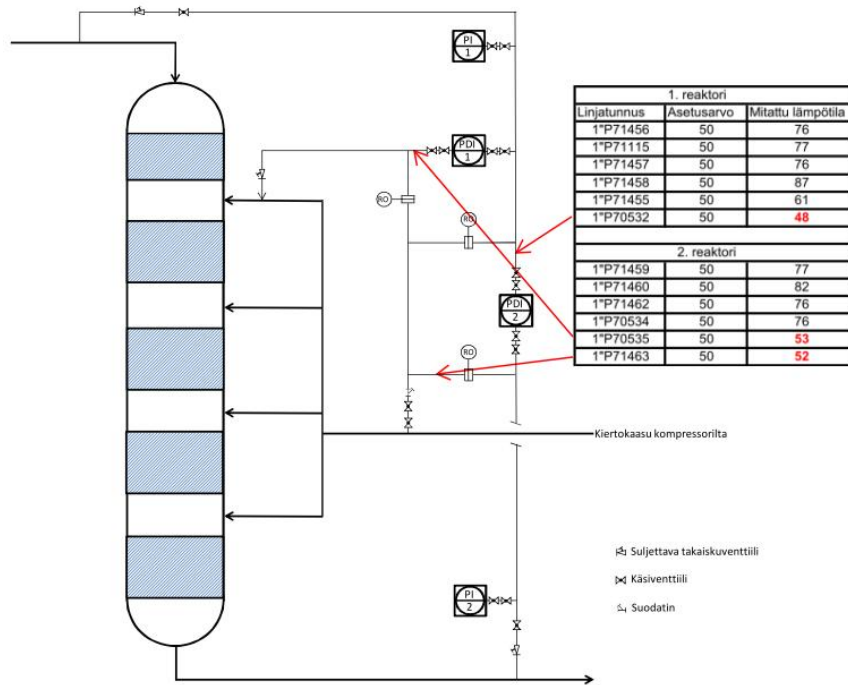
Kuva 33. Jousikuormitteinen suljettava takaiskuventtiili.



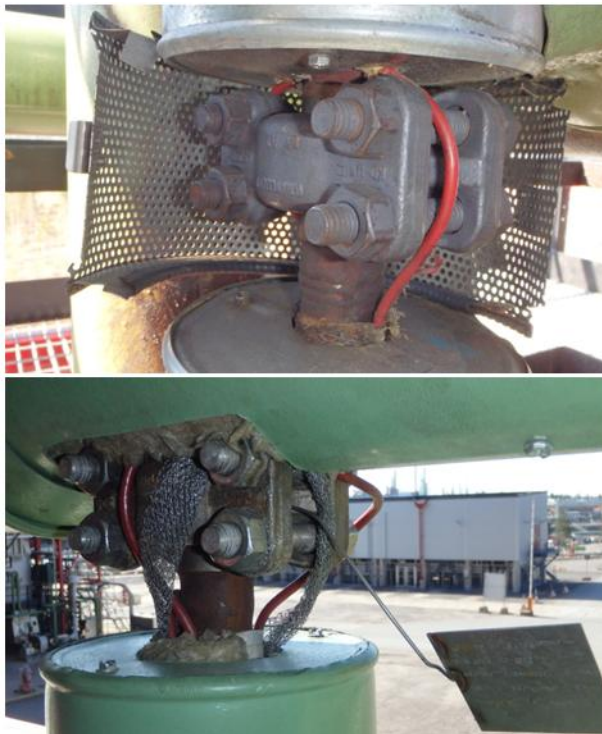
Kuva 34. Mittausten havaittuja ongelmakohtia.

12.4.4 Havaitut tukokset

Kaasulinjoissa olevien sähkösaatot on jaettu useampaan saattopiiriin, ja näiden todellisista mitatuista lämpötiloista voidaan havaita kohtia, joissa ei ole virtausta tai se on pienempi kuin muissa linjoissa. Kuvassa 35 on merkitty samaan reaktorikuvaan EL-SET-järjestelmästä saatuja mittaustietoja molemmilta reaktoreilta. Kummallakin näkyy linjoja, joissa virtaus on heikompaa ja linjan lämpötila on matalampi kuin tulevan kaasun lämpötila.



Kuva 35. 1. ja 2. reaktorin mitatut saattolämpötilat.



Kuva 36. RO-levyjien saattolämmitykset.

Kuvassa 36 näkyy kahden eri RO-levyn saattolämmitys, punainen kaapeli on sähkösaattokaapeli. RO-levy sijaitsee putkien laippojen välissä, vaarnapulteilla kiristettyjen pantojen välissä. Kyseisen laippatyypin tiivistä lämpöeristämistä ei tuotantolinja 4:llä ole tehty, vaan niissä käytetään ylemmässä kuvassa näkyvää pellistä valmistettua sääsuojaa, kuvan suojan toinen puolisko on irrotettu. Suurin syy avonaisen kotelon käyttämiseen on mahdollisten vuotojen havainnointi, umpinaisessa koteloinnissa mahdollinen liitoksen vuotoa on vaikea havaita. Tiiviisti eristetyssä liitoksessa voi tapahtua myös löystymistä vaarojen lämpölaajenemisen vuoksi. Alemmassa kuvassa näkyy liitos johon suojakotelo ei ole rakennettu ollenkaan ilmeisesti ahtaasta asennuspai-kasta johtuen. Lisäksi linjassa olevan prosessikaasun lämpötila on normaalisti korkeampi kuin saaton asetustemperatuurina. Tällöin ei saattokaapelin lämmitys ole päällä ollenkaan, jolloin ainakin talviolosuhteissa muodostunee tällaiseen kohtaan muuta putkistoa kylmempi kohta ja RO-levyn reiän tukkeentumisen todennäköisyys kasvaa mahdollisten öljyjäämien jähmettyessä.

13 Ehdotukset korjaustoimenpiteiksi

Ongelmat mittauksissa vaikuttavat liittyvän pääasiallisesti kaasupursutusjärjestelmään sekä siihen liittyviin varusteisiin. Ehdotettavat korjaavat toimenpiteet ovat nykyisen järjestelmän korjaaminen tai uudelleen suunnittelu.

13.1 Nykyisen järjestelmän korjaaminen

Suuri ongelma nykyisille mittauksille ovat ilmeisesti tukkeentuneet RO-levyt, jotka näkyvät kylminä linjojen lämpötiloina. Öljyä linjoihin ei pitäisi päästä, jos järjestelmä toimii, kuten se on suunniteltu. Kuitenkin ilmeisesti yksikön pysäytys- ja käynnistysvaiheissa tai häiriötilanteissa on öljyä päässyt pieniä määriä takaiskujen läpi vuotamaan. Nykyisen järjestelmän korjaamiseksi täytyisivät pursutuskaasulinjastot puhdistaa kokonaan kaikista öljyjäämistä, jotta tukoksista RO-levyillä päästäisiin eroon. Pitkän ja haarautuvan putkistokokonaisuuden puhdistaminen on kuitenkin haastavaa. Pursutusjärjestelmän haarautuessa useampaan kohteeseen ei tukoskohtiin pääse muodostumaan suur-

ta paine-eroa, joka pakottaisi tukoksen auki, vaan kaasu virtaa reittejä joista se helpommin pääsee.

RO-levyjen reikäkokoa suurentamalla voitaisiin suurentaa pursutuslinjojen kaasumääriä, joka voisi ehkäistä linjojen tukkeentumisongelmia. Tällä ei kuitenkaan päästä eroon takaiskujen korkeasta paine-erosta ja epätasaisesta kaasun läpäisystä.

Nykyisen järjestelmän korjaaminen vaatisi venttiilityypin vaihtamisen malliin, jossa olisi mahdollisimman pieni paine-ero ja sulkuelin, joka liikkuisi hyvin kevyesti sekä tasaisesti normaaleilla kaasuvirtauksilla. Tällaisia ominaisuuksia ei yleensä venttiileille ilmoiteta, koska normaaleissa prosessivirtauksissa niillä ei välttämättä ole kovinkaan suurta merkitystä.

Luotettavan mittausjärjestelmän rakentamiseksi tulisi pursutusjärjestelyä yksinkertaistaa nykyisestä, sillä mitä enemmän siinä on epävarmuustekijöitä aiheuttavia komponentteja, sitä heikompi ja epäluotettavampi on mittaustulos.

13.2 Uuden mittausjärjestelmän suunnittelu

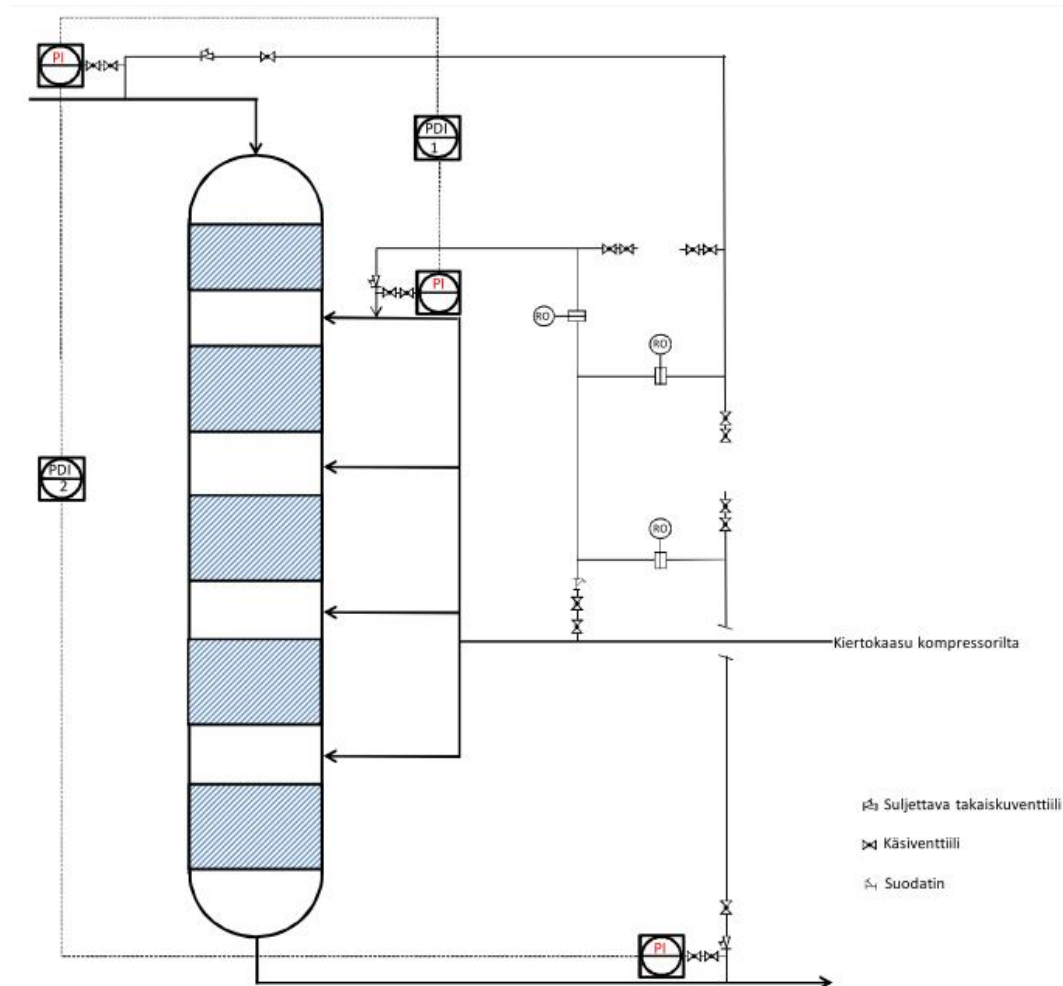
Luotettavamman mittausjärjestelmän saavuttamiseksi tulisivat pursutusjärjestelmän virhettä aiheuttavat tekijät minimoida. Kaasupursutusmittausjärjestelyssä kaasu toimii välitinaineena, jonka painetta mitataan. Korvaamalla pursutusjärjestely muulla välitinaineella päästään eroon kaasuvirtausten epätasaisuuden aiheuttamista ongelmista. Ratkaisu tähän olisi täyteaineella toimiva kapillaarimittaus. Kapillaarimittausten lämpötilanhallinta täytyy suunnitella huolellisesti, sillä nestetäyteinen putki reagoi helposti lämpötilan muutoksille välitinaineen lämpölaajenemisen vuoksi. Myös prosessin lämpötila aiheuttaa niille omat rajoituksensa. Maksimilämpötila on välitinaineesta riippuen noin 300 °C. Maksimilämpötilan asettavat välitinnesteen kiehumispiste sekä lämpölaajeneminen. Myös painelähttimen lämpötilarajoitteet on otettava huomioon kapillaarimitausta suunniteltaessa. Kuvassa 37 näkyy prosessiin liityntä kalvovälitteisellä laipalla, kapillaariputki ja painelähtin.



Kuva 37. Kapillaaritoiminen paineenmittaus [38].

Mittausjärjestelmän yksinkertaistamiseksi toimivat ratkaisu paine-eron mittaamiseen on siirtyä käyttämään pelkkiä paine-lähettäjiä, ja laskea paine-erot näiden välillä esimerkiksi DCS:ssä. Paine-erolähetin on tarkkuudeltaan laskettua menetelmää tarkempi, mutta tässä tapauksessa tärkeintä olisi saada luotettavasti toimivat mittausjärjestelmä vaikka tarkkuus ei aivan yhtä hyvä olisikaan. Seuraavissa kappaleissa on vaihtoehtoja uudeksi mittausjärjestelmäksi.

13.2.1 Laskettu paine-eromittaus painelähettimillä ilman kapillaareja



Kuva 38. Paine-eromittaukset painelähettimillä.

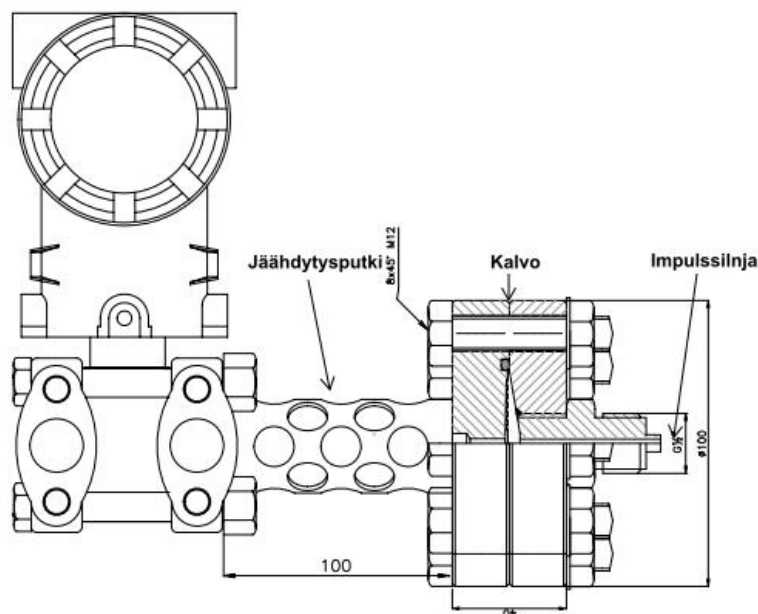
Kuvassa 38 näkyy ehdotus uudistetuksi mittausjärjestelyksi. Vanhat mittaukset on poistettu, mutta todellisuudessa ne kannattanee jättää ainakin aluksi paikalleen vertailumittauksiksi. Kaasupursutusjärjestelmä on tarkoitus jättää käyttöön, painemittauksen impulssilinjat kytkettäisiin takaiskun ja prosessilinja väliin, jolloin pursutuskaasun määrän ja paineen pienet vaihtelut eivät vaikuttaisi juurikaan painemittauksen lukemaan.

Koska kohteessa käytettävien painelähettimien maksimilämpötila prosessiaineelle on 120 °C [40; 67], täytyy impulssilinjan olla mitoitettu niin että lämpötila pysyy alle tämän vaikka jäähdyttävä kaasuvirtaus loppuisikin. Suurin riski muodostuu tilanteessa jossa kiertokaasukompressorin pysähtyy kesken normaalin operoinnin. Tällöin korkein läm-

pötilä 1. reaktorin ulostulossa voi olla yli 400 °C, ja pursutuskaasun loppuessa painemittauksen impulssilinjan prosessilinjaan liittyvät yhteet, ja osa impulssilinjasta voi kuumentua hyvin nopeasti prosessin lämpötilaan. Nopeissa lämpötilan muutoksissa on aina olemassa vuotoriski. Ajavaa voimaa kuumalle nesteelle tai kaasulle umpinaiseen impulssilinjaan ei kuitenkaan ole, joten niiden pääseminen lähettimelle asti on epätoennäköistä.

13.2.2 Laskettu paine-eromittaus kapillaarivälitteisillä painelähettimillä

Edellisessä kappaleessa kuvattu mittausjärjestely voidaan myös toteuttaa kapillaarimittauksilla. Kapillaareja ei käytettäisi paine-erolähtetimiin kytkemiseen, vaan toteutus olisi samanlainen painelähtetmien välillä laskettu. Kapillaari tulisi prosessin ja lähtetimen väliin. Korkeasta prosessilinjan lämpötilasta johtuen prosessilinjaan liityttäisiin normaalilla impulssilinjalla, jonka tehtävänä on laskea lämpötila alle 170 °C. Impulssilinjan ja kapillaarin väliin tulisi vielä erillinen jäähdytyslaippa, joka laskee välitinnesteen lämpötilan lähettimelle sopivaksi alle 120 °C:een [43].

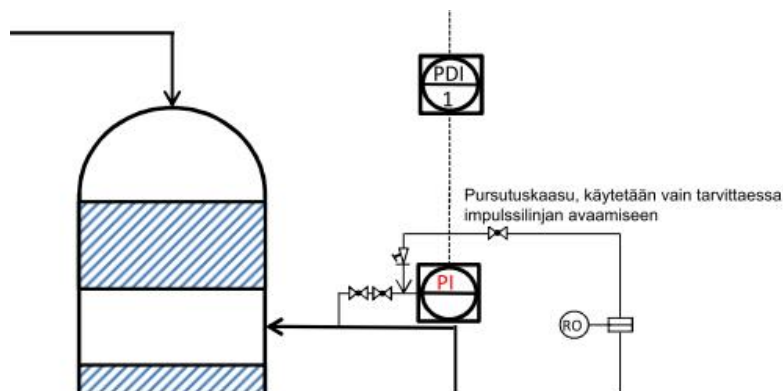


Kuva 39. Jäähdytyslaippa ja lähetin [43].

13.2.3 Mittaukset ilman pursutusjärjestelmää

Edellä mainitut mittausjärjestelmät voidaan toteuttaa myös ilman vanhan pursutusjärjestelmän käyttöä. Tällä päästäisiin eroon nopeilta lämpötilanmuutoksilta mahdollisissa häiriötilanteissa, mutta mittauksen tarkkuuteen tällä voi olla heikentävä vaikutus. Nykyiset mittausyhteiden liitokset prosessilinjoihin ovat linjojen päältä sekä sivusta, jolloin impulssilinjat täytyisivät todennäköisesti eri tavalla, ja neste- sekä kaasukuplat saattaisivat aiheuttaa ongelmia mittauksille.

Ilman kapillaarimittausta voi olla vaarana öljyn jähmettyminen impulssilinjaan, mutta toimivalla sähkösaattojärjestelyllä tämä voitaneen estää. Normaalisti syöttö-öljyjen juoksevana pitämiseen riittää nykyinen 50 °C saattolämpötila. Häiriötilanteissa voi 1. reaktorille tosin päästä myös normaalia raskaampaa öljyä, jolloin tukkeentumisvaara on olemassa. Mahdollisten tukosten avaamiseksi ja impulssilinjan aukinaisuuden testaamiseksi voisi pursutuskaasujärjestelmää muuttaa niin, että sitä voidaan käyttää tarvittaessa impulssilinjan avaamiseen. Esimerkki tällaisesta tarvittaessa jaksottaisesti käytettävästä mittauksen avaamispuksutuksesta näkyy kuvassa 40.



Kuva 40. Jaksottainen kaasupursutus impulssilinjan avaamiseen.

13.2.4 Paine-eromittauksen ja lasketun mittauksen tarkkuus

Siirryttäessä käyttämään laskettuja paine-eroarvoja mitattujen sijaan, laskee mittauksen tarkkuus lähettimestä johtuen. Mittauksen tarkkuuteen vaikuttaa itse lähttimen lisäksi kaikki siihen liittyvät komponentit aina I/O-kortille asti. Tässä tarkkuuksia vertailaan vain lähttimien tarkkuuden kannalta. Mittausjärjestelyn yksinkertaistamisen voidaan olettaa parantavan tarkkuutta.

Valmistajat ilmoittavat painelähttimilleen painealueen (range) joka on alue jolle lähtetin on suunniteltu. Mittausala (span) taas tarkoittaa painealuetta jolle lähtetin on viritetty. Lähttimien tarkkuus on verrannollinen käytettävään mittausalaan, sillä tarkkuus on prosenttiluku mittausalasta. [39.]

Esimerkiksi laskettaessa 1. pedin paine-ero kahden lähttimien välillä käyttäen valmistajan mittausalasta ilmoittamaa +/- 0,04 % tarkkuutta. Lähttimien antaman tuloksen tarkkuudeksi tulee tällöin:

$$20\,000\text{ kPa} \times 0,04\% = 8\text{ kPa}$$

Kahdelle lähttimelle virhe kerrotaan kahdella, jolloin saadaan virheeksi 16 kPa.

Taulukko 3. Lähttimien laskennalliset tarkkuudet.

1. reaktorin mittaukset		
Span (mittausala)	Tarkkuus +/- 0,04%	Suurin virhe
Nykyinen 1. pedin paine-eromittaus		
250 kPa	+/- 0,1 kPa	0,1 kPa
Painelähttimistä laskettu		
20 Mpa (20 0000 kPa)	+/- 8 kPa	16 kPa
Nykyinen koko reaktorin paine-eromittaus		
1200 kPa	+/- 0,48 kPa	0,48 kPa

Kuten havaitaan, on kahden painelähttimien välinen virhe huomattavasti suurempi kuin paine-erolähttimien virheet. Tarkkuuden pysyessä kuitenkin muutaman kymmenen kilopascalin suuruusluokassa, voidaan pitää saavutettavan tarkkuuden olevan riittävänä tähän kyseiseen käyttötarkoitukseen.

13.3 Mittausjärjestelyvaihtoehtojen vertailu

Tässä käsitellään eri korjaavien toimenpiteiden hyviä ja huonoja puolia, ja koska mahdollisia vaihtoehtoja korjaustoimenpiteiksi on useampia, täytyy lopullinen valinta ja tarkemmat riskien määrykset tehdä yhdessä Neste Oil:in ja Neste Jacobs:in asiantuntijoiden kanssa.

Taulukko 4. Vaihtoehtojen vertailua.

Mittausjärjestely	Edut	Haitat
Impulssilinjavälitteiset painelähttimet sekä pursutuskaasu.	<ul style="list-style-type: none"> • Yksinkertainen rakenne, vähän impulssilinjalähtöisiä virhelähteitä. • Vähän korkeapaineisia putkistoliitoksia. • Tuttua tekniikkaa. • Impulssilinjat kaasutäytössä, ei ongelmia vaikka osa linjojen lähdöistä pystyssä ja osa vaakatasossa. 	<ul style="list-style-type: none"> • Impulssilinjan alkuosaan voi mahdollisesti kohdistua nopeita lämpötilan muutoksia pursutuskaasun loppuessa.
Impulssilinjavälitteiset painelähttimet ilman pursutuskaasua.	<ul style="list-style-type: none"> • Yksinkertainen rakenne, vähän impulssilinjalähtöisiä virhelähteitä. • Vähän korkeapaineisia putkistoliitoksia. • Tuttua tekniikkaa. 	<ul style="list-style-type: none"> • Nesteen ja kaasun jakautuminen impulssilinjoihin todennäköisesti vaihtelevaa, osa linjojen lähdöistä pystyssä ja osa vaakatasossa.

<p>Kapillaarivälitteiset painelähtimet sekä pursutuskaasu.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Prosessiöljy pääsee korkeintaan jäähdytyslaitalle asti, pienempi tukkeutumisriski. • Impulssilinjat kaasutäytössä, ei ongelmia vaikka osa linjojen lähdoistä pystyssä ja osa vaakatasossa. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mittausjärjestelmään voi kohdistua nopeita lämpötilan muutoksia pursutuskaasun loppuessa. • Ulkoilman ja prosessilämpötilan muutosten vaikutuksen suuruus mittaustulokseen ei tiedossa, mittausjärjestelmän pitämisen tasalämpöisenä voi olla haastavaa. • Jalostamolle uutta tekniikkaa tässä käyttötaroituksessa, ei käyttökokemusta.
<p>Kapillaarivälitteiset painelähtimet ilman pursutuskaasua.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Prosessiöljy pääsee korkeintaan jäähdytyslaitalle asti, pienempi tukkeutumisriski. • Ei suuria lämpötilamuutoksia mittausjärjestelyyn pursutuskaasun loppuessa. 	<ul style="list-style-type: none"> • Nesteen ja kaasun jakautuminen impulssilinjoihin todennäköisesti vaihtelevaa, osa linjojen lähdoistä pystyssä ja osa vaakatasossa. • Jalostamolle uutta tekniikkaa tässä käyttötaroituksessa. • Kapillaarijärjestelmä aiheuttaa todennäköisesti virhettä mittaukseen, ei vielä varmaa kuinka tasaisena lämpötila pysyy järjestelmässä.

14 Yhteenveto

Työn tarkoituksena oli määrittää kiintopetireaktorin paine-eroon vaikuttavia tekijöitä sekä selvittää Neste Oil Oyj:n Porvoon jalostamon MHC-yksikön reaktoreiden paine-eromittausten ongelmia. Tärkein syy reaktoreiden paine-erojen mittaamiseen ja seuraamiseen on niiden tukkeentuminen syöttöperäisistä epäpuhtauksista. Kirjallisuuslähteistä selvisi myös paljon itse prosessista riippuvia tekijöitä joilla on vaikutusta paine-eroon, kuten reaktorin nestesisällön sekä nesteen ja kaasun jakaantumisen vaikutus.

MHC-yksikön huonosti toimivista mittauksista johtuen ei prosessidatan ja mitattujen paine-erojen välistä yhteyttä pystytty tarkemmin tutkimaan. Mittausjärjestelystä löytyi kuitenkin ongelmakohtat, jotka aiheuttavat mittausten ongelmia sekä ratkaisut näiden korjaamiseksi. Mittausjärjestelyjen korjaaminen päästään tekemään yksikön huoltoseisokissa, mutta korkeapaineisen järjestelmän muutokset vaativat vielä erillisen tarkemman suunnittelun ja riskikartoitukset.

Lisäksi havaittiin mittausten ongelmaratkaisuissa koko järjestelmän tutkimisen systemaattisen tutkimisen tärkeys. Lisäksi on tärkeää että suunnitteluvaiheessa eri suunnitteluosat tekevät yhteistyötä. Tässä tapauksessa ei putkistosuunnittelu ja kenttäinstrumentoinnilla ole ollut tarpeeksi selkeitä yhteisiä toimintamalleja koko mittausjärjestelyn suunnitteluun, eikä järjestelmän osille, kuten takaiskuventtiileille ollut erikseen määritetty CV-arvoja tai avautumispaineita.

Lähteet

1. Leyva, Carolina - Rana, Mohan S. - Trejo, Fernando - Ancheyta, Jorge. 2007. On the Use of Acid-Base-Supported Catalysts for Hydroprocessing of Heavy Petroleum. Instituto Mexicano del Petroleo. Mexico.
2. Neste Oil. Asemaverkosto. Tuotteet. 2013.
<http://www.neste.fi/artikkeli.aspx?path=2589%2C2655%2C2710%2C2821%2C2944>.
Luettu 1.12.2013.
3. Pihkala, Juhani. Prosessitekniiikan yksikköprosessit ja kokonaisprosessit oppikirjoja täydentävät WWW-sivut. < <http://prosessiteknikka.kpedu.fi/doc-html/oljynjal.html>>.
Luettu 2.11.2013.
4. Neste Oil Oyj yritysinfo. Öljynjalostuksen perusteet. Raakaöljyjen ominaisuuksia <<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,6691,6699>>. Luettu 2.11.2013.
5. Neste Oil Oyj. 2013. Sisäinen yritysesitys-powerpoint dokumentti.
6. Ancheyta Jose & Speight James G. 2007. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. CRC Press.
7. ERTC. 2008. Hydrocrackin Training Course. Brussels. Kurssimateriaali.
8. Laitinen, Risto & Toivonen, Jukka. 1998. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Espoo: Otatieto.
9. Edward Furimsky. 1998. Applied Catalysis A: General. Volume 171. Issue 2.
10. Albemarle. 2013. Hydroprocessing Course. Porvoo. Kurssimateriaali.
11. A.S. Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher. 2013. Journal of Catalysis. Volume 308.
12. Leyva, Carolina - Rana, Mohan S. - Trejo, Fernando - Ancheyta, Jorge. 2007. Use of Acid Base-Supported Catalysts for Hydroprocessing. Instituto Mexicano del Petróleo.
13. Leliveld R.G. & Eijsbouts S.E. January 2008. Catalysis Today. Volume 130. Issue 1.

14. Saint-Gobain. 2013. NorPro tuotteiden esitemateriaali. ERTC 18th Annual Meeting. Budapest.
15. Haldor Topsoe. Pressure drop control.
<http://www.topsoe.com/business_areas/refining/~-/media/PDF%20files/Refining/topsoe_pressure_drop_control.ashx> Luettu 27.12.2013.
16. Jansson, Kari. 2014. Erikoisasiantuntija, pilottutkimus. Neste Oil Oyj, Porvoo. Sähköpostiviesti 28.4.2014.
17. Melis, Stefano. 2012. HPC Sr. Technical Specialist. Albemarle, Amsterdam. Suullinen tieto 2012.
18. Dennis Cash. CLG. 2005. HCR-fundamentals. MHC-yksikkökoulutus. Porvoo
19. Neste Oil. 2007. PÖY prosessikuvaus. Neste Oil sisäinen ohje.
20. Michael, Karlsson. 2013. Asfalteenien poisto pohjaöljystä. Opinnäytetyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Laboratorioalan koulutusohjelma.
21. Contreras, José Luis & Fuentes, Gustavo. Sintering of Supported Metal Catalysts. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. México City.
22. Cash, Dennis. CLG. 2005. Neste MHC Day 1 Module 1. HCR Fundamentals. Neste Oil Oyj sisäinen koulutus. Porvoo.
23. Al-Dahhan M H et al. 1997. High-Pressure Trickle-Bed Reactors A Review.
24. Schwidder, S. & Schnitzlein, K. 2012. Chemical Engineering Journal. Volumes 207–208.
25. Hasanen, Antti. 2002. Hydrausprosessin laskenta. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu. Kemian laitetekniikka.
26. Ursenau, M.I. - Boelhouwer, J.G. - Bosman, H.J. - Schoijen, J.C. - Kwant, G. 2005. Estimation of trickle-to-pulse flow regime transition and pressure drop in high-pressure trickle bed reactors with organic liquids. Chemical Engineering Journal 111.
27. Bazmi, M. - Hashemabadi, S.H. - Bayat, M. 2011. CFD simulation and experimental study for two-phase flow through the trickle bed reactors, sock and dense loaded by trilobe catalysts. International Communications in Heat and Mass Transfer. Volume 38. Issue 3.

28. Dense and sock catalyst loading compared. Oil & Gas Journal. <www.ogj.com/articles/print/volume-96/issue-41/in-this-issue/general-interest/dense-and-sock-catalyst-loading-compared.html>. Luettu 3.2.2014.
29. Koyama, Hiroki - Nagai, Eiichi - Torii, Hidenobu - Kumagai, Hideaki. Commercial experience in vacuum residue hydrodesulfurization. 1996. Mizushima Oil Refinery. Japan Energy Corporation. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 100. Japan.
30. Ellman M.J. - Midoux N. - Laurent A. - Charpentier J.C. 1988. A new improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors. Chemical Engineering Science. Vol.43.
31. Vivaa, Aurora - Aferkab, Said - Toyeb, Dominique - Marchotb, Pierre - Crineb, Michel - Brunazzi, Elisabetta. 2011. Determination of liquid hold-up and flow distribution inside modular catalytic structured packings. Chemical Engineering Research and Design 89.
32. Lysova, Anna A. - von Garnierb, Agnes - Reimertb, Rainer - Koptuyg, Igor V. 2011. The influence of an exothermic reaction on the spatial distribution of the liquid phase in a trickle phase reactor: Direct evidence provided by NMR imaging. Chemical Engineering Journal. Volume 173. Issue 2.
33. Hautala & Peltonen. 2009. Insinöörin (AMK) fysiikka osa 1. Lahti: Lahden Teho-Opetus Oy.
34. Sivonen, Markku. 1995. Teollisuuden instrumentointi. Helsinki: AEL painatuskeskus.
35. Kivimäki, Mira & Manner, Matti. Tampereen Teknillinen Yliopisto. Automaatio- ja säätötekniikka. Älykkäät kenttälaitteet. Seminaariharjoitustyö. <http://www.ac.tut.fi/aci/courses/76490/Alykkaat_kenttalaitteet_04.pdf>. Luettu 30.3.2013.
36. Kontram Oy. 2005. Yokogawa EJX_lähettimeet -koulutus.
37. Emerson Process Experts. Eliminating Temperature Effects in DP Level Measurement. <<http://www.emersonprocessxperts.com/2011/05/eliminating-temperature-effects-in-dp-level-measurement/#.UzgVgRD279s>>. Luettu 30.3.2014.
38. Totten, George. 1999. Handbook of Hydraulic Fluid Technology. USA.
39. Yokogawa EJX110A & EJX430A painelähettimeiden käyttökäsikirja.
40. Rosemount 1199 Fill Fluid Specifications. February 2013.

41. Ruskoaho, Martti. Senior Associate. Neste Jacobs, Porvoo. Sähköpostiviesti 10.4.2014.

42. Halonen, Mika. Sähkömestari. Neste Oil Oyj, Porvoo. Suullinen tieto 11.4.2014.

43. ARE Oy. Teollisuus ja logistiikka. Saattolämmitys.
<<http://www.are.fi/FI/palvelut/teollisuus-ja-logistiikka/saattolammitys/Sivut/etusivu.aspx>>. Luettu 27.4.2014.

44. Koukonen, Jouni. Kontram Oy, Vantaa. Sähköpostiviesti. 6.4.2014.