

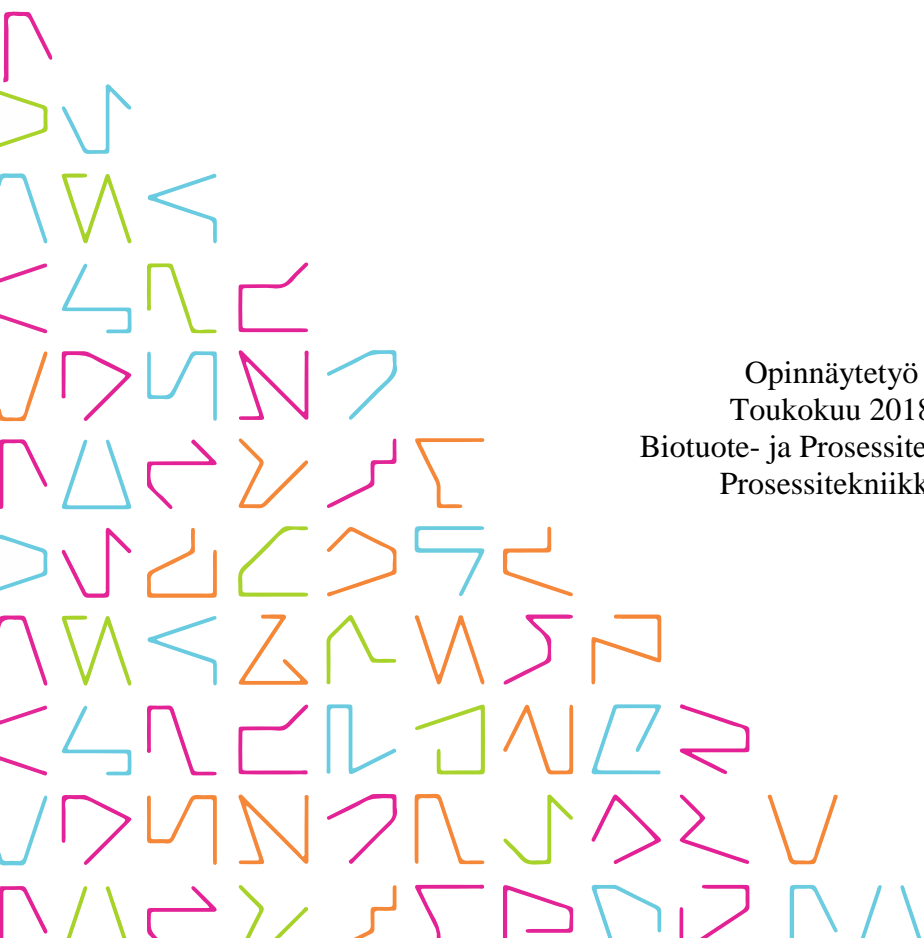


TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

# PE2-LAITOKSEN RAAKA-AINEIDEN PUHDISTUSOSAN OPTIMOINTI

Roni Pelkonen

Opinnäytetyö  
Toukokuu 2018  
Biotuote- ja Prosessiteknikka  
Prosessiteknikka



## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Biotuote- ja prosessitekniikka  
Prosessitekniikka

PELKONEN, RONI:

PE2-laitoksen raaka-aineiden puhdistusosan optimointi

Opinnäytetyö 61 sivua, joista liitteitä 1 sivu  
Toukokuu 2018

---

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia Borealis Polymers Oy:n PE2 polyeteenilaitoksen raaka-aineiden puhdistusosan toimintaa sekä löytää mahdollisia optimoinnin kohteita. Työn kirjallisuusosassa esitellään Borealis-konsernia, Borealis Polymers Oy:tä sekä PE2-laitosta, johon työ tehtiin. Tarkemmin kirjallisuusosassa perehdyttiin PE2-laitoksen puhdistusprosessiin ja siihen, mihin raaka-aineiden puhdistaminen puhdistuskolonneissa perustuu.

Työssä käytettiin paljon prosessin historiatietoja, joiden avulla voitiin laskea puhdistimiin adsorboituneiden epäpuhtauksien määriä sekä määrittää regenerointivälejä ja -aikoja. Puhdistusprosesseille tehdyistä simulaatioista määritettiin puhdistusmassoille teoreettiset kapasiteetit, joita vertailtiin prosessista saatuihin tuloksiin. Työssä tarkasteltiin myös raaka-aineiden puhdistusprosessien soveltumista nykyisiin vaatimuksiin ja mahdollisuuksia prosessin kehittämiseen. Regeneroinneista tehtiin lopussa myös kustannuslaskelmat, joissa eriteltiin kustannukset, joita eri aineet ja laitteet regeneroinnissa aiheuttavat. Eteenin ja propaanin puhdistusprosesseja käsiteltiin tarkemmin, koska niissä huomattiin olevan eniten parannettavaa.

Työn tuloksena on esitetty löydettyjä parannusehdotuksia eri raaka-aineiden puhdistusprosesseille. Kustannuslaskelmien perusteella on esitetty muutamia ehdotuksia regenerointikustannuksien pienentämiseksi.

Tämä opinnäytetyö sisältää luottamuksellisia tietoja, jotka ovat ainoastaan Borealis Polymers Oy:n käyttöön.

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Bioproduct and Process Engineering  
Process Engineering

PELKONEN, RONI:  
Optimization of PE2 Plant Raw Material Purification

Bachelor's thesis 61 pages, appendices 1 page  
May 2018

---

The purpose of this Bachelor's thesis work was to optimize the raw material purification unit of PE2 plant. This Bachelor's thesis was commissioned by Borealis Polymers Oy, located in Kilpilahti industrial area. Borealis Polymers Oy produces base chemicals and polyolefins for different applications.

The first part of this thesis concentrates on basic information of Borealis, polyethylene and PE2 plants polymerization process. The theory of PE2 purification processes and purification methods are also explained. Purification of raw materials is necessary because impurities in the reactors can cause lot of problems for the process. The main impurities that purification units are removing are CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO. The thesis uses simulations from the adsorbent supplier to calculate theoretical capacities of adsorbents. These results are compared to the results calculated from history data and suggestions for improvements are made if needed. The costs of regenerations for raw material dryers are calculated at the end of the thesis.

As a result, this thesis gives suggestions how to improve purification processes and lower regeneration costs.

This Bachelor's thesis contains confidential information only for Borealis Polymers Oy employees usage.

---

Key words: polyethylene, adsorption, regeneration, optimization

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	BOREALIS .....	8
	2.1 Borealis-konserni .....	8
	2.2 Tuotteet .....	9
	2.3 Borealis Polymers Oy .....	9
3	POLYETEENI.....	11
	3.1 Ominaisuudet .....	11
4	PE2 .....	13
	4.1 Laitos .....	13
	4.2 Prosessi .....	13
	4.2.1 Käyttöhyödykkeet sekä väliaineen talteenotto.....	13
	4.2.2 Raaka-aineet.....	14
	4.2.3 Polymerointi.....	14
	4.2.4 Pelletointi .....	15
	4.3 Tuotteet .....	16
5	PUHDISTETTAVAT RAAKA-AINEET JA EPÄPUHTAUDET.....	17
	5.1 Eteeni .....	17
	5.2 Propaani .....	17
	5.3 1-hekseeni ja 1-buteeni .....	18
	5.4 Typpi ja vety .....	18
	5.5 Epäpuhtauksien vaikutukset prosessiin .....	18
6	PUHDISTUSMENETELMÄT .....	20
	6.1 Adsorptio .....	20
	6.1.1 Molekyyliseulat.....	21
	6.2 Hapetus-pelkistysreaktio.....	22
	6.3 Hydraus .....	23
	6.4 Puhdistimien rakenne.....	23
	6.5 Puhdistusmassojen regenerointi.....	24
	6.5.1 Regenerointisysteemit .....	25
	6.5.2 Molekyyliseulojen regenerointi .....	26
	6.5.3 Puhdistuskatalyyttien regenerointi .....	27
7	ETEENIN PUHDISTAMINEN .....	28
	7.1 Laitteet .....	28
	7.1.1 CO/O <sub>2</sub> poistimet.....	28
	7.1.2 Kuivaimet.....	28
	7.2 Eteenikuivaimien käyttöajan tarkastelu .....	30

7.2.1	FF-8203D kuivaimen teoreettisen kapasiteetin tarkastelu .....	30
7.2.2	FF-8203D kuivaimen käytännön kapasiteetin tarkastelu .....	32
7.2.3	FF-8203A/B kuivaimien käytännön kapasiteetin tarkastelu .....	35
7.3	Regenerointi .....	36
7.3.1	Eteenikuivaimien regenerointi .....	36
7.3.2	CO/O <sub>2</sub> poistimien regenerointi .....	38
7.4	Eteenin puhdistusprosessin optimointi .....	38
8	PROPAANIN PUHDISTAMINEN .....	42
8.1	Laitteet .....	42
8.2	Regenerointi .....	43
8.3	Propanin puhdistusprosessin optimointi .....	44
9	KOMONOMEERIEEN PUHDISTAMINEN .....	47
10	KUSTANNUSLASKELMAT .....	49
10.1	Regenerointisysteemi 1 .....	49
10.2	Regenerointisysteemi 2 .....	54
10.3	Regenerointien vuosikustannukset .....	55
10.4	Kustannusten optimointi .....	56
	YHTEENVETO .....	58
	LÄHTEET .....	59
	LIITTEET .....	61
	Liite 1. Optimoinnin kohteita .....	61

**ERITYISSANASTO**

Adsorptio	Prosessi, jossa kaasu tai neste muodostaa ohuen kalvon kiinteän aineen pinnalle
Katalyytti	Kemiallinen aine, joka nopeuttaa tiettyjen aineiden välistä reaktiota, mutta ei itse kulu reaktiossa
Kokatalyytti	Kemiallinen aine (katalyytti), jonka tehtävänä on aktivoida pääkatalyytti
Komonomeeri	Molekyyli, joka polymeroituu monomeerin kanssa muodostaa lyhyen sivuhaaran polymeeriketjuun
Molekyyliseula	Huokoinen materiaali, jolla on suuri adsorptiokyky. Käytetään puhdistimissa adsorboimaan epäpuhtauksia
Monomeeri	Pieni molekyyli, joka voi sitoutua toisiin monomeereihin muodostaen polymeerin
Olefiini	Yleisnimi kaksoissidoksia sisältäville suoraketjuisille hiilivedyille
Polyeteeni	Useiden eteenimolekyylien muodostama pitkä molekyyliketju
Polymeeri	Useiden molekyylien muodostama molekyyliketju
Polyolefiini	Yleisnimi olefiineista valmistetuille polymeereille

## 1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia Borealis Polymers Oy:n PE2 polyeteenilaitoksen raaka-aineiden puhdistusosan toimintaa, sekä löytää mahdollisia optimoinnin kohteita. Borealis Polymers Oy toimii Porvoon Kilpilahdessa, ja se tuottaa erilaisia peruskemikaaleja sekä polyolefiineja teollisuuden tarpeisiin.

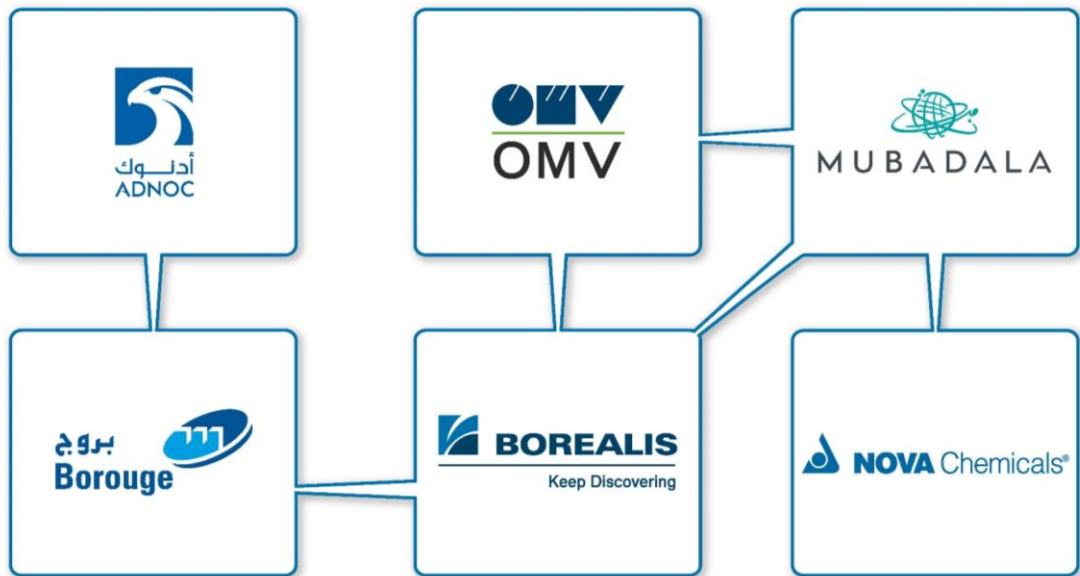
Työn alussa käsitellään Borealista yrityksenä, polyeteeniä yleisesti, sekä PE2-laitoksen prosessia. Kirjallisuusosassa perehdytään myös raaka-aineiden puhdistamisen periaatteisiin. Työn käytännön osassa tavoitteena on tutkia, kuinka hyvin tällä hetkellä raaka-aineita puhdistavat laitteistot toimivat, ja voidaanko niiden toimintaa jollakin tapaa optimoida. Joidenkin puhdistimien toimintaa ei olla juurikaan tarkasteltu PE2-laitoksen rakentamisen jälkeen, joten työssä tutkitaan, vastaavatko esimerkiksi käytössä olevat puhdistusmassat tämän hetkisiä tarpeita. Työssä käsitellään pääosin eteenin, propanin, 1-hekseenin ja 1-buteenin puhdistusprosesseja.

Työn lopussa eri puhdistimien regeneroinneista tehdään kustannuslaskelmat. Kustannuslaskelmien tarkoituksena on selvittää regenerointeihin vuosittain käytettävät kustannukset, kuinka kustannukset jakautuvat ja olisiko mahdollista saada säästöjä aikaiseksi.

## 2 BOREALIS

### 2.1 Borealis-konserni

Borealis tuottaa polyolefiineja, peruskemikaaleja ja lannoitteita moniin eri käyttötarkoituksiin. Borealiksella työskentelee noin 6600 henkilöä, ja sillä on toimintaa yli 120 maassa. Konsernin pääkonttori sijaitsee Itävallan Wienissä. Vuonna 2017 Borealoksen liikevaihto oli noin 7,5 miljardia euroa ja tulos noin 1,1 miljardia euroa. Borealoksen omistavat OMV (integroitu kansainvälinen öljy- ja kaasuyhtiö) sekä Mubadala Investment Company. OMV omistaa konsernista 36% ja Mubadala 64%. Kuvassa 1 on esitetty Borealoksen omistajuusrakenne. (Borealis 2018; Borealis financial report 2018.)



KUVA 1. Omistajuusrakenne (Borealis 2018.)

Borouge on Borealoksen ja Abu Dhabi National Oil Companyn (ADNOC) yhteisyritys. Borouge on keskittynyt pääosin Lähi-Idän ja Aasian markkinoihin, ja sillä on tuotantolaitoksia Yhdistyneissä Arabiemiraateissa sekä Kiinassa. Ruwaisissa lähellä Abu Dhabia sijaitseva Borougen teollisuusalue on maailman suurin integroitu polyolefiineja tuottava kompleksi. (Borealis 2018.)



## 2.2 Tuotteet

Borealoksen valmistamia polyolefiineja, peruskemikaaleja sekä lannoitteita myydään erilaisille yrityksille ympäri maailmaa. Polyolefiinien valmistuksessa Borealis toimii läheisesti asiakkaidensa kanssa tarjotakseen juuri käyttötarkoitukseen sopivia tuotteita. Polyolefiinituotteita käytetään esimerkiksi energiateollisuudessa, autoteollisuudessa, kuluttajatuotteissa, putkissa ja terveydenhuollon tuotteissa. Autoteollisuudessa muovituotteilla on korvattu useita aiemmin metallista valmistettuja osia. Autoissa muoviset osat vähentävät painoa, jolloin myös autoilusta aiheutuvat päästöt pienenevät. Kuluttajatuotteissa muovia voidaan käyttää lukemattomissa eri sovelluksissa muovipakkauksista tietokoneisiin. (Borealis 2018; Borealis company presentation 2017.)

Borealis valmistaa useita eri peruskemikaaleja, kuten eteeniä, propeenaa, melamiinia, fenolia ja asetonia. Perussyöttöaineita Borealis ostaa muilta teollisuusalan yrityksiltä ja jalostaa niistä olefiiniyksikössään propeenaa ja eteeniä. Fenolia, bentseeniä ja kumeenia sekä asetonia käytetään yleisesti liima-, kuitu-, epoksihartsi- ja polykarbonaattiteollisuudessa. Asetonia käytetään esimerkiksi maalien, akryylien, kuitujen ja lääkkeiden liuottimena. Fenolin käyttökohteina ovat esimerkiksi DVD-levyt, matkapuhelimet ja kodinkoneet. Melamiinia Borealis tuottaa Itävallassa sekä Saksassa. Suuri osa tuotetusta melamiinista menee puulevyteollisuuden tarpeisiin, mutta sitä voidaan käyttää myös esimerkiksi keittiövälineiden valmistuksessa. (Borealis 2018; Borealis company presentation 2017.)

Borealis on yksi Euroopan johtavista lannoitevalmistajista. Lannoitevalikoimaan kuuluu typpipohjaisia peruslannoitteita, typpeä, fosfaattia ja kaliumia sisältäviä yhdistelmälannoitteita sekä muita teknisiä typpituotteita. Yhteensä Borealis toimittaa noin viisi miljoonaa tonnia lannoitetuotteita vuodessa. Lannoitteilla pyritään esimerkiksi parantamaan kasvin kasvua, jolloin saatu sato lisääntyy. Tämä on tärkeää maailman väkiluvun nousussa ja viljelytilan vähentyessä. (Borealis 2018; Borealis company presentation 2017.)

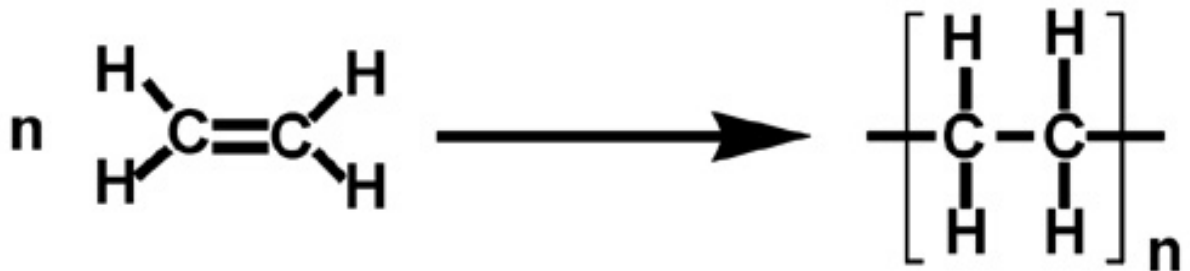
## 2.3 Borealis Polymers Oy

Borealis Polymers Oy valmistaa peruskemikaaleja ja polyolefiineja Porvoon Kilpilahdessa. Kilpilahti on Pohjoismaiden suurin öljynjalostuksen ja kemianteollisuuden keskus.

Alueen kokonaispinta-ala on noin 13 neliökilometriä ja tuotannollisesta toiminnasta vastaa 9 eri yritystä. Borealis Polymers Oy:llä on Kilpilahdessa kuusi tuotantolaitosta, kaksi koetehdasta sekä innovaatiokeskus. Tuotantolaitoksissa valmistetaan olefiineja, fenoli ja aromaatteja, polyeteeniä, polypropeenaa, Borstar-polyeteeniä sekä erilaisia sekoitteita (kompaundeja). Innovaatiokeskuksen tärkeimpiä toiminta-alueita ovat katalyytti- ja prosessitutkimus, patentointi ja immateriaalioikeudet, teknologiasiirto sekä PO-liiketoiminnan tuki. Porvoossa Borealis työllistää noin 900 henkilöä. (Borealis Porvoo 2018.)

### 3 POLYETEENI

Polyeteeniä valmistetaan polymeroimalla eteeniä. Polyeteeni on pinnaltaan vahamaista ja siitä valmistetut kalvot ovat läpinäkyviä. Se kestää vettä, suolaliuoksia, laimeita happoja ja alkaleja. Polyeteeniä on helppo muotoilla ja työstää, eikä se liukene +20°C lämpötilassa mihinkään tunnettuun liuottimeen. Yleensä polyeteenin jaottelu tehdään tiheyden perusteella pientiheyspolyeteeniin (LDPE), keskitiheyspolyeteeniin (MDPE) sekä suurtiheyspolyeteeniin (HDPE). Myös lineaarinen pientiheyspolyeteeni (LLDPE) on yleinen polyeteenilaatu, joka omaa paremman veto-, isku- ja lävistyslujuuden kuin LDPE. Kuvassa 2 on esitetty eteenin polymerisaatio polyeteeniksi. Polymerisaatiossa eteenin kaksoissidos aukeaa, jolloin muodostuu polyeteeniketju. (Valuatlas; Seppälä, J. 2005. 165-171.)



KUVA 2. Eteenin polymerisaatio polyeteeniksi (Valuatlas.)

#### 3.1 Ominaisuudet

Polyeteenien fysikaalisiin, mekaanisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin vaikuttavat muun muassa polymeerin moolimassa, tiheys, rakenne ja kiteisyys. Ominaisuudet määräytyvät valmistusmenetelmän mukaan ja ne voivat vaihdella suuresti. Polyeteenin kiteisyys on suoraan verrannollinen tiheyteen, joka vaikuttaa merkittävästi esimerkiksi materiaalin myötölujuuteen, taivutuslujuuteen sekä termisiin ominaisuuksiin. Polyeteenin tiheyteen voidaan vaikuttaa erilaisilla komonomeereilla. Polyeteenissä komonomeereinä voidaan käyttää esimerkiksi 1-buteenia tai 1-hekseeniä. Komonomeeri polymeroituu monomeerin kanssa muodostaen lyhyen sivuhaaran polyeteeniketjuun. Myös keskimääräinen moolimassa ja moolimassajakauma vaikuttavat oleellisesti polyeteenin ominaisuuksiin. Taulukossa 1 on esitetty ominaisuuksien muutosta kiteisyyden ja moolimassan kasvaessa. (Valuatlas; Seppälä, J. 2005. 165-171; PE2-Esittely: Polyeteeni.)

Kapean moolimassajakauman polyeteeni muodostuu suunnilleen samanpituisista ketjuista, kun taas leveän moolimassajakauman omaava polyeteeni muodostuu sekä lyhyistä että pidemmistä ketjuista. Pitkät ketjut tekevät polyeteenistä kovempaa, kun taas lyhyet ketjut pehmentävät polyeteeniä. Prosessissa ketjujen pituuteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi vedyllä, joka pysäyttää polyeteeniketjun kasvun. Moolimassajakauma vaikuttaa etenkin polyeteenin työstettävyys- ja mekaanisiin ominaisuuksiin. (Valuatlas; Seppälä, J. 2005. 165-171; PE2-Esittely: Polyeteeni.)

TAULUKKO 1. Polyeteenin mekaanisten ominaisuuksien riippuvuus kiteisyydestä ja moolimassasta. (Seppälä, J. 2005. 170.)

Ominaisuus	Kiteisyys kasvaa	Keskimääräinen moolimassa kasvaa
Jäykkyys	kasvaa	kasvaa lievästi
Iskulujuus	alenee	kasvaa
Jännitys myötörajalalla	kasvaa	kasvaa lievästi
Vetomurtolujuus	ei vaikutusta	kasvaa
Vetokimmokerroin	kasvaa	kasvaa
Murtovenymä	alenee	kasvaa
Viruminen	alenee	kasvaa
Kovuus	kasvaa	kasvaa lievästi
Hauraus	kasvaa	alenee
Pehmenemislämpötila	nousee	ei vaikutusta
Lämmönjohtavuus	kasvaa lievästi	ei vaikutusta
Kaasun läpäisevyys	alenee	alenee lievästi
Jännityssäröily	kasvaa	alenee
Suhteellinen permittiivisyys	kasvaa	ei vaikutusta

## 4 PE2

### 4.1 Laitos

PE2 on vuonna 1995 käynnistetty Borealixen ensimmäinen Borstar-polyeteeniä valmistava laitos. Borstar-polyeteeni valmistetaan käyttämällä Borealixen omaa Borstar PE-teknologiaa. PE2-laitos päivitettiin kolmannen sukupolven teknologiaksi syksyllä 2015. Laitoksen nimelliskapasiteetti on 250 000 tonnia/vuosi ja tuotteet ovat bimodaalisia polyeteenimuoveja (LLDPE, MDPE, HDPE). Tuotanto on mahdollista laajalla sulaindeksi- ja tiheysalueella. Laitoksella valmistetut tuotteet menevät kaapeli-, putki- ja kalvosoveluksiin. (Borealis company presentation 2017; PE2-Esittely: Borstar teknologia.)

### 4.2 Prosessi

PE2-laitos on jaettu prosessiteknisesti eri alueisiin. Alueilla sijaitsee esimerkiksi käyttöhyödykkeet, raaka-aineet, raaka-aineiden puhdistus, väliaineen talteenotto, eri reaktorit, pelletointi sekä siilot. Alueet ja niillä sijaitsevat laitteet tunnistaa aluekohtaisesta numeroinnista. (Prosessikuvaus PE2 tuotanto; PE2-Esittely: PE2 prosessi.)

#### 4.2.1 Käyttöhyödykkeet sekä väliaineen talteenotto

80-alueeseen kuuluvat käyttöhyödykkeet sekä soihtujärjestelmä. Käyttöhyödykkeinä PE2:lla käytetään typpeä, paineilmaa, glykolivettä, höyryä, sähköä, vettä ja lauhdetta. Käyttöhyödykkeitä käytetään alueella esimerkiksi laitteiden paineistuksiin, sähkömoottorien käyttövoimana sekä instrumentti-ilmana. Soihtujärjestelmä on erittäin merkittävä osa laitoksen turvallisuutta, jonne voidaan ajaa hiilivetyvirrat, jotka täytyy saada nopeasti ja turvallisesti pois prosessista. 84-alueella sijaitsee väliaineen talteenotto, johon prosessista johdetaan polymeeristä erotetut hiilivetyvirrat. Kevyet ja raskaat komponentit pyritään erottamaan propanista, joka hyödynnetään kiertoväliaineena prosessissa. (Prosessikuvaus PE2 tuotanto; PE2-Esittely: PE2 prosessi.)

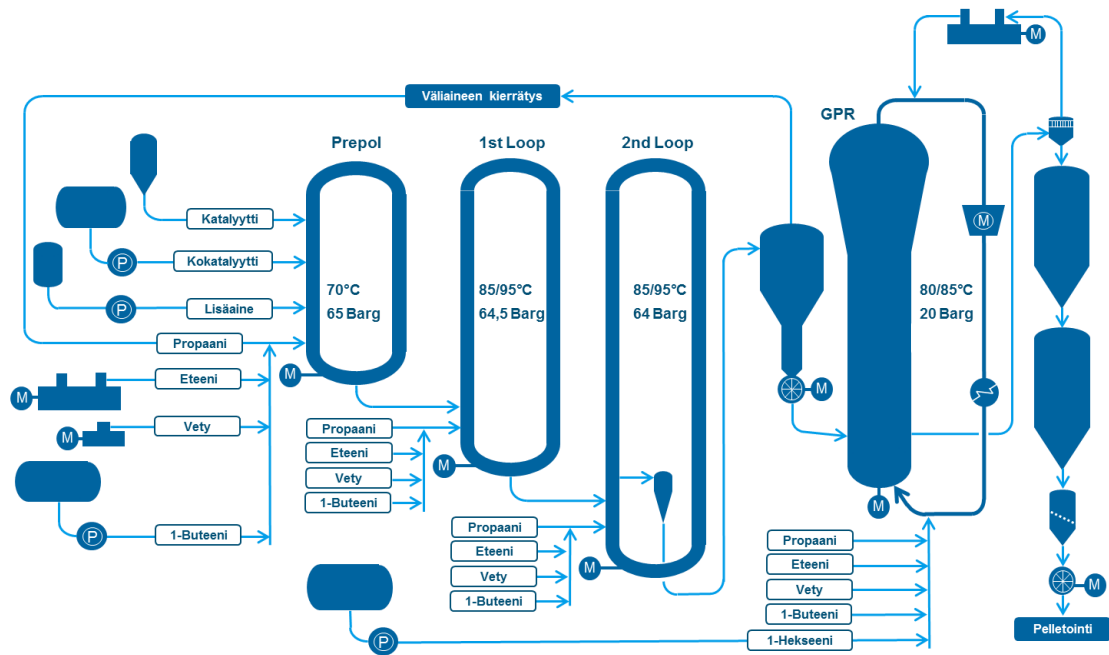
### 4.2.2 Raaka-aineet

81- ja 82-alueella raaka-aineet varastoidaan ja puhdistetaan. Eteeni ja vety saapuvat laitokselle pääosin Borealiksen eteenilaitokselta siirtoputkia pitkin. Propani toimitetaan yleensä putkea pitkin aromaattituotannosta, mutta poikkeustilanteissa sitä toimitetaan säiliöautolla. 1-buteeni toimitetaan laivalla satamassa olevaan varastosäiliöön, josta se pumpataan PE2:n varastosäiliöön. 1-hekseenin PE2:n operaattorit purkavat itse kontista 81-alueella olevaan varastosäiliöön. Raaka-aineiden puhdistus suoritetaan 82-alueella. Jokaiselle raaka-aineelle on suunniteltu omat puhdistusprosessinsa, joissa niistä poistetaan prosessille haitallisia epäpuhtauksia. Prosessille haitallisia myrkkyjä ovat esimerkiksi hiilimonoksidi, hiilidioksidi sekä vesi, jotka jopa erittäin pieninä pitoisuuksina aiheuttavat ongelmia prosessissa. (Prosessikuvaus PE2 tuotanto; PE2-Esittely: PE2 prosessi.)

Katalyytit ja kokatalyytti varastoidaan omalla alueellaan (85-alue). Kokatalyytin varastosäiliöt ja pumpput on sijoitettu prosessiturvallisuuden takia vielä omaan bunkkeriinsa. Katalyytit voivat olla laitokselle toimitettaessa eri muodossa, esimerkiksi kuivana tai öljyyn sekoitettuna. Katalyytin tehtävänä prosessissa on polymerisaatioreaktion käynnistäminen, ja kokatalyytin tehtävänä on katalyytin aktivoiminen. (Prosessikuvaus PE2 tuotanto; PE2-Esittely: PE2 prosessi.)

### 4.2.3 Polymerointi

Borstar-polyeteenin valmistusprosessi on matalapaine-prosessi, jossa paine on reaktoreisakin alle 80 bar(g). Tuotteen ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa esimerkiksi muuttamalla raaka-aineiden syöttöjä, katalyyttiä ja prosessiolosuhteita. Polymerointiprosessi tapahtuu 83- ja 89-alueilla sijaitsevilla reaktoreissa. PE2-laitoksella on neljä reaktoria, joihin syötetään raaka-aineita riippuen mitä laatua valmistetaan. Esipolymerointireaktorin tarkoituksena on aktivoida katalyytti ja käynnistää polymeroituminen. Ensimmäisen ja toisen loop-reaktorin tehtävänä on valmistaa polyeteenin lyhyet polymeeriketjut. Toinen loop-reaktori otettiin käyttöön vuonna 2015, ja sen tarkoitus on parantaa tuotteen tasalaatuisuutta. Kuvassa 3 näkyy PE2-laitoksen polymerointiprosessi ja reaktoreissa vallitsevat paineet (bar(g)) ja lämpötilat (°C). (Prosessikuvaus PE2 tuotanto; PE2-Esittely: PE2 prosessi.)



KUVA 3. Polymerointiprosessi (PE2-Esittely: PE2 prosessi.)

Loop-reaktoreista tuote syötetään kaasufaasireaktoriin, jossa valmistuu polyeteenin pitkät polymeeriketjut. Kaasufaasireaktoriin syötetään myös lisää raaka-aineita, ja polymerointi tapahtuu kaasuseoksen leijuttamassa leijupedissä. (Prosessikuvaus PE2 tuotanto; PE2-Esittely: PE2 prosessi.)

#### 4.2.4 Pelletointi

Pelletoinnissa (86-alue) pulverimainen polymeeri syötetään lisäaineiden kanssa ekstruuderiin, jossa aineet sulavat ja sekoittuvat. Ekstruuderin työntää ruuvin ja sulapumpun avulla sulan muovin reikälevyn läpi, jossa veitsipakka leikkaa muovista pellettejä. Pelletit kulkevat ekstruuderilta veden avulla kuivaukseen, jonka jälkeen seulalla erotetaan liian isot ja pienet pelletit. Oikean kokoiset pelletit kuljetetaan ilmasiirrolla blendereihin, joiden tehtävänä on ”sekoittaa” muovia tasalaatuisuuden varmistamiseksi. Lopuksi pelletit siirretään elutriaattorin läpi varastosiiloihin. Elutriaattori poistaa pellettien seasta hienojaa ja pölyä. PE2:lla pelletoinnissa käytettävät kuivaimet, seulat, blenderit ja siilot riippuvat valmistettavan tuotteen väristä. Eri värisille tuotteille pyritään käyttämään eri laitteita ja linjoja kontaminaatioiden välttämiseksi. (Prosessikuvaus PE2 tuotanto; PE2-Esittely: PE2 prosessi.)

### 4.3 Tuotteet

PE2:lla valmistetaan HDPE, MDPE sekä LLDPE laatuja. Tuotteita on kehitetty asiakkaiden kanssa, jolloin tuotteelle on saatu käyttötarkoitukseen sopivia ominaisuuksia. Tuotteista polyeteeniladuista asiakkaat valmistavat esimerkiksi teräsputkien päällystyksiä, kalvoja, putkia sekä kaapeleita. Borealis pyrkii koko ajan kehittämään uusia tuotteita, joilla voitaisiin parantaa joitain tuotteen erityisominaisuuksia, esimerkiksi korkeamman paineen- tai lämmönkestoa.



## 5 PUHDISTETTAVAT RAAKA-AINEET JA EPÄPUHTAUDET

Prosessin mahdollisimman tehokas/tasainen toimivuus pyritään varmistamaan puhdistamalla kaikki reaktoriin menevät raaka-aineet niissä olevista epäpuhtauksista. Raaka-aineissa on eri määrä erilaisia epäpuhtauksia, joten jokaisen raaka-aineen puhdistamiseen käytetään kyseiselle aineelle suunniteltua puhdistusprosessia. Puhdistimien jälkeen raaka-aineista analysoidaan tiettyjen epäpuhtauksien määrää online mittauksilla, joista nähdään, onko puhdistusprosessi toiminut tehokkaasti. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Prosessikuvaus PE2 tuotanto.)

### 5.1 Eteeni

Eteeniä käytetään polyeteenin valmistuksessa monomeerinä ja sen massavirta on normaalilanteessa puhdistettavista aineista suurin. Eteenistä analysoidaan hiilimonoksidin, hiilidioksidin, asetyleenin, hapen ja kosteuden määriä (mol-ppm). Analysointi tehdään sekä ennen että jälkeen puhdistusprosessin. Vaikka epäpuhtauksien määrät eteenilaitokselta tulevassakin virrassa ovat erittäin pienet, ne voivat silti olla haitallisia ja aiheuttaa ongelmia polymerointiprosessissa. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Prosessikuvaus PE2 tuotanto.)

### 5.2 Propaani

Propaani toimii prosessissa inerttinä väliaineena. Vaikka propaani ei reagoi reaktorissa olefiinien kanssa, myös sen täytyy olla erittäin puhdasta. Propaanista analysoidaan puhdistuksen jälkeen hapen, kosteuden, hiilimonoksidin ja hiilidioksidin lisäksi useiden hiilivetyjen pitoisuuksia. Ennen puhdistimia olevan propaanin puhtautta on hankala määrittää, koska vaikka suurimmaksi osaksi propaani tulee suoraan aromaattituotannosta analysaattorin läpi varastosäiliöön (FA-8101), propaania toimitetaan joskus myös säiliöautolla. Säiliöauton tyhjennyslinjassa varastosäiliöön (FA-8101) ei ole analysaattoria, joten sitä kautta varastosäiliöön pääsevien epäpuhtauksien määriä ei tällä hetkellä tarkasti tiedetä. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Prosessikuvaus PE2 tuotanto.)

### 5.3 1-hekseeni ja 1-buteeni

Komonomeerien puhdistusprosessissa 1-hekseenistä pyritään poistamaan pääasiassa kosteutta. 1-buteenin puhdistuksessa kosteuden lisäksi poistetaan esimerkiksi happea ja typpeä. Koska 1-buteeni ja 1-hekseeni molemmat tulevat joko laivalla tai kontissa toimittajalta, ja ne puretaan satamassa tai suoraan laitoksella, kosteuden pitoisuuksien nousu on todennäköistä. Tästä johtuen PE2-laitoksen varastosäiliöön tulevan raaka-aineen epäpuhtauksien pitoisuudet voivat olla huomattavasti suuremmat kuin ennen purkua otetuista näytteistä käy ilmi. Epäpuhtauksien määrän ja laadun seuraamista hankaloittaa myös se, että niitä mitataan vasta puhdistimien jälkeen. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Prosessikuvaus PE2 tuotanto.)

### 5.4 Typpi ja vety

Typpi on melko puhdasta jo laitokselle tullessaan, joten suurimpaan osaan käyttökohteista sitä voidaan käyttää ilman puhdistamistakin. Puhdistettua typpeä käytetään yleensä esimerkiksi regeneroinneissa, jolloin typen tulee olla erittäin puhdasta, ettei se vie lisää epäpuhtauksia regeneroitavaan puhdistimeen. Myös vety on suhteellisen puhdasta jo valmiiksi, mutta prosessille tärkeänä aineena siitä täytyy poistaa mahdollinen kosteus ja hiilidioksidi ennen reaktoreihin syöttämistä. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Prosessikuvaus PE2 tuotanto.)

### 5.5 Epäpuhtauksien vaikutukset prosessiin

Epäpuhtauksien vaikutukset prosessissa voidaan jakaa suurimmaksi osaksi kahteen luokkaan. Epäpuhtaudet joko estävät reaktorissa tapahtuvaa polymerisaatiota, tai ne voivat aiheuttaa tukkeutumisia. Epäpuhtauksien vaikutukset voivat alkaa jo erittäin pienistä pitoisuuksista, joten prosessin ja reaktoreiden toimintaa täytyy tarkkailla tiiviisti, vaikka analysaattorit eivät epäpuhtauksia näyttäisivätkään. (Suojalehto, A. Haastattelu 5.3.2018.)

Kaikkien epäpuhtauksien tarkkaa vaikutusta polymerointiprosessille ei olla vielä täysin ymmärretty. Myöskin eri epäpuhtaudet sekaisin voivat aiheuttaa prosessissa ennakoimattomia ongelmia. Kokemus on tärkeä asia epäpuhtauksista johtuvien ongelmien tunnistamisessa. On esimerkiksi huomattu, että Ziegler-Natta-katalyytti ei ole yhtä herkkä epäpuhtauksille kuin kromi-katalyytti. (Suojalehto, A. Haastattelu 5.3.2018.)

Propaanivirroissa on usein mukana hiilivetyjä, jotka propaanin seassa lasketaan epäpuhtauksiksi. Komonomeerit ja monomeerit aiheuttavat usein propaanivirrassa ollessaan huuhtelulinjojen tai katalyyttilinjojen tukkeutumisia. Kosteus, hiilen oksidit, alkoholit ja rikin yhdisteet vaikuttavat joko katalyytin tai kokatalyytin toimintaan. Epäpuhtaudet reagoivat kokatalyytin ja katalyytin kanssa joko luomalla niiden kanssa uusia yhdisteitä, tai heikentämällä muulla tavoin niiden toimintakykyä. Hiilimonoksidia käytetään alasajoissa reaktion ”tappamiseen”, joten se on katalyytille yksi haitallisimmista epäpuhtauksista. Kokatalyytille haitallisia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi happi ja vesi, jotka voivat muodostaa kokatalyytin kanssa uusia yhdisteitä. (Suojalehto, A. Haastattelu 5.3.2018.)

Katalyyttien tehon heikkeneminen johtaa esimerkiksi kustannusten nousuun ja liiallinen katalyytin lisääminen prosessiin voi johtaa tukkeutumisiin. Epäpuhtauksista johtuvat ongelmat vaikuttavat tietysti myös tuotteen laatuun. Epäpuhtauksien nousu lisää huomattavasti kustannuksia, koska raaka-aineet eivät toimi halutulla tavalla. Useat laitoksen alasajoista liittyvät myös jollakin tapaa epäpuhtauksiin. PE2:n kokoisen laitoksen alasajot ovat kalliita ja niiden minimoiminen on ehdottoman tärkeää. (Suojalehto, A. Haastattelu 5.3.2018.)

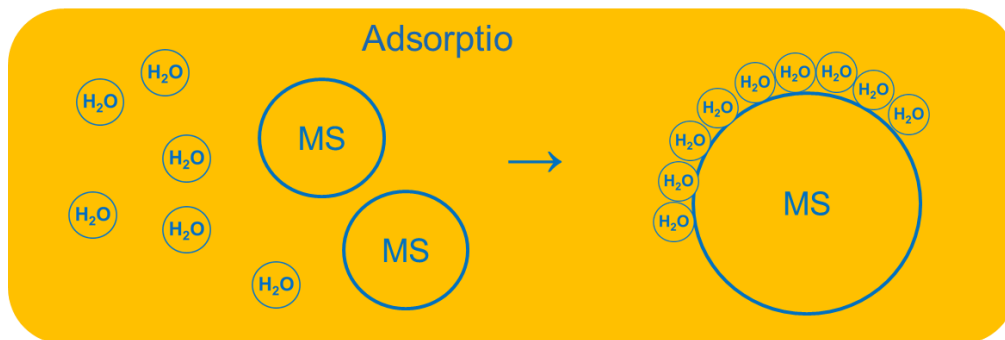
Raaka-aineiden puhdistusprosessiin tulevien epäpuhtauksien määrän lisääntyminen lyhentää myös puhdistimissa käytettyjen massojen elinikää. Puhdistimissa käytetyillä massoilla on tietty kapasiteetti epäpuhtauksien poistamiseksi raaka-aineesta. Jos epäpuhtauksien määrät virtauksissa kasvavat, puhdistimien massat tulee regeneroida useammin. Puhdistusprosessiin voi myös tulla epäpuhtauksia, joihin ei ole varauduttu. Nämä epäpuhtaudet saattavat pilata puhdistusmassan, jolloin se tulee vaihtaa kokonaan. (Suojalehto, A. Haastattelu 5.3.2018.)

## 6 PUHDISTUSMENETELMÄT

Raaka-aineita puhdistetaan PE2-laitoksella adsorptiolla, hapetus-pelkistysreaktiolla tai hydrauluksella. Puhdistusmenetelmä on valittu poistettavan epäpuhtauden mukaan. Puhdistusmassoja on erittäin monia, mutta laitokselle on valittava juuri oikeanlainen massa tehtävää varten. Myöskin puhdistimien järjestys on suunniteltava tarkkaan, sillä joissain puhdistimissa muodostuu yhdisteitä, jotka on poistettava kuivaimessa tämän jälkeen. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)

### 6.1 Adsorptio

Adsorptio on pintakemiallinen ilmiö. Adsorptiossa kaasumainen tai nestemäinen aine muodostaa ohuen kalvon kiinteän adsorbentin pinnalle. PE2-laitoksella adsorptiota tapahtuu sekä neste-kiintoaine-rajapinnalla, että kaasu-kiintoaine-rajapinnalla. Molekyylejä vastaanottavia materiaaleja kutsutaan adsorbenteiksi, ja adsorbentteihin kiinnittyviä aineita kutsutaan adsorbaateiksi. Kuvassa 4 on esitetty adsorption toimintaperiaate, jossa vesimolekyylit kiinnittyvät adsorbentin (molekyyliseulan) pinnalle. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Ojanen, S. 2008. 10-21.)



KUVA 4. Vesimolekyyliden kiinnittyminen adsorbentin pinnalle (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)

Adsorptio voidaan jakaa fysikaaliseen adsorptioon (fysisorptio) ja kemialliseen adsorptioon (kemisorptio). Fysikaalisessa adsorptiossa muodostuva sidos on heikko, koska se perustuu pääosin van der Waalsin voimiin. Kemiallisessa adsorptiossa muodostuu kemiallisia sidoksia, jotka ovat paljon voimakkaampia kuin fysisorptiossa muodostuneet sidokset. Adsorption voimakkuus riippuu aina sekä adsorbentista että adsorbaatista. Adsorptio

on yleensä eksotermistä, eli se vapauttaa lämpöä. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Ojanen, S. 2008. 10-21.)

Adsorptioon vaikuttavat useat eri tekijät. Vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi adsorbaatin ja adsorbenttien kemialliset luonteet (esimerkiksi polaarisuus), adsorbenttina käytettävä materiaali, adsorbaattina oleva aine ja vallitsevat olosuhteet (lämpötila, paine). Paineen nostaminen ja lämpötilan laskeminen tehostavat fysisorptiota. Kemisorptiossa paineen nostamisella tai laskemisella ei ole vaikutusta, mutta lämpötilan nostaminen tehostaa adsorptiota. Adsorptiotehokkuuteen vaikuttaa myös liuotin johon adsorbaatti on liuenneena. Jos aineiden ominaisuudet ovat lähellä toisiaan, niiden erottaminen on hankalampaa. Myöskin jos raaka-aineesta halutaan erottaa useampaa epäpuhtautta samalla puhdistusmassalla, epäpuhtaudet kilpailevat adsorptiopaikoista toistensa kanssa. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Ojanen, S. 2008. 10-21; UOP 2015a.)

Adsorbenttien ominaisuuksiin vaikuttavat sen ominaispinta-ala, huokoisuus, huokoskoko, selektiivisyys ja kestävyys. Ominaisuudet määrittävät adsorbenttien adsorptiokapasiteetin, millaisia molekyylejä sen pinnalle adsorboituu sekä kuinka kauan sitä voidaan käyttää. Adsorbenttien selektiivisyyteen vaikuttavat sen poolisuus/poolittomuus sekä sen kyky muodostaa sidoksia adsorbaatin kanssa. PE2-laitoksella käytetään yleensä poolisia adsorbentteja (esimerkiksi zeoliitit ja aktivoitunut alumiinioksidit). (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Ojanen, S. 2008. 10-21.)

### **6.1.1 Molekyyliseulat**

PE2:lla käytetään esimerkiksi veden ja hiilidioksidien poistamiseen molekyyliseuloja. Molekyyliseulojen huokoskoko vaikuttaa suuresti sen selektiivisyyteen. Adsorbaattina toimivien molekyylien halkaisijoiden täytyy olla pienempiä kuin molekyyliseulojen huokosten koko, jotta ne voisivat adsorboitua molekyyliseulaan. Taulukossa 2 on mainittu muutamien molekyylien halkaisijoita. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Shriver, D.F. & Drezdron, M. A. 1986. 85-86; UOP 2015b.)

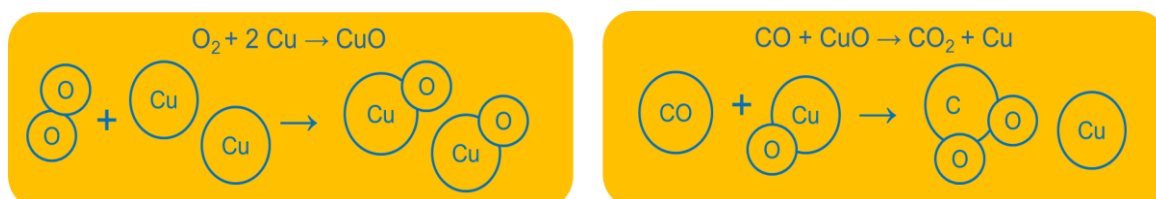
TAULUKKO 2. Molekyylien halkaisijoita (UOP 2012.)

Molekyylin halkaisija (Å)	
Vesi	2,6
Hiilidioksidi	3,3
Metanoli	3,6
Eteeni	3,9
Propeeni	4,5

Molekyyliseulat valitaan aina puhdistustarpeen mukaan. Molekyyliseulat ovat usein joko 3Å, 4Å, 5Å tai 13X mallia. Paras tulos esimerkiksi veden poistamisessa saadaan käyttämällä 3Å mallista molekyyliseulaa. 3Å tarkoittaa molekyyliseulassa huokoskokoja jota pienemmät molekyylit se voi adsorboida itseensä. Jos samalla massalla halutaan poistaa esimerkiksi vettä ja hiilidioksidia, täytyy valita molekyyliseula, jonka huokoskoko on suurempi kuin 3,3 Å. 13X molekyyliseuloja käytetään poistamaan useita eri aineita raaka-ainevirrasta. Sen huokoskoko on noin 8-10 Å, mutta vaihtelee eri valmistajilla. 13X sopii myös olefiinien puhdistukseen, mutta silloin regeneroinnin yhteydessä on tehtävä massan esilataus. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; UOP 2012.)

## 6.2 Hapetus-pelkistysreaktio

Hapetus-pelkistysreaktiossa atomien kesken tapahtuu elektronien siirtymisiä. Toinen reaktion osapuolista luovuttaa elektroneja (hapettuu), jotka toinen reaktion osapuoli vastaanottaa (pelkistyy). Kuvassa 5 on esitetty hapen poisto hapetusreaktion avulla, sekä hiilimonoksidin poisto pelkistysreaktion avulla. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Peda.)

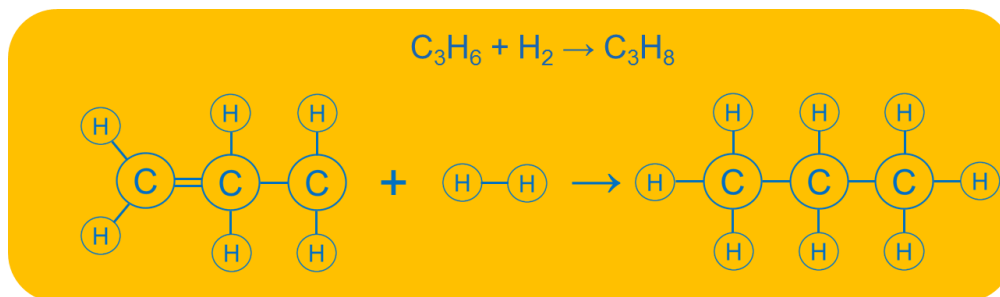


KUVA 5. Hapen ja hiilimonoksidin poisto hapetus-pelkistysreaktioiden avulla (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)

Hapetus-pelkistysreaktiota käytetään PE2:lla eteenin puhdistusprosessissa. Eteenistä poistetaan hiilimonoksidia ja happea omista puhdistimissaan. Näin epäpuhtaus jää massaan, eikä pääse prosessiin eteenin mukana. Molemmista puhdistimista käytetään katalyyttinä kuparioksidia (CuO), ja kantoaineena sinkkioksidia (ZnO). Hapen poistamiseen käytettävä katalyytti tulee saattaa pelkistettyyn muotoon ennen käyttöönottoa, jotta kuvassa 5 kuvattu hapetusreaktio voi tapahtua. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)

### 6.3 Hydraus

Hydraus on kemiallinen reaktio, jossa vetyä liittyy molekyylin tyydyttymättömiin kaksois- tai kolmoissidoksiin. Hydrausta (vedytys) käytetään propaanin puhdistusprosessissa poistamaan erityisesti alkeeneja (esimerkiksi eteeniä, propeenii). Katalyyttiä käytetään hydrauksen nopeuttamiseksi. PE2:lla katalyyttinä käytetään Palladiumia (Pd), ja kantoaineena Alumiinioksidia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Kuvassa 6 näkyy propeenin hydraus propaaniksi. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)

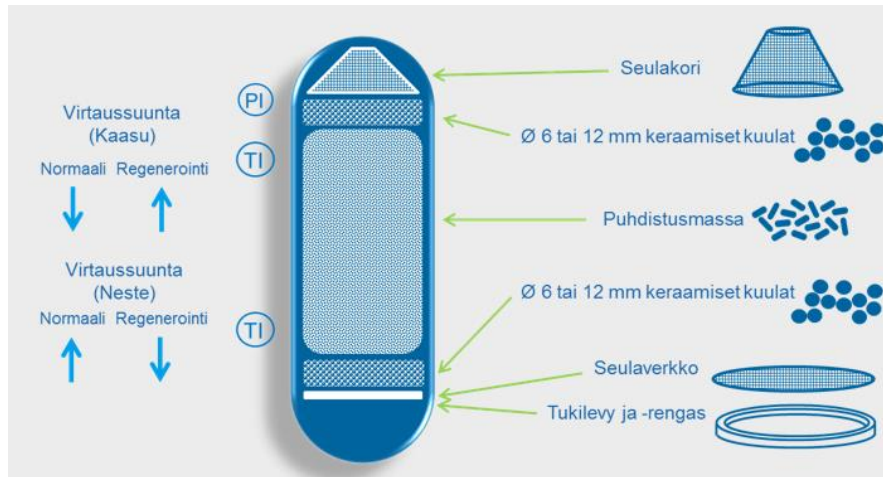


KUVA 6. Propeenin hydraus propaaniksi (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)

### 6.4 Puhdistimien rakenne

Puhdistimien perusrakenteeseen kuuluvat puhdistusmassojen lisäksi alumiinikuulat, joiden tehtävänä on estää massan kuohuminen sekä jakaa puhdistettava materiaali tasaisesti kolonniin. Puhdistimet saattavat sisältää myös keraamisia kuulia, mutta nykyään suurin osa PE2:lla käytetyistä kuulista on alumiinisia. Seulakorin ja -verkon tehtävänä on pitää keraamiset kuulat sekä puhdistusmassat tiiviisti puhdistimessa. Tässä opinnäytetyössä kä-

sitellyissä puhdistuskolonneissa käytetään joko yhtä tai kahta puhdistusmassaa. Päällekään olevat erilaiset puhdistusmassat tulee erottaa toisistaan sekoittumisen välttämiseksi. Puhdistuskolonnin perusrakenne on esitetty kuvassa 7. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)



KUVA 7. Puhdistuskolonnin perusrakenne (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)

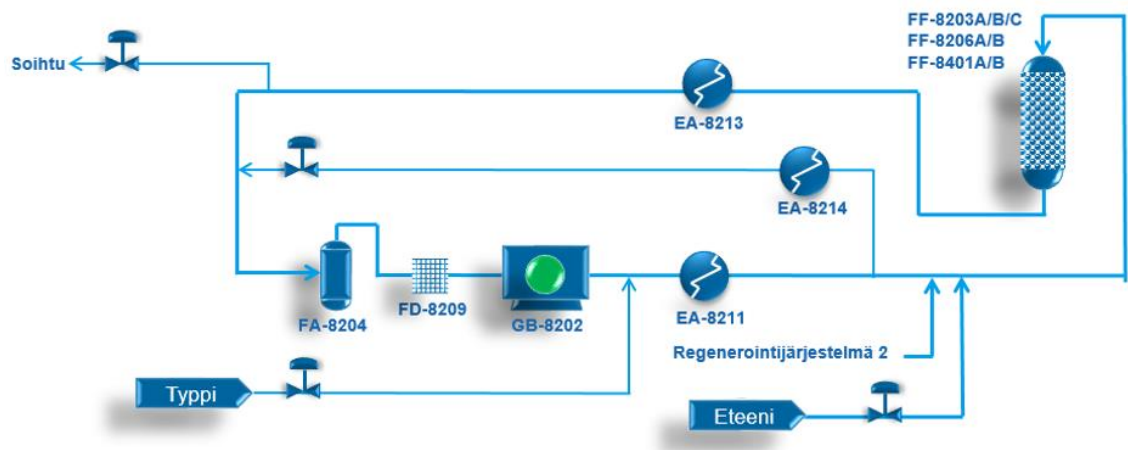
## 6.5 Puhdistusmassojen regenerointi

Regeneroinnin tarkoituksena on palauttaa kylläinen puhdistusmassa jälleen toimintakuntoon. Regenerointimenetelmänä PE2-laitoksella käytetään sekä desorptiota että hapetus-pelkistysreaktiota. Hapetus-pelkistysreaktiota käytetään vain eteenin hiilimonoksidin ja hapen poistimissa (FF-8201B ja FF8202B). Desorptiossa molekyyliseulasta poistetaan siihen adsorboituneet epäpuhtaudet kuumen tyypin avulla. Oikeat regenerointiolosuhteet ovat avainasemassa regeneroinnin onnistumisessa. Jokaiselle regeneroitavalle puhdistimelle on määritelty regeneroinnissa käytettävä paine, virtaus sekä lämpötila. Kaikki puhdistimissa käytettävät massat eivät ole regeneroitavia, jolloin nämä massat tulee vaihtaa kokonaan tarpeen mukaan. Regeneroitaville puhdistusmassoille on määritelty vaihtoväli. Puhdistimet otetaan regenerointiin normaalisti, kun epäpuhtauksien pitoisuudet nousevat puhdistusprosessin jälkeisessä virrassa, tietty aika on kulunut tai prosessissa havaitaan epäpuhtauksien aiheuttamia ongelmia. Tämän opinnäytetyön tutkinnallisessa osiossa pohditaan myös, minkä mittarin perusteella puhdistimet olisi järkevintä ottaa regenerointiin. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Regenerointiohje.)

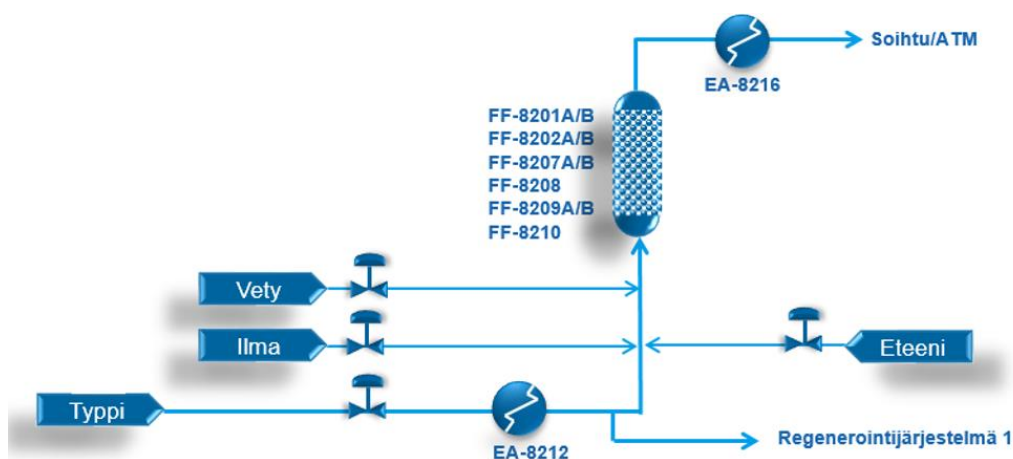


### 6.5.1 Regenerointisysteemit

PE2-laitoksella on kaksi erilaista regenerointisysteemiä. Regenerointisysteemi 1 on tarkoitettu eteenin kuivaimille (FF-8203A/B/D) ja propaanin kuivaimille (FF-8206A/B ja FF-8401A/B). Loput puhdistimet regeneroidaan regenerointisysteemi 2:lla. Regenerointisysteemi 1:ssä regenerointikaasua kierrätetään kuivaimen läpi. Tuoretta sekä kierrätettyä typpeä lämmitetään regeneroinnin tehostamiseksi ennen kuivaimen syöttämistä. Osa kuivaimesta poistuvasta typestä johdetaan epäpuhtauksien kanssa soihtuun ja loput kierretään takaisin kuivaimen tuoreen typen joukossa. Regenerointisysteemi 1:ssä on tärkeää varmistaa, että kierrätettyyn typeen ei ole jäänyt mukana kosteutta, joka johdettaisiin takaisin kuivaimen. Regenerointisysteemi 2:ssa lämmitettyä regenerointikaasua ei kierretä uudelleen puhdistimeen, vaan se johdetaan joko soihtuun tai ilmakehään. Eteenin hapen ja hiilimonoksidin puhdistimiin syötetään typen lisäksi vetyä tai happea. Regenerointisysteemi 1 on käytössä isojen kuivaimien regeneroinneissa typen säästämiseksi. Regenerointikaasun virtaussuunta on aina päinvastainen normaaliin virtaussuuntaan nähden. Normaali virtaussuunta kaasuille on ylhäältä alaspäin ja nesteille alhaalta ylöspäin. Regenerointisysteemi 1 on esitetty kuvassa 8 ja regenerointisysteemi 2 on esitetty kuvassa 9. (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus; Regenerointiohje; PE2 process description.)



KUVA 8. Regenerointisysteemi 1 (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)



KUVA 9. Regenerointisysteemi 2 (PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus.)

### 6.5.2 Molekyyliseulojen regenerointi

Molekyyliseulojen regeneroinnin vaiheina ovat tyypillisesti raaka-aineen ohjaaminen toiseen puhdistimeen tai kulkemaan ohituslinjaa pitkin, paineenlasku, tyypipuhallus, lämmitys, jäähdytys ja joissain tapauksissa esilataus eteenillä. Ensiksi regeneroitava puhdistin eristetään sokeiden avulla prosessista, ja regenerointilinjojen sokealaipat käännetään auki-asentoon. Paineenlasku täytyy suorittaa varovasti, jottei lämpötila laske liian matalaksi. Paineenlaskun jälkeen suoritetaan massan huuhtelu tyypellä. Hiilivetyvapaaksi puhdistin saadaan puhaltamalla kuumalla tyypellä, jonka jälkeen typen lämpötila nostetaan vielä korkeammaksi, ja lämmitystä jatketaan, kunnes kosteuspiitoisuus on pudonnut vaaditulle tasolle. Jäähdytys suoritetaan hitaasti määritettyyn tavoitearvoon. Esilataus eteenillä tehdään tarvittaessa jäähdytyksen jälkeen. Jos esilatausta ei vaadita, puhdistin otetaan käyttöön tai jätetään varalle odottamaan. (Regenerointiohje.)

Esilataus suoritetaan vain 13X molekyyliseulalle, jota käytetään olefiinien puhdistamiseen. Esilatauksella tarkoitetaan eteenin syöttämistä pieni määrä typen seassa, jolloin eteenimolekyylit adsorboituvat molekyyliseulan pinnalle. Eteenin määrää nostetaan tavoitearvoonsa pikkuhiljaa ja seurataan, ettei lämpötila nouse liian nopeasti. Eteenin adsorboituessa vapautuu suuri määrä lämpöä, joka kulkeutuu pois tyypivirran mukana. Tämä läpivirtaus estää liiallisen lämpötilan nousun puhdistimessa, mikä voisi johtaa puhdistusmassana käytettävän molekyyliseulan vahingoittumiseen. Kun esiladattu puhdistin otetaan käyttöön, raaka-aineen mukana tulevat epäpuhtaudet adsorboituvat molekyyli-

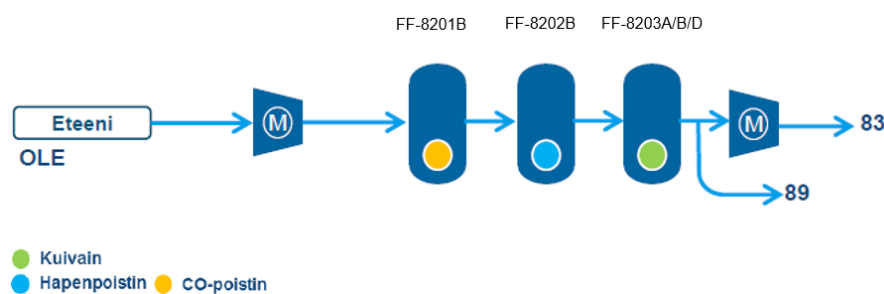
seulalle eteeniä herkemmin ja ne vievät esilatauksessa adsorboituneiden eteenimolekyylien paikat molekyyliseulalla. Olefiinit adsorboituvat 13X molekyyliseulalle, koska molekyylien halkaisijat ovat olefiineilla pienemmät kuin 13X molekyyliseulan huokoskoko (8-10 Å). Esimerkiksi taulukossa 2 esitetty eteenimolekyylin halkaisija on vain 3,9 Å. (Regenerointiohje; UOP 2012.)

### **6.5.3 Puhdistuskatalyyttien regenerointi**

Puhdistuskatalyytin regeneroinnissa puhdistuskatalyytti hapetetaan/pelkistetään kuuman hapen/vedyn avulla. Regeneroinnin vaiheina ovat siis eristys prosessista, paineenlasku, puhallus, hapetus/pelkistys ja jäähdytys. Regeneroitavilla puhdistuskatalyyttiä sisältävillä puhdistimilla (FF-8201B ja FF-8202B) ei ole varalla toisia puhdistimia, joten ajon aikana regeneroinnissa eteeni linjataan kulkemaan ohituslinjaa pitkin. (Regenerointiohje.)

## 7 ETEENIN PUHDISTAMINEN

Eteenin puhdistusprosessiin kuuluvia laitteita ovat hiilimonoksidin poistin (FF-8201B), hapen poistin (FF-8202B) sekä eteenin kuivaimet (FF-8203A/B/D). Lisäksi eteeni tulee puhdistaa mekaanisista epäpuhtauksista suodattimilla (FD-8212A/B). Osa puhdistetusta eteenistä syötetään suoraan, noin 30 bar(g) paineessa, kaasufaasireaktoriin ja osa komprimoidaan eteenikompressorin (GB-8233) 2.vaiheessa noin 70 bar(g) paineeseen. Eteenikuivaimia (FF-8203A/B/D) ajetaan nykyään yksi kerrallaan, jolloin kaksi kuivainta on varalla odottamassa. Kuvasta 10 nähdään eteenin puhdistusprosessi.



KUVA 10. Eteenin puhdistusprosessi (Prosessikuvaus PE2 tuotanto)

### 7.1 Laitteet

#### 7.1.1 CO/O<sub>2</sub> poistimet

Hapen ja hiilimonoksidin poistamiseen eteenistä PE2:lla käytetään E puhdistuskatalyyttiä. FF-8201B hiilimonoksidin poistimessa puhdistuskatalyytti on kuparioksidina, ja FF-8202B hapen poistimessa pelkistetyssä muodossa kuparina. Operointiolosuhteina käytetään yleensä noin 88 °C lämpötilaa ja 33 bar(g) painetta.

#### 7.1.2 Kuivaimet

Eteenin kuivaimilla (FF-8203A/B/D) pyritään pääasiassa poistamaan vettä ja hiilidioksidia. Myös osa karbonyyleista, alkoholeista ja rikkiyhdisteistä adsorboituu. Uusimmassa eteenikuivaimessa FF-8203D käytetään kahdenlaista puhdistusmassaa päällekkäin.

Ylempanä kerroksena on A molekyylliseula poistamassa vettä, ja alempana on B alumiini-izeoliitti poistamassa hiilidioksidia ja muita epäpuhtauksia. Eteenikuivaimissa FF-8203A/B käytetään C molekyylliseulaa ylempänä, ja alempana massana on D alumiinioksidi. C poistaa vettä ja D poistaa hiilidioksidia ja muita epäpuhtauksia. Kuivaimien ope-rintiolosuhteina on noin 33 bar(g) paine ja 30 °C lämpötila.

Eteenissä olevien epäpuhtauksien pitoisuuksia mitataan sekä ennen että jälkeen puhdistusprosessin. Online-analysointorit analysoivat hiilimonoksidin, hiilidioksidin, asetyleeniä, hapen sekä kosteuden määrää (mol-ppm). Kun esimerkiksi hiilidioksidin määrä kuivaimen jälkeen nousee yli sallittujen rajojen, tulee käytössä oleva kuivain vaihtaa johonkin regeneroituun kuivaimen.

Puhdistimet ja niissä olevien puhdistusmassojen määrät on mitoitettu olettaen, että tuleva eteeni sisältää suurimman sallitun määrän kriittisinä pidettyjä epäpuhtauksia. Eteenin kuivausprosessissa FF-8203A/B/D:llä kriittisenä epäpuhtautena kerätyn datan perusteella on nykyään etenkin hiilidioksidi. Kosteutta on tulevassa eteenissä erittäin pieni määrä verrattuna hiilidioksidin määrään. Kuvassa 11 näkyy viiden päivän keskiarvolla esitettyjä hiilidioksidin (vihreällä) ja kosteuden (punaisella) määriä tulevassa eteenissä (mol-ppm).



KUVA 11. Hiilidioksidin ja veden pitoisuuksia (mol-ppm) PE2:lle tulevassa eteenissä aikavälillä 2014-2018.

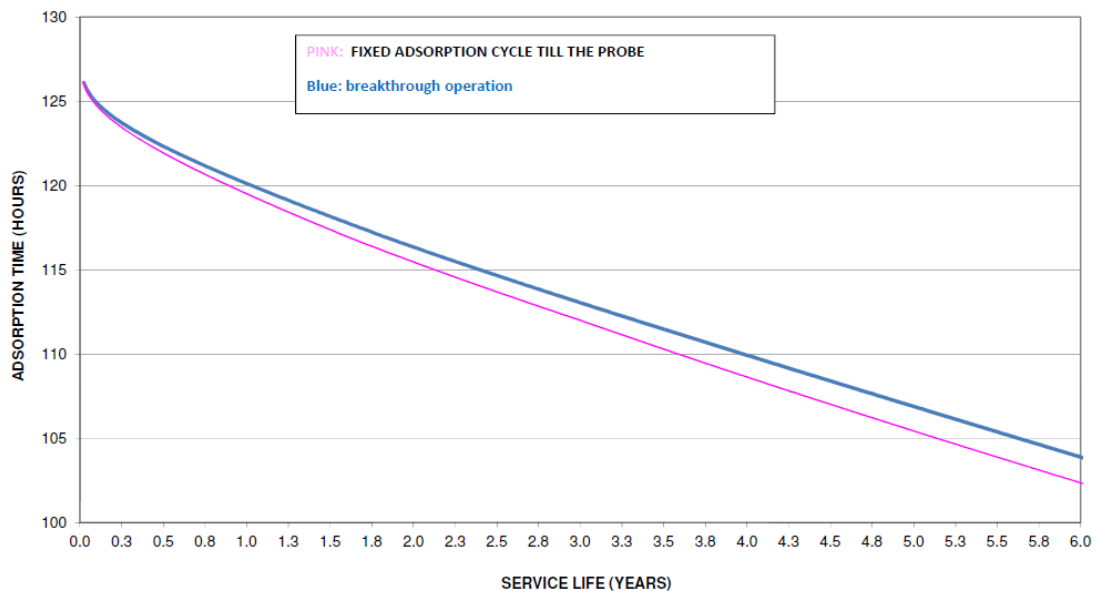
Kuvasta 11 huomataan, että hiilidioksidin määrä on etenkin ennen vuotta 2017 ollut moninkertainen kosteuden määrään verrattuna. Molempien näiden epäpuhtauksien määrät

ovat kuitenkin pudonneet vuonna 2017 oletettavasti eteenilaitokselle tehtyjen uusien investointien takia.

## 7.2 Eteenikuivaimien käyttöajan tarkastelu

### 7.2.1 FF-8203D kuivaimen teoreettisen kapasiteetin tarkastelu

Kuivaimen FF-8203D puhdistusmassojen yhteinen adsorptiokapasiteetti laskettiin puhdistusmassojen toimittajalta saatujen simulaatiotulosten perusteella. Simulaatiotuloksissa esitetyt arvot kuvaavat tilannetta, jolloin puhdistusmassa on käyttöikänsä päässä. Uuden puhdistusmassan kapasiteetti on huomattavasti suurempi kuin käyttöikänsä päässä olevan puhdistusmassan, sillä jokainen regenerointikerta kuluttaa massaa ja jättää sinne tietyn määrän epäpuhtauksia. Kuvassa 12 on esimerkki adsorptioajan lyhenemisestä vuosien kuluessa. Siinä esiintyvät arvot eivät kuitenkaan vastaa minkään PE2:lla käytettävän kuivaimen todellisia arvoja. Taulukossa 3 esitetään simulaatiotuloksista otetut arvot, joiden perusteella adsorptiokapasiteetit on laskettu FF-8203D:lle.



KUVA 12. Adsorptioajan (h) lyheneminen käyttövuosien aikana

TAULUKKO 3. Adsorptiokapasiteetin laskemiseen vaaditut tiedot

Massavirta (t/h)	50
CO <sub>2</sub> (ppm-wt)	3,2
H <sub>2</sub> O (ppm-wt)	1,3
Ajoaika (vrk.)	20

Simulaatio on tehty maksimaalisella massavirtauksella sekä epäpuhtauksien määrällä. Toimittajan simulaation mukaan ajoaika annettujen arvojen kanssa on 20 vuorokautta, kun massan elinikä on lopussaan. Puhdistimen ajoaikaan vaikuttavat puhdistusmassan regenerointien määrät, massavirta sekä epäpuhtauksien pitoisuudet raaka-aineessa. Kuivaimen FF-8203D adsorptiokapasiteetit hiilidioksidille ja vedelle laskettiin kaavalla 1. Adsorptiokapasiteettien laskuissa  $m$  on epäpuhtauden massa,  $q_m$  on epäpuhtauden keskimääräinen massavirta (epäpuhtauden osuus virtauksesta kertaa eteenin massavirta) ja  $t$  on aika.

$$m = q_m \cdot t \quad (1)$$

Adsorptiokapasiteetti hiilidioksidille:

$$m(\text{CO}_2) = 50000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{3,2}{1000000} \cdot 480\text{h}$$

$$m(\text{CO}_2) = 76,8\text{kg}$$

Ja adsorptiokapasiteetti vedelle:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 50000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1,3}{1000000} \cdot 480\text{h}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 31,2\text{kg}$$

FF-8203D kykenee poistamaan massan toimittajan mukaan vähintään 76,8 kg hiilidioksidia ja 31,2 kg vettä, ennen kun kuivain täytyy regeneroida. Jos puhdistusmassa halutaan siis hyödyntää mahdollisimman tehokkaasti, regenerointia ei kannata suorittaa ennen, kuin epäpuhtauksia on poistettu kapasiteettien sallimat määrät. Kuitenkin jos puhdistusprosessin jälkeen analysaattorit näyttävät epäpuhtauksien määrien nousua, regenerointi

kannattaa suorittaa. Muutkin epäpuhtaudet kuin hiilidioksidi ja vesi (esimerkiksi alkoholit) vievät adsorptiokapasiteettia adsorboitumalla puhdistusmassan pinnalle.

Kuivaimissa FF-8203A/B käytetään erilaisia massoja kuin uusimmassa kuivaimessa FF-8203D. Vanhempien kuivaimien simulointituloksia ei ollut saatavilla opinnäytetyötä varten, mutta voidaan päätellä, että kapasiteetit hiilidioksidille ovat hieman pienemmät kuin isommissa uudessa kuivaimessa. Veden adsorptiokapasiteetti taas saattaa olla jopa samaa luokkaa FF-8203D:n kanssa, koska C puhdistusmassa kykenee adsorboimaan vettä suhteessa enemmän kuin A puhdistusmassa.

## 7.2.2 FF-8203D kuivaimen käytännön kapasiteetin tarkastelu

Opinnäytetyössä tutkittiin kuivaimien regenerointivälejä vuodesta 2014 vuoden 2018 alkuun saakka, ja sitä, kuinka paljon epäpuhtauksia raaka-aineesta on regenerointivälin aikana poistettu. Poistettujen epäpuhtauksien määrän oletettiin olevan analysaattoreiden (ennen ja jälkeen puhdistusprosessin) antamien pitoisuuksien erotus. Tarkoitus oli päätellä, onko regeneroinnit tehty liian aikaisin suhteessa teoreettiseen adsorptiokapasiteettiin. Tarkkojen mittaustulosten saamiseksi käytettiin Microsoft Excel 2016 IP21 lisäosaa. Kuvassa 13 näkyy, kuinka IP21 lisäosaa käytettiin mittaustulosten saamiseen.

Start time	6.12.2014 12:00	Sample interval	12	Get Data!						Tips: Copy this sheet to have more data. Fine tune. Skip fetching data.	
End time	11.1.2015 0:00	unit	h								
Whole days	FALSE	Max rows	6000								
Avg data	9,97	8,56	251,10	0,01	0,78	0,01	0,25	0,00	1,19		
Tag name	FIC8907.me	FIC8307.me	FIC83-125.me	AI8202Y.av	AI8201Y.av	AI8202R.av	AI8201R.av	FIC83-158.me	FI8013.av		
Method	Avg	Avg	Avg	Avg	Avg	Avg	Avg	Avg	Avg		
Stepped	FALSE	FALSE	FALSE	FALSE	FALSE	FALSE	FALSE	FALSE	FALSE		
Tag description	DC8901 KOK.ETEENI	DC8301 KOKON.ETEENI	DC8302 KOKON.ETEENI	C2 KUIV.JÄLK CO2	C101ETEENI CO2	C2 KUIV.JÄLK H2O	C101 ETEENI H2O	DC8303 KOKON.ETEENI	ETEENI PP:LLE		
Tag unit	t/h	t/h	KG/H	mol-ppm	mol-ppm	mol-ppm	mol-ppm	t/h	t/h		
Timestamp											
2014.12.06 12:00:00	16,0	12,20	300,04	0,0	0,4	0,0	0,2	0,000	1,23		
2014.12.07 00:00:00	9,7	7,50	184,77	0,0	0,5	0,0	0,2	0,000	1,05		
2014.12.07 12:00:00	0,1	0,13	50,03	0,0	0,0	0,0	0,2	0,000	0,00		
2014.12.08 00:00:00	0,1	0,12	45,80	0,0	0,0	0,0	0,2	0,000	0,11		

KUVA 13. Mittaustulosten hankinta (Microsoft Excel 2016 IP21)

Saaduista tiedoista voitiin laskea keskimääräinen eteenin massavirta. Tiedoista nähtiin myös epäpuhtauksien pitoisuudet ennen ja jälkeen kuivausprosessin. Kuivaimen läpi menneen virtauksen ainemäärä tuli laskea, jotta voitiin määrittää kuivaimen jääneiden epäpuhtauksien (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) massat. Ainemäärä laskettiin kaavalla 2. Esimerkkilaskuna on eteenikuivaimen FF-8203D, 35,5 vuorokautta (6.12.2014-11.1.2015) kestänyt ajo.



$$n = \frac{m}{M} \quad (2)$$

$$n = \frac{(19,98 \dots \cdot 1000000) \frac{g}{h}}{(1 - 8 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-7}) \cdot 28,05 \frac{g}{mol} + (8 \cdot 10^{-7} \cdot 44,01 \frac{g}{mol}) + (2 \cdot 10^{-7} \cdot 18,01 \frac{g}{mol})}$$

$$n \approx 712 \frac{kmol}{h}$$

Kuivaimen läpi mennyt keskimääräinen ainemäärä oli noin 712 kmol/h. Epäpuhtauksien määrää laskettaessa oletettiin siis, että analysaattorilukemien välinen erotus on kokonaisuudessaan kuivaimeen jäänyt epäpuhtauksien määrä. Kaavalla 3 laskettiin tunnin aikana kuivaimeen jääneen epäpuhtauden massa.

$$m = n \cdot M \quad (3)$$

Hiilidioksidia jäänyt kuivaimeen tunnin aikana:

$$m(CO_2) = 712210,4 \frac{mol}{h} \cdot 8 \cdot 10^{-7} \cdot 44,01 \frac{g}{mol}$$

$$m(CO_2) = 24,3 \frac{g}{h}$$

Ja vettä jäänyt kuivaimeen tunnin aikana:

$$m(H_2O) = 712210,4 \frac{mol}{h} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \cdot 18,01 \frac{g}{mol}$$

$$m(H_2O) = 3,05 \frac{g}{h}$$

Ajoaika oli esimerkkilaskujen tapauksessa siis 35,5 vuorokautta, joten kokonaismassat tuli laskea vielä erikseen käyttäen kaavaa 1.

Puhdistimeen jäänyt hiilidioksidin massa ajojakson aikana on:

$$m(CO_2) = 24,3 \frac{g}{h} \cdot (35,5 \cdot 24)h$$

$$m(\text{CO}_2) = 20704\text{g} = 20,7\text{kg}$$

Puhdistimeen jäänyt veden massa ajojakson aikana on:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 3,05 \frac{\text{g}}{\text{h}} \cdot (35,5 \cdot 24)\text{h}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2599\text{g} = 2,6\text{kg}$$

Kaikki heinäkuun 2014 ja heinäkuun 2017 välillä olleiden eteenkuivaimen FF-8203D ajojen tulokset on esitetty taulukossa 4. KA1 tarkoittaa keskiarvoa kaikista taulukossa 4 olevista tuloksista. KA2 keskiarvossa on jätetty huomiotta heinäkuussa 2014 ollut ajojakso. Kuivaimen puhdistusmassat on vaihdettu syyskuussa 2016. Taulukossa 5 esitetään ennen puhdistusmassojen vaihtoa saatujen ajojaksojen tulokset, ja taulukossa 6 esitetään puhdistusmassojen vaihdon jälkeisten ajojaksojen tulokset.

TAULUKKO 4. Eteenkuivaimen FF-8203D jääneiden epäpuhtauksien määrät

Ajojakso käynnissä	Ajojakson kesto	m(CO <sub>2</sub> )	m(H <sub>2</sub> O)
pvm.	vrk.	kg	kg
7/14	99	2273,6	7,68
10/14	39,5	20,0	3,86
1/15	35,5	20,7	2,60
7/15	55	85,0	5,20
11/15	43	53,7	3,09
3/16	57,5	43,5	3,37
7/16	67,5	62,8	3,91
12/16	86,5	116,3	6,30
3/17	83	130,6	1,91
7/17	68	102,3	0,00
<b>KA(1)</b>	<b>63,5</b>	<b>291</b>	<b>3,79</b>
<b>KA(2)</b>	<b>59,5</b>	<b>70,5</b>	<b>3,4</b>

TAULUKKO 5. Eteenikuivaimen FF-8203D jääneiden epäpuhtauksien määrät ennen puhdistusmassojen vaihtoa

Ajojakso käynnissä	Ajojakson kesto	m(CO <sub>2</sub> )	m(H <sub>2</sub> O)
pvm.	vrk.	kg	kg
10/14	39,5	20,0	3,86
1/15	35,5	20,7	2,60
7/15	55	85,0	5,20
11/15	43	53,7	3,09
3/16	57,5	43,5	3,37
7/16	67,5	62,8	3,91
<b>KA</b>	<b>49,7</b>	<b>48</b>	<b>3,67</b>

TAULUKKO 6. Eteenikuivaimen FF-8203D jääneiden epäpuhtauksien määrät puhdistusmassan vaihdon jälkeen

Ajojakso käynnissä	Ajojakson kesto	m(CO <sub>2</sub> )	m(H <sub>2</sub> O)
pvm.	vrk.	kg	kg
12/16	86,5	116,3	6,30
3/17	83	130,6	1,91
7/17	68	102,3	0,00
<b>KA</b>	<b>79,2</b>	<b>116</b>	<b>2,74</b>

Taulukosta 4 nähdään, että heinäkuussa 2014 käynnissä olleessa ajossa hiilidioksidia on mittauksen mukaan jäänyt kuivaimen yli 2200 kg, mitä ei voida pitää kovinkaan uskottavana tuloksena ottaen huomioon puhdistusmassan teoreettisen kapasiteetin. Myöskin 7/17 olleessa ajossa tulevan veden määrä on ollut niin pieni, että eroa ennen ja jälkeen puhdistuksen olevissa analyyseissä ei käytännössä ollut. Taulukoiden 5 ja 6 perusteella voidaan todeta, että ajot puhdistusmassan vaihdon jälkeen ovat olleet huomattavasti pidempiä kuin ennen massan vaihtoa olleet ajot. Kuivaimet ovat adsorboineet ajojaksojensa aikana myös huomattavasti suurempia määriä epäpuhtauksia puhdistusmassan vaihdon jälkeisissä ajoissa.

### 7.2.3 FF-8203A/B kuivaimien käytännön kapasiteetin tarkastelu

FF-8203A/B kuivaimia ajettiin vielä vuonna 2016 rinnakkain, jonka jälkeen siirryttiin ajamaan kumpaakin erikseen. Näille kuivaimille laskettiin myös kuivaimiin jääneiden epäpuhtauksien määrät. Taulukossa 7 esitetään saadut tulokset, kun kuivaimia on ajettu

rinnakkain. Erikseen kuivaimia on ajettu vasta muutaman kerran, joten kunnolliseen vertailuun vaadittavaa dataa ei ollut riittävästi tarjolla.

TAULUKKO 7. Eteenikuivaimiin FF-8203A/B jääneiden epäpuhtauksien määrät

Ajojakso käynnissä	Ajojakson kesto	m(CO <sub>2</sub> )	m(H <sub>2</sub> O)
pvm.	vrk.	kg	kg
4/14	60	98,2	4,59
11/14	32	16,8	4,06
1/15	119	219,7	9,97
12/15	80,5	73,8	5,42
5/16	60,5	98,2	4,59
<b>KA</b>	<b>70,4</b>	<b>101</b>	<b>5,72</b>

Rinnakkain ajetuissa kuivaimissa oletettiin, että virtaus sekä epäpuhtaudet jakaantuvat tasaisesti molempiin kuivaimiin. Tosiasiassa näin ei kuitenkaan ole, vaan virtaus on suurempi siinä kuivaimessa, josta se pääsee helpommin läpi (pienempi painehäviö). Molempien kuivaimien puhdistusmassat vaihdettiin vuonna 2017, joten taulukossa 7 olevat tulokset on saavutettu elinikänsä loppupuolella olevilla massoilla. Taulukoista 4,5,6 ja 7 huomataan, että adsorboituneen hiilidioksidin määrä on huomattavasti suurempi verrattuna veden määrään. Tulosten perusteella voidaan todeta, että suurempi adsorptiokapasiteetti hiilidioksidille on siis tärkeämpi kuin adsorptiokapasiteetti vedelle.

Hiilimonoksidin ja hapen poistimille (FF-8201B ja FF-8202B) ei tehty tutkimuksia kapasiteettien osalta. Myöhemmissä kappaleissa kuitenkin käsitellään näiden puhdistimien käytön optimointia.

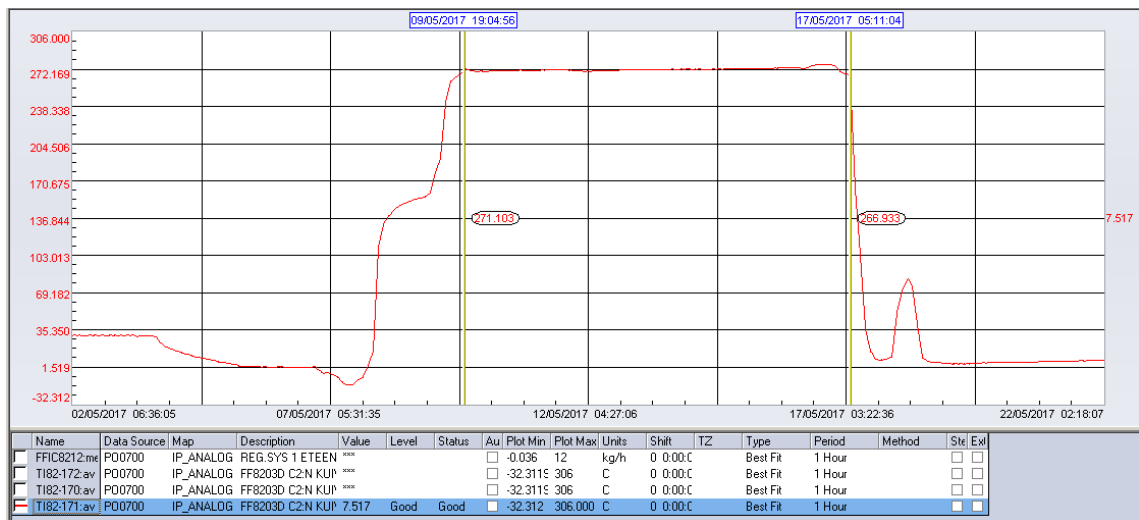
## 7.3 Regenerointi

### 7.3.1 Eteenikuivaimien regenerointi

Eteenikuivaimet regeneroidaan käyttämällä regenerointisysteemiä 1. Regenerointiin puhdistimet otetaan joko tietyn ajoajan perusteella, epäpuhtauksien pitoisuuksien noustessa puhdistusprosessin jälkeen olevien analysaattoreiden mittaustuloksissa tai jos prosessin

käyttäytymisen takia epäillään epäpuhtauksien aiheuttamia ongelmia. PE2:lla ei kuitenkaan ole täysin selvää linjaa, minkä perusteella puhdistin otetaan regenerointiin.

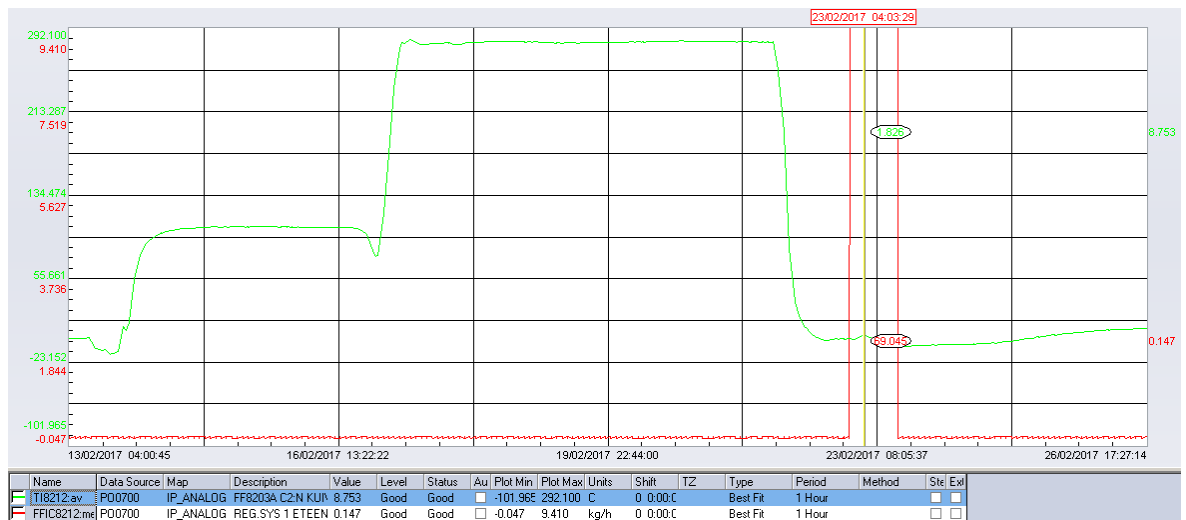
Regeneroinnin pisimpänä vaiheena on lämmitys. Lämmitys suoritetaan kuuman typen avulla, ja tavoitelämpötila kuivaimen jokaisessa mittauspisteessä on noin 270 °C. Koska eteenikuivaimet ovat tilavuudeltaan kaikista regeneroitavista puhdistimista suurimmat, niiden lämmitys vaatii eniten aikaa. Kuitenkin pyrkimys on mahdollisimman lyhyeen lämmitysaikaan, sillä lämmityksen pidentyessä, kustannukset nousevat huomattavasti. Ohjaamo-operaattorit seuraavat kuivaimesta ulostulevan typen kosteuspitoisuutta ja pitoisuuden ollessa <10 mol-ppm lämmitys tulisi viimeistään lopettaa. Opinnäytetyössä tarkastellaan, onko järkevää odottaa kosteuspitoisuuden laskemista tavoitearvoon, vai olisi siko lämmitys järkevää lopettaa aikaisemmin, jos arvoa ei saavuteta tietyn ajan kuluessa. Kuvassa 14 esitetään regeneroinnissa olevan eteenikuivaimen FF-8203D lämpötilan (°C) kehitys punaisella trendiviivalla.



KUVA 14. Eteenikuivaimen regenerointi

Kuvasta 14 nähdään, kuinka lämpötila muuttuu regeneroinnin eri vaiheissa. Kuvasta huomataan myös lämmityksen kestäneen yli seitsemän vuorokautta. Kaikkien eteenikuivaimien regenerointiprosessi on pääasiassa samanlainen, mutta kustannuksien ja regeneroinnin kestojen tulisi olla hieman suurempia isommassa kuivaimessa. Eteenikuivaimien regeneroinneissa lämmitysajat ovat vaihdelleet kaikilla kuivaimilla melko paljon noin 3-16 vuorokauden välillä. Opinnäytetyön myöhemmässä osiossa on esitetty regenerointiin liittyvät kustannukset eri kokoisille eteenikuivaimille.

Tällä hetkellä kaikki PE2:n eteenikuivaimet esiladataan ennen käyttöönottoa, riippumatta mitä puhdistusmassaa kuivaimessa käytetään. Kuvasta 15 nähdään lämpötilan (°C) lisäksi esilatauksessa käytettävän eteenin massavirta (kg/h) FF-8203A:n regeneroinnissa. Lämpötilan kehitys näkyy vihreällä trendiviivalla ja massavirta punaisella trendiviivalla.



KUVA 15. Eteenikuivaimen FF-8203A esilataus

### 7.3.2 CO/O<sub>2</sub> poistimien regenerointi

FF-8201B ja FF-8202B regeneroidaan tällä hetkellä vain puhdistusmassojen vaihdon yhteydessä. Massojen toimittajan tekemien simulaatioiden perusteella FF-8201B:n regenerointiväli tulisi olla maksimaalisilla epäpuhtauksien pitoisuuksilla 42 kuukautta. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että puhdistin tarvitsee regeneroida ainoastaan massojen vaihdon yhteydessä. FF-8202B puhdistimelle toimittajan tekemät simulaatiot antavat kuitenkin vain 3,5 kuukauden regenerointivälin. Tosiasiallinen regenerointiväli voi kuitenkin olla huomattavasti pidempi, jos epäpuhtauksien määrä raaka-aineessa on pienempi kuin simulaatioissa on käytetty. FF-8201B:n ja FF-8202B:n regeneroinneissa käytössä on regenerointisysteemi 2.

### 7.4 Eteenin puhdistusprosessin optimointi

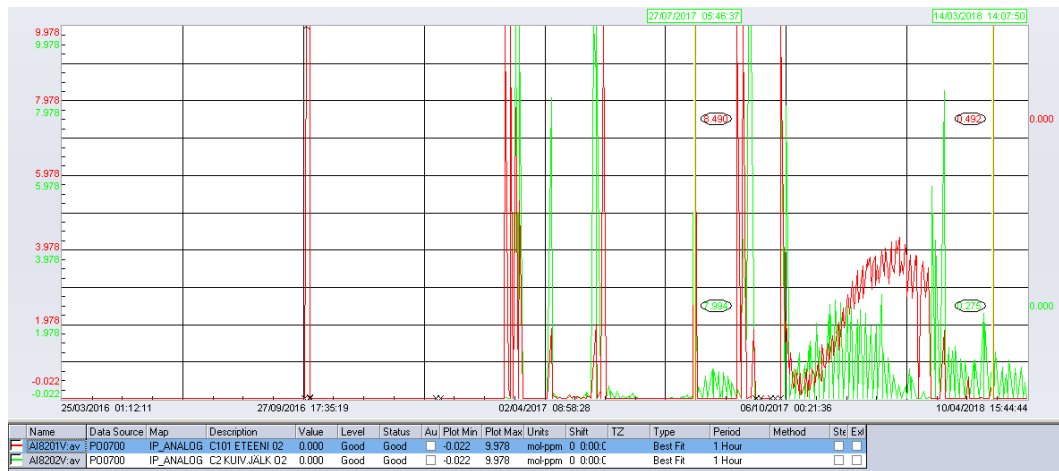
Eteenin puhdistusprosessin tärkeimmät optimointikohteet liittyvät esilataukseen, regeneroinnin lämmityksen kestoon sekä puhdistimien ajoaikoihin. Eteenikuivaimissa FF-

8203A/B käytetty C puhdistusmassa vaatii esilatauksen, jotta lämpötila ei nouse kuivaimessa liian suureksi. Uusimmassa eteenikuivaimessa FF-8203D käytetään kuitenkin puhdistusmassoja A sekä B. Nämä puhdistusmassat eivät vaadi esilatausta, koska ne eivät adsorboi eteeniä (lämpötila ei nouse eteenin vaikutuksesta). FF-8203D:n regenerointiohjeessa esilataus on kuitenkin jostain syystä mainittu regenerointiin kuuluvaksi. Esilatauksen poistaminen tästä kuivaimesta säästää regenerointiin kuluvaa aikaa, kuluja sekä turhaa soihdutusta.

Eteenikuivaimien ajoajat vaihtelevat taulukoista 4 ja 5 nähtyjen tulosten mukaisesti melko paljon. Varsinkin kuivaimen adsorboituneiden epäpuhtauksien määrät ovat välillä jääneet huomattavasti pienemmiksi, kuin mitä massan teoreettisesti tulisi pystyä adsorboimaan. Kuivain voidaan ottaa regenerointiin toimittajan suositusten mukaan melko tiheästi, jolloin raaka-aine pysyy tasalaatuisena. Tällöin kuitenkin regenerointien määrät lisääntyvät ja puhdistusmassan adsorptiokapasiteetti laskee useiden regenerointien takia nopeammin. Jokainen isojen eteenikuivaimien regenerointi myös maksaa melko paljon. Toinen vaihtoehto regeneroinnin aloittamiselle on odottaa epäpuhtauksien (etenkin hiili-dioksidi) pitoisuuksien nousua puhdistusprosessin jälkeisissä analyyseissä. Tällöin voidaan päätellä puhdistusmassan olevan kylläinen. Varsinkin uudella massalla ajoaika on huomattavasti pidempi, kuin toimittajan antamissa simulaatioissa ajoajaksi on merkitty. Tämä myöskin pidentää puhdistusmassan elinikää sekä regenerointien vuosikustannuksia, koska regenerointien määrät vähenevät. Haasteena pidemmissä ajoajoissa on kuitenkin epäpuhtauksien pitoisuuksien nouseminen hetkellisesti, ennen kuin kuivain ehditään vaihtaa toiseen. Parhaassa tapauksessa kuivain otettaisiin regenerointiin hieman ennen kuin massa on kylläinen. Tällöin massan elinikä pitenisi, raaka-aineen laatu pysyisi melko tasaisena sekä regenerointikustannukset pienenisivät. Massan kylläisyyden arviointiin tulisi tehdä analysointireihin perustuva online-laskuri, jonka avulla voitaisi arvioida massaan adsorboituneiden epäpuhtauksien määrää. Tällainen seuranta auttaisi ennakoimaan kuivaimen regeneroinnin tarvetta.

Etenkin FF-8202B:n regenerointitarpeeseen tulisi kiinnittää huomiota. Tarkastellulla aikavälillä vuodesta 2014 vuoden 2018 alkuun, kyseistä puhdistinta ei ole regeneroitu kuin massanvaihdon yhteydessä vuonna 2016, vaikka toimittajan arvioima regenerointiväli on ainoastaan 3,5 kuukautta. Vaikka puhdistusmassan regenerointiväli onkin jonkun verran pidempi kuin toimittajan antama arvio, ei puhdistin kuitenkaan toimi halutulla tavalla

useita vuosia. Kuva 16 esittää eteenistä maaliskuun 2016 ja huhtikuun 2018 välillä analysoituja hapen pitoisuuksia (mol-ppm) ennen (punainen) ja jälkeen (vihreä) puhdistusprosessin.



KUVA 16. Hapen pitoisuudet eteenissä ennen ja jälkeen puhdistusprosessin

FF-8202B:n puhdistusmassat on vaihdettu vuonna 2016, jolloin eteenistä ei ole analysoitu kovinkaan suuria pitoisuuksia happea. Kuten kuvasta 16 nähdään, puhdistin ei enää vuodenkaan päästä toimi halutulla tavalla, vaan kaikki tuleva epäpuhtaus menee myös puhdistusprosessista läpi. FF-8202B tulisi ottaa regenerointiin viimeistään siinä vaiheessa, kun hapen pitoisuus alkaa puhdistimien jälkeisessä analyysissä nousta. Vaikka toista puhdistinta ei ole varalla, eteenin ajaminen kylläisen puhdistimen läpi on turhaa, joten ohituslinjaa voitaisiin käyttää regeneroinnin ajan. Eteenin puhtaus on prosessille erityisen tärkeää, joten siitä tulisi poistaa kaikki ongelmia aiheuttavat epäpuhtaudet mahdollisuuksien mukaan.

Regeneroinnin lämmitysajan optimointi on kustannusmielessä tärkeää varsinkin isoille kuivaimille. Eteenikuivaimen lämmitys lopetetaan tällä hetkellä, kun kuivaimesta ulostulevan typhen kosteuspitoisuus on <10 mol-ppm. Kuva 17 esittää vihreällä ulostulevan typhen kosteuspitoisuuden (mol-ppm) lämmityksen aikana. Punainen trendiviiva esittää kuivaimen lämpötilaa (°C).





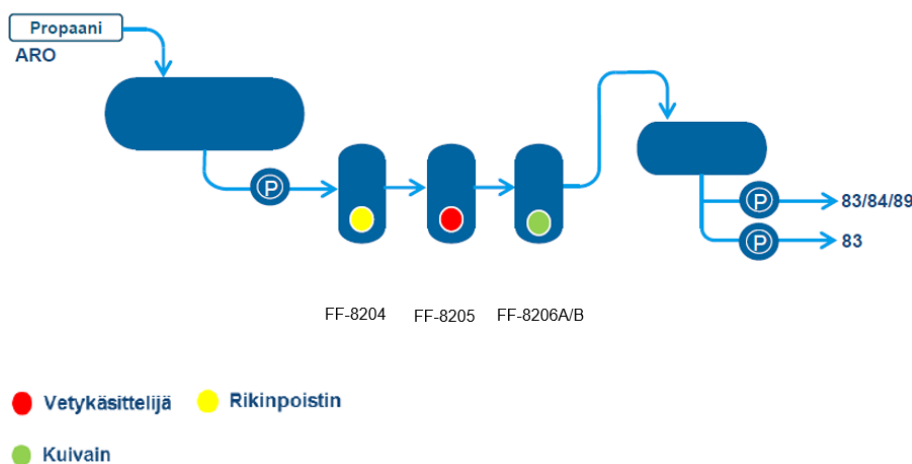
KUVA 17. Puhdistimesta FF-8203D ulostulevan typen kosteuspitoisuus elokuussa 2017

Kuvasta 17 nähdään, että alussa kosteuspitoisuus laskee erittäin nopeasti. Noin vuorokauden lämmityksen jälkeen puhdistimesta ulostulevan typen kosteuspitoisuus alkaa tasoittumaan, ja laskee sen jälkeen enää erittäin hitaasti. Lämmitystä kestää noin kahdeksan vuorokautta, jonka aikana kosteuspitoisuus työssä ei juurikaan laske. Jokainen tunti lämmitystä maksaa ja lisää soihdutusta. Etenkin eteenkuivaimien lämmityksessä tulisi seurata kosteuspitoisuuksien kehittymistä. Jos huomattavaa muutosta ei yhden tai kahden vuorokauden aikana tapahdu, lämmitys tulisi lopettaa. Tämä siksi, että myöhemmin opinäytetyössä esitettyjen kustannuslaskelmien mukaan usean vuorokauden ylimääräinen lämmitys jokaisen regeneroinnin yhteydessä maksaa vuositasolla enemmän kuin yhden ylimääräisen regeneroinnin tekeminen vuodessa. Lämmityksen aikana tulisi myös varmistaa, että puhdistimeen menevässä työssä ei ole kosteutta. Mahdollista on myös kosteuden varastoituminen johonkin (esimerkiksi lämmönsiirtimeen EA-8213), jolloin analysaattori näyttää virheellisiä tuloksia ulostulevasta työstä.

## 8 PROPAAANIN PUHDISTAMINEN

### 8.1 Laitteet

Propaanin puhdistusprosessissa olevia laitteita ovat karbonyylisulfidin ja rikinpoistin FF-8204, vetykäsittelijä FF-8205 sekä kuivaimet FF-8206A/B. FF-8204 puhdistimessa käytetään kahta erilaista puhdistusmassaa päällekkäin. Alempana käytetään F massaa, jossa kuparioksidi toimii aktiivisena aineena. Ylempänä massana käytetään D alumiiniinioksidia. Tavoitteena FF-8204 puhdistimella on poistaa karbonyylisulfidia sekä rikkiyhdisteitä, jotka voivat aiheuttaa palladiumin deaktivoitumisen. Vetykäsittelijässä FF-8205 käytetään palladium-katalyyttiä (G). Propaanin kuivaimissa FF-8206A/B massana käytetään C molekyyliuseulaa, joka poistaa propaanista useita erilaisia epäpuhtauksia, mutta jonka tärkeimpänä tehtävänä on veden poistaminen. Propaanin puhdistimien rakenne on pääosin kuvan 7 mukainen ja virtaussuunta on alhaalta ylöspäin. Kuvasta 18 nähdään propaanin puhdistusprosessi.



KUVA 18. Propaanin puhdistusprosessi (Prosessikuvaus PE2 tuotanto)

Aromaattituotannosta tulevaa propaania analysoidaan ennen varastosäiliötä FA-8101. Tulevasta propaanista analysoidaan kuvan 19 mukaisia aineita. Samoja aineita analysoidaan myös puhdistusprosessin jälkeisestä propaanista.

Propani jalostamolta	
Eteeni	0 mol-ppm
Etaani	0.404 mol-%
Propeeni	0 mol-ppm
Propani	100 mol-%
Vety	0.00 mol-%
Isobutaani	0.1 mol-%
N-butaani	0.00 mol-%
Hilimonoksidi	0 mol-ppm
Hilidioksidi	0 mol-ppm
Kosteus	4 p-ppm

KUVA 19. Aromaattituotannosta tulevan propanin analyysi

Ennen puhdistusprosessia olevan propanin tarkkaa epäpuhtauksien määrää on kuitenkin vaikea arvioida, sillä varastosäiliöön FA-8101 tulee toisinaan myös kierrätettyä propania. Myöskin säiliöautolla eri toimittajalta tuotu propani aiheuttaa haasteita laadunvarmistamisessa, koska säiliöauton tyhjennyslinjassa FA-8101:n ei ole analysaattoria. Näiden haasteiden takia esimerkiksi propanin kuivaimille ei opinnäytetyössä ollut järkevää määrittää analysaattoreiden mittauksiin perustuvia kuivaimiin adsorboituneiden epäpuhtauksien määriä.

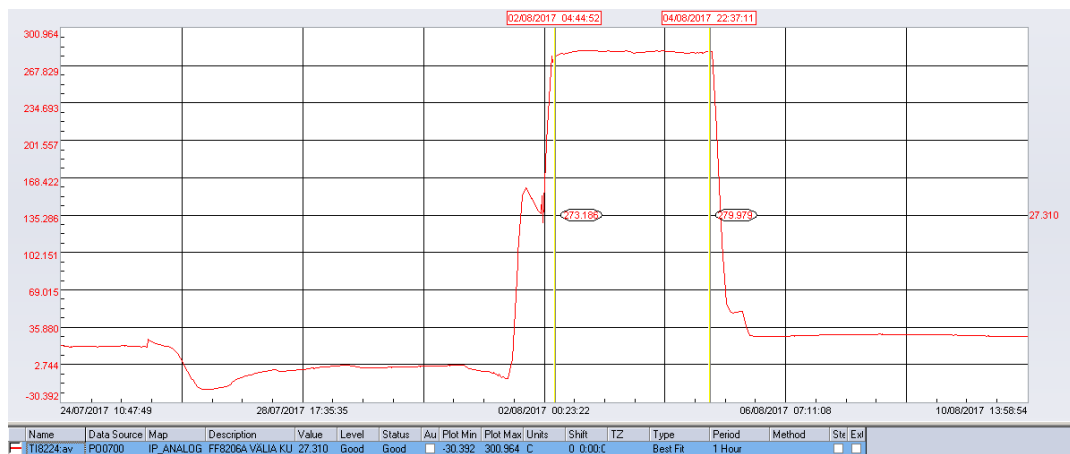
Propanin puhdistusprosessissa olevien laitteiden paine on noin 30 bar(g). FF-8204 puhdistimelle ei ole määritetty tarkkaa operointilämpötilaa, mutta vetykäsittelijään FF-8205 menevä propani lämmitetään lämmönvaihtimessa EA-8203 noin 60 °C lämpötilaan. Vetykäsittelijän jälkeen EA-8204 jäädyttää propanin ennen kuivaimia. Kuivaimiin FF-8206A/B menevän propanin lämpötilan tulisi olla noin 30 °C, mutta esimerkiksi talvella lämpötila voi olla huomattavasti matalampi.

## 8.2 Regenerointi

Propanin puhdistusprosessin laitteista ainoastaan kuivaimet FF-8206A/B voidaan regeneroida. Karbonyylisulfidin ja rikinpoistimessa käytettävää puhdistusmassaa F ei voida regeneroida, eikä myöskään vetykäsittelijän massaa G. Karbonyylisulfidin ja rikinpoisti-

messa käytetään myös regeneroitavaa D puhdistusmassaa, mutta regenerointimahdollisuuksien puuttuessa, D massaakaan ei regeneroida. Puhdistusmassojen toimittajan simulaatioista olisi kuitenkin hyvä tarkistaa, onko D massan arvioitu regenerointiväli yhtä pitkä F massan vaihtovälin kanssa.

Kuivaimet FF-8206A/B regeneroidaan regenerointisysteemillä 1. Kuvassa 20 on esitetty punaisella elokuussa 2017 tehdyn FF-8206A kuivaimen regeneroinnin lämpötilan (°C) muutokset yhdestä mittapisteestä.



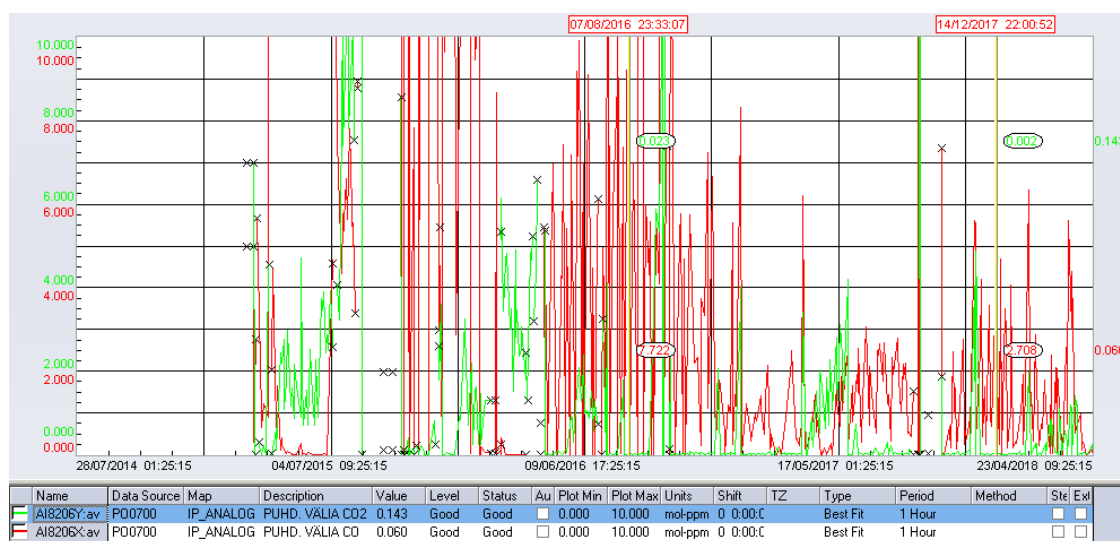
KUVA 20. FF-8206A propaanikuivaimen lämpötilan muutokset regeneroinnissa

Kuvasta 20 nähdään, että lämmityksessä lämpötila on ollut noin 280 °C. Regenerointi ei ole myöskään vienyt kovinkaan kauaa, eli lämmitystä on tehty vain tarvittava aika. Propaanikuivaimien regeneroinneissa lämmitys kestää noin 2-4 vuorokautta riippuen epäpuhtauksien määrästä kuivaimessa. Propaanikuivaimien regenerointiajoissa ei siis ole samanlaisia vaihteluita kuin eteenikuivaimissa. Tämä johtuu todennäköisimmin propaanikuivaimien pienemmästä koosta, jolloin epäpuhtaudet poistuvat nopeammin suuren typpivirran mukana.

### 8.3 Propanin puhdistusprosessin optimointi

Puhdistusprosessiin tulevan propanin laatu on muuttunut huomattavasti vuosien aikana, esimerkiksi kuivaimet FF-8206A/B on suunniteltu poistamaan kosteutta tulevasta propanista, jossa veden pitoisuus on maksimissaan 500 mol-ppm. Tällä hetkellä aromaatti-tuotannosta tulevan propanin sallittu maksimimäärä vedelle on 50 wt-ppm, mutta suurimmaksi osaksi pitoisuudet ovat huomattavasti sitäkin alhaisemmat. Tämä tarkoittaa sitä,

että puhdistusmassan ei tarvitse nykyään poistaa niin paljon kosteutta kuin ennen, ja tulisin selvittää, olisiko jokin toinen massa tämän hetkiseen tilanteeseen sopivampi. Aromaattituotannosta tulevassa propaanissa on analysaattoreiden mukaan esimerkiksi katalyytille haitallista hiilidioksidia sekä hiilimonoksidia, jotka jollain toisella puhdistusmassalla tai puhdistusmassojen yhdistelmällä voitaisiin mahdollisesti poistaa yhdessä kosteuden kanssa tehokkaammin, sillä tällä hetkellä puhdistusprosessin jälkeen niiden pitoisuudet ovat melko suuria. Kuvassa 21 näkyy propaanista puhdistusprosessin jälkeen analysoidujen hiilidioksidin (vihreällä) sekä hiilimonoksidin (punaisella) pitoisuudet (mol-ppm) heinäkuusta 2014 huhtikuuhun 2018.



KUVA 21. Hiilidioksidin ja hiilimonoksidin pitoisuudet puhdistusprosessin jälkeen

Propanin puhdistusprosessille olisi hyödyllistä myös analysaattorin hankkiminen säiliöauton tyhjennyslinjaan. Tällä hetkellä säiliöautosta tulevan propanin epäpuhtauksien pitoisuuksia on mahdoton arvioida. Spesifikaatiot ostetusta propaanista tiedetään, mutta säiliöauton täytön ja purun yhteydessä saattaa epäpuhtauksia tulla lisää. Vaikka säiliöautolla tuotavan propanin laatuun ei voida vaikuttaa, olisi hyödyllistä nähdä, onko epäpuhtauksien laadussa tai määrässä huomattavia eroja verrattuna aromaattituotannosta tulevaan propaaniin.

Propanin kuivaimille FF-8206A/B menevän propanin suositeltu lämpötila on 30 °C ja kuten aikaisemmissa kappaleissa mainittiin, talvella kuivaimen lämpötila laskee huomattavasti tämän alapuolelle. Koska vetykäsittelijää varten propaani lämmitetään noin 60 °C lämpötilaan, jäädytyksen määrän säätämällä voitaisiin kuivaimissa päästä suositeltuun

lämpötilaan myös kylmissä olosuhteissa. Vetykäsittelijästä tulevaa propaania jäähdytetäisiin tällöin lämmönvaihtimella EA-8204 säätämällä sinne tulevan jäähdytysveden virtausta. Jäähdytysveden määrän säätämiseksi vaadittaisiin virtausmittauksen sekä säätöventtiilin hankinta, sillä tällä hetkellä jäähdytysveden määrää voidaan muuttaa ainoastaan käsiventtiileillä.

Vaikka puhdistusprosessiin tulevien rikkiyhdisteiden määrien tulisi olla erittäin pieniä ja myös niiden poistamiseksi on oma puhdistin, mikään PE2:lla tällä hetkellä oleva analysaattori ei rikkiyhdisteiden pitoisuuksia kykene mittaamaan. Tämän vuoksi FF-8204:n toiminnan tehokkuutta on lähes mahdotonta seurata. Esimerkiksi jos rikkiyhdisteiden määrät nousevat puhdistusprosessin jälkeen, eli puhdistusmassa ei toimi enää halutulla tavalla, operaattorit eivät tätä havaitse mittaustuloksista. Rikkiyhdisteiden pääsy vetykäsittelijään voi pilata myös siinä olevan puhdistusmassan. Ratkaisuna FF-8204:n toimivuuden seuraamisen helpottamiseksi olisi rikkiyhdisteiden havaitsemiseen kykenevien analysaattoreiden hankinta. Tällä hetkellä rikkiyhdisteiden todennäköisin lähde on säiliöautolla tuotava propaani, sillä spesifikaatioiden mukaan se voi sisältää suurempia määriä rikkiyhdisteitä kuin aromaattituotannosta tuleva propaani.

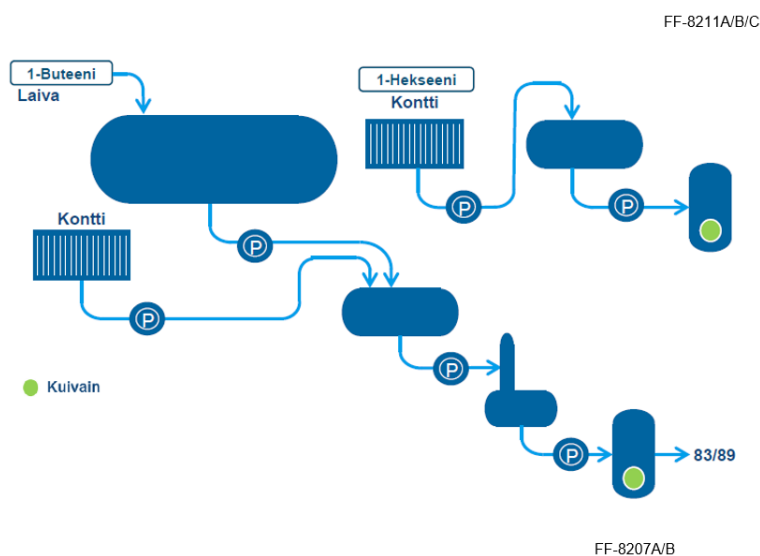
Koska propaanin puhdistusprosessia ei ole juurikaan päivitetty pitkään aikaan, olisi suositeltavaa tarkastaa vähintään puhdistusmassojen soveltuvuus nykytilanteeseen. Puhdistusmassojen toimittajat voivat tehdä simulaatioita, ja antaa ehdotuksia massoista laitokselta tulevien tietojen ja vaatimusten pohjalta. Propaanin puhdistusprosessissa uusien puhdistuslaitteiden hankinta ei ole tässä vaiheessa järkevää, mutta tulisi selvittää mahdollisten paremmin soveltuvien massojen hankintaa samoihin puhdistimiin, kun massat seuraavalla kerralla vaihdetaan.

Propaanin puhdistusprosessiin voidaan laskea kuuluvaksi myös kiertoväliaineen (kierrätetyn propaanin) puhdistaminen. Kiertoväliaineen kuivaimissa FF-8401A/B käytetään samoja puhdistusmassoja kuin propaanikuivaimissa FF-8206A/B. Vaikka tässä työssä ei juurikaan perehdytty kieroväliaineen kuivaimien toimintaan, myös niissä käytettävien puhdistusmassojen soveltuvuus nykyisiin vaatimuksiin tulisi selvittää.

## 9 KOMONOMEERIEN PUHDISTAMINEN

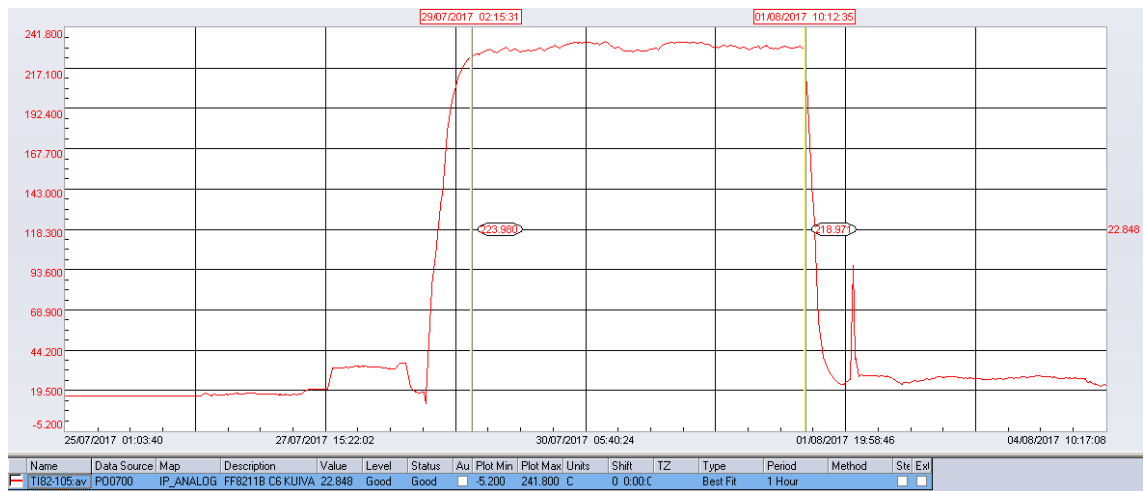
1-buteenin puhdistusprosessissa keskityttiin ainoastaan kuivaimien FF-8207A/B toimintaan. Kuivaimien lämpötilana tulisi olla muidenkin prosessissa käytettävien kuivaimien tapaan noin 30 °C. 1-buteeni komprimoidaan ennen kuivaimia yli 70 bar(g) paineeseen, jotta sitä voidaan syöttää suoraan korkeassa paineessa oleviin reaktoreihin. FF-8207A/B 1-buteenikuivaimissa puhdistusmassana käytetään ainoastaan C molekyyliseulaa, joka vaatii regeneroinnin yhteydessä esilatauksen. Kuivaimilla 1-buteenista pyritään poistamaan pääosin kosteutta, mutta myös muiden epäpuhtauksien pitoisuuksia mitataan kuivaimien jälkeen.

1-hekseenin puhdistusprosessissa on rinnakkain kolme kuivainta FF-8211A/B/C, mutta pääsääntöisesti vain FF-8211B/C kuivaimet ovat vuorotellen käytössä niiden suuremman tilavuuden takia. Kuivaimien tulisi olla noin 30 °C lämpötilassa ja noin 30 bar(g) paineessa, mutta sekä 1-hekseenikuivaimet että 1-buteenikuivaimet jäävät kylmillä ilmoilla huomattavasti tavoitelämpötilasta. Kaikissa 1-hekseenikuivaimissa käytetään kahta erilaista puhdistusmassaa. Alempana massana kosteuden poistamiseksi käytetään A molekyyliseulaa ja ylempänä kerroksena karbonyyliä sekä alkoholien poistamiseksi käytetään B alumiinizeoliittia. Kuvasta 22 nähdään komonomeerien puhdistusprosessit.

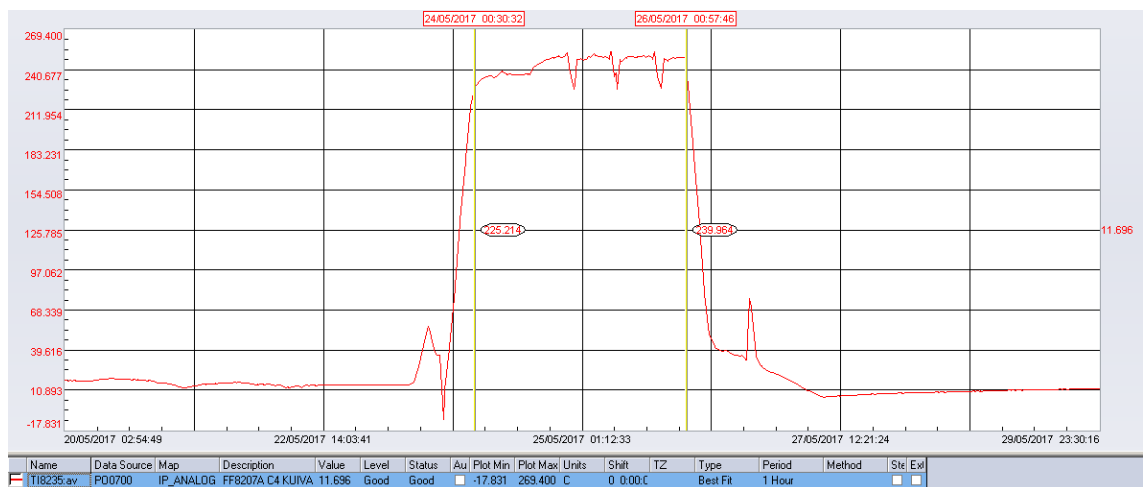


KUVA 22. Komonomeerien puhdistusprosessit (Prosessikuvaus PE2 tuotanto)

Komonomeerien kuivaimet voidaan regeneroida regenerointisysteemillä 2. Niiden pienempien tilavuuksien ansiosta regenerointiajat ovat lyhyempiä sekä regenerointikustannukset alhaisempia kuin isoissa kuivaimissa. Kuvat 23 ja 24 esittävät komonomeerien kuivaimien regenerointiin kuluvat ajat sekä lämpötilan (°C) muutokset punaisella.



KUVA 23. FF-8211B 1-heksenikuivaimen regenerointi



KUVA 24. FF-8207A 1-buteenikuivaimen regenerointi

Komonomeerejä ei analysoida ennen puhdistusprosessia, vaan epäpuhtauksien määrässä tulee luottaa toimittajalta saatuun laatutodistukseen. Tämän takia opinnäytetyössä ei voita määrittää kuinka paljon epäpuhtauksia kuivaimen on jäänyt, eikä täten kuivaimien ajoaikoja voida optimoida. Regeneroinnit komonomeerien kuivaimille on hoidettu hyvin ja nopeasti, joten parannuksia regenerointeihinkaan ei tällä hetkellä vaadita. 1-buteenin osalta päivityksiä puhdistusprosessiin ei ole propanin tapaan tehty, joten suositeltavaa olisi tehdä uudet simulaatiot nykyisillä epäpuhtauksilla, ja sen pohjalta analysoida nykyisten puhdistusmassojen soveltuvuutta.



## 10 KUSTANNUSLASKELMAT

Kustannuslaskelmat tehtiin eteenin, propaanin ja komonomeerien kuivaimien regeneroinneista. Kuivaimet, joiden regeneroinneista laskut tehtiin, olivat FF-8203D, FF-8203A, FF-8206A, FF-8207A sekä FF-8211B. Eteenin kuivaimista kustannuslaskelmat tehtiin siis sekä pienemmälle että isommalle kuivaimelle. Kustannuslaskelmissa otettiin huomioon regenerointiin liittyvät suurimmat kulut, mutta esimerkiksi jäähdytysveden hintaa tai mahdollisten sähkösaattojen kuluja ei ole huomioitu. Ainoastaan eteenin kuivaimille on laskettu mukaan kustannukset sokeiden kääntämisestä, minkä hoitaa aliurakoitsija. Muiden kuivaimien sokeat käännetään pääsääntöisesti kenttäoperaattorien toimesta. Tyhjenyksien kustannukset on laskettu oletuksella, että kuivaimessa on raaka-ainetta 30 % kuivaimen tilavuudesta.

### 10.1 Regenerointisysteemi 1

Eteenin ja propaanin kuivaimille regeneroinnit tehtiin regenerointisysteemillä 1. Regeneroinnin kokonaiskustannusten oletettiin muodostuvan EA-8211 käyttämästä sähköenergiasta (typen lämmitys), GB-8202 kompressorin käyttämästä sähköenergiasta, soihuttuun ajetun raaka-aineen hinnasta tyhjenyksessä, mahdollisesta esilatauksesta, käytetystä typestä sekä mahdollisesta aliurakoitsijan suorittamasta sokeiden kääntämisestä. EA-8211 lämmönvaihtimen kuluttaman sähköenergian määrä laskettiin kaavalla 4, jossa  $E$  on sähköenergia (kWh),  $c_p$  on typen ominaislämpökapasiteetti (kJ/kg°C),  $\Delta T$  on lämpötilan muutos (°C),  $t$  on aika (h) ja  $q_m$  on massavirta (kg/s). Sähköenergian yksikköhinta on 0,044 €/kWh. Lämmönvaihtimelle oletettiin myös 5 % tehohäviö, joka lisättiin saatuun sähköenergian määrään. Häviö voi todellisuudessa olla vielä huomattavasti suurempi esimerkiksi lämmönvaihtimen likaantumisen takia. Esimerkkilaskuissa käytettiin eteenikuivaimen FF-8203D regenerointia toukokuussa 2017.

$$E = q_m \cdot c_p \cdot \Delta T \cdot t \quad (4)$$

EA-8211 ottama sähköenergia FF8203D regeneroinnissa:

$$E = 0,64 \frac{kg}{s} \cdot 1,043 \frac{kJ}{kg^\circ C} \cdot 245,73^\circ C \cdot 231h \cdot 1,05$$

$$E \approx 39800 \text{ kWh}$$

Sähköenergian kokonaishinta, kun yksikköhinta on 0,044 €/kWh:

$$39785,4 \text{ kWh} \cdot 0,044 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} \approx 1750 \text{€}$$

GB-8202 kompressorin kuluttaman sähköenergian määrä laskettiin käyttäen moottorin tehoa (95 kW), kompressorin käyttöaika regeneroinnissa (182 h) sekä sähköenergian yksikköhintaa (0,044 €/kWh).

$$95 \text{ kW} \cdot 182 \text{ h} \cdot 0,044 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} \approx 761 \text{€}$$

Esilatauksessa käytetyn eteenin massa laskettiin käyttäen kaavaa 1. Eteenin hintana käytettiin 0,9 €/kg, joten kokonaishinta saatiin kertomalla massa kilohinnalla.

$$121,61 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 31,5 \text{ h} \cdot 0,9 \frac{\text{€}}{\text{kg}} \approx 3450 \text{€}$$

Typpi on regenerointien suurin yksittäinen kustannus. Vaikka regenerointisysteemissä 1 sitä kierrätetään, niin esimerkiksi FF-8203D kuivaimen lämmityksen aikana tuoreen typen massavirtaus on noin 1500 kg/h. Typen hintana käytettiin 0,043 €/Nm<sup>3</sup>. Regeneroinnin aikana käytetyn typen tilavuus normaaliolosuhteissa (0 °C, 1,01325 bar) tuli siis laskea, jotta kokonaishinta saatiin määritettyä. Käytetyn typen kokonaistilavuus laskettiin kaavalla 5, jossa p on paine, R on moolinen kaasuvakio ja V on tilavuus. Typpeä käytettiin yhteensä 286 tuntia, ja keskimääräinen massavirta oli noin 1350 kg/h.

$$V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} \quad (5)$$

Regeneroinnissa käytetyn typen tilavuus:

$$V = \frac{\frac{386672000 \text{ g}}{28,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 0,083145 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{1,01325 \text{ bar}}$$

$$V = 308980156,8 \text{ Ndm}^3 \approx 309000 \text{ Nm}^3$$

Tyypin hinta:

$$309000Nm^3 \cdot 0,043 \frac{\text{€}}{Nm^3} \approx 13300\text{€}$$

Tyhjennyksen aikana soihtuun ajetun raaka-aineen tarkkaa määrää on hankalaa arvioida, sillä osan puhdistuskolonnin tilavuudesta vie puhdistusmassa. Eteenikuivaimien tyhjenyksessä osa eteenistä saatetaan ottaa myös talteen, mutta laskuissa tätä ei ole otettu huomioon. Tyhjennyksessä soihtuun menevän raaka-aineen määrä on laskettu kaavalla 6, jossa  $\rho$  on raaka-aineen tiheys kuivaimessa,  $V$  on puhdistuskolonnin tilavuus ja  $m$  on tyhjennetyn raaka-aineen massa.

$$m = \rho \cdot V \quad (6)$$

FF-8203D regeneroinnissa tyhjennetyn eteenin massa:

$$m = 44 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,3 \cdot 68,7m^3$$

$$m \approx 907kg$$

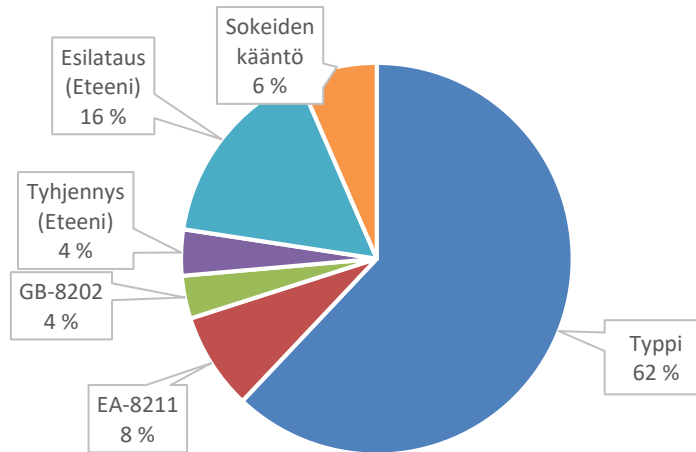
Ja eteenin hinta:

$$0,9 \frac{\text{€}}{kg} \cdot 906,84kg \approx 816\text{€}$$

Sokeiden kääntämisen hinnaksi on arvioitu 700 € yhteen suuntaan, eli jokaisessa eteenikuivaimen regeneroinnissa kustannuksia sokeiden kääntämisestä tulee noin 1400 €. Hintaan vaikuttaa kuitenkin esimerkiksi vuorokaudenaika, jolloin työ tehdään. Taulukossa 8 on esitetty kaikki FF-8203D eteenikuivaimen regenerointiin liittyvät kustannukset toukokuulta 2017. Kustannusten jakautuminen esitetään diagrammissa 1.

TAULUKKO 8. FF-8203D regenerointikustannukset

Kustannus	Hinta (€)
Typpi	13313
EA-8211	1720
GB-8202	761
Tyhjennys (Eteeni)	816
Esilataus (Eteeni)	3448
Sokeiden kääntö	1400
<b>Yhteensä</b>	<b>21500</b>



DIAGRAMMI 1. FF-8203D regeneroinnin kustannusten jakautuminen

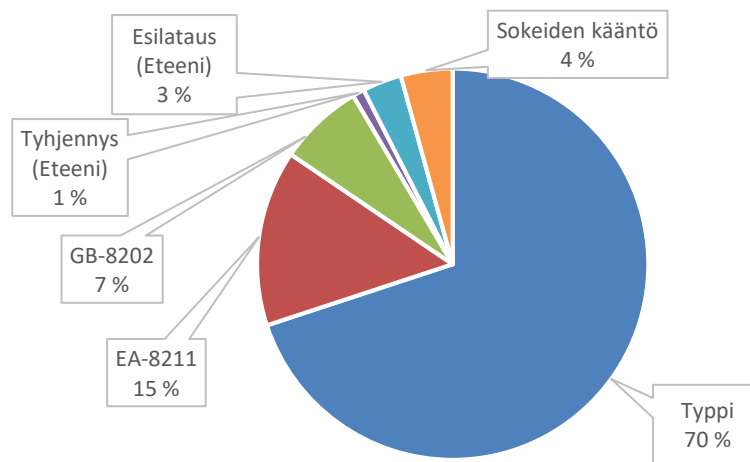
Kuten taulukosta 8 sekä diagrammista 1 käy ilmi, tyyppi on ylivoimaisesti suurin kuluerä eteenikuivaimen FF-8203D regeneroinnissa. FF-8203D kuivaimelle turhaan tehtävä esilataus aiheuttaa toiseksi suurimman kustannuksen regeneroinnissa, eli jättämällä esilatauksen pois, säästöä tulisi noin 3500 € per regenerointikerta. Kun kyseistä kuivainta regeneroidaan keskimäärin kolme kertaa vuodessa, säästöä voisi syntyä jo noin 10 000 € vuosittain. Eteenikuivaimien lämmitysvaiheessa käytetään lämmönvaihdinta EA-8211, kompressoria GB-8202 sekä noin 1500 kg/h puhdistettua tyyppiä. Lämmityksen hinta eteenikuivaimille on siis noin 62 €/h, eli noin 1500 €/vrk. Useamman vuorokauden ylimääräinen lämmitys aiheuttaa huomattavia lisäkustannuksia ja tästä syystä regenerointien hinnat voivat vaihdella huomattavasti myös saman kuivaimen regenerointikertojen kesken

Pitkästä lämmittämisestä aiheutuvat suuret kustannukset näkyvät taulukosta 9, jossa on esitetty eteenikuivaimen FF-8203B regenerointikustannukset heinäkuulta 2017. Regeneroinnin kesto kokonaisuudessaan oli ollut noin 23 vuorokautta. Keskimäärin FF-8203B kuivaimen regeneroinnit eivät ole kestäneet kuitenkaan 23 vuorokautta, mutta se

on valittu opinnäytetyöhön esittämään pitkäksi menneen regeneroinnin kustannuksia. Kustannusjakauma FF-8203B:n regeneroinnista on esitetty diagrammilla 2.

TAULUKKO 9. FF-8203B regenerointikustannukset

Kustannus	Hinta (€)
Typpi	22899,7
EA-8211	4762,0
GB-8202	2299,0
Tyhjennys (Eteeni)	319,0
Esilataus (Eteeni)	1060,7
Sokeiden kääntö	1400,0
<b>Yhteensä</b>	<b>32700</b>



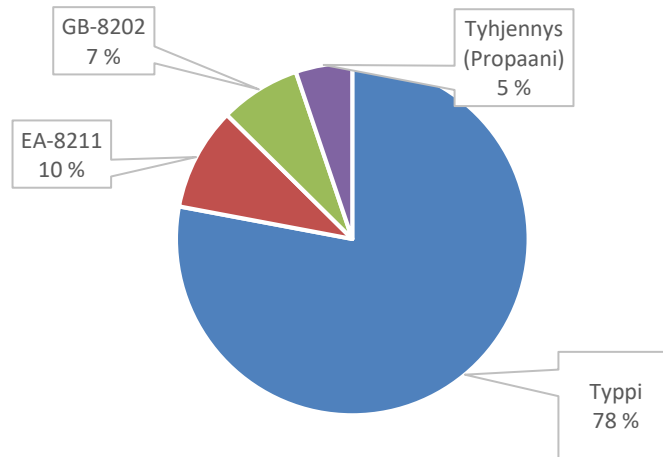
DIAGRAMMI 2. FF-8203B regeneroinnin kustannusten jakautuminen

Kuten taulukosta 9 huomataan, regeneroinnin kokonaiskustannukset pienemmässä eteenikuivaimessa FF-8203B ovat huomattavasti suuremmat kuin eteenikuivaimen FF-8203D regenerointikustannukset. Kustannusten prosentuaalinen jakautuminen eri laitteille ja aineille ovat kuitenkin lähes samat kaikissa regenerointisysteemillä 1 regeneroitavissa kuivaimissa.

Heinäkuussa 2017 tehdyn propaanikuivaimen FF-8206A regeneroinnin kustannukset on esitetty taulukossa 10. Propaanikuivaimien regenerointikustannuksissa typen kustannukset ovat vielä suuremmassa osassa, kuin eteenikuivaimien regeneroinneissa, koska propaanikuivaimien regeneroinneissa ei suoriteta esilatausta ja sokeat käännetään itse. Propaanin hinnaksi on oletettu 0,5 €/kg. Propaanikuivaimen kustannusjakauma näkyy diagrammista 3.

TAULUKKO 10. FF-8206A regenerointikustannukset

Kustannus	Hinta (€)
Typpi	4582,2
EA-8211	555,9
GB-8202	434,7
Tyhjennys (Propani)	305,0
<b>Yhteensä</b>	<b>5880</b>



DIAGRAMMI 3. FF-8206A regeneroinnin kustannusten jakautuminen

Propanikuivaimien regeneroiminen on kustannuksiltaan siis huomattavan paljon halvempaa, kuin isompien eteenikuivaimien. Propanikuivaimien regenerointien kestot eivät vaihtele myöskään samalla tavalla eteenikuivaimien kanssa, jolloin ylimääräisiä kustannuksia ei pitkästä lämmitysajasta synny.

## 10.2 Regenerointisysteemi 2

Tässä opinnäytetyössä regenerointisysteemillä 2 regeneroitavien puhdistimien regenerointikustannukset laskettiin ainoastaan komonomeerien kuivaimille. Laskut tehtiin vastaavasti kuin regenerointisysteemin 1 kustannuslaskelmat. Regenerointisysteemin 2 kustannukset koostuvat tuestä, lämmönvaihtimesta EA-8212, mahdollisesta esilatauksesta (eteeni) sekä tyhjennyksestä. Esilataus suoritetaan tässä systeemissä ainoastaan 1-buteenin kuivaimille. Regenerointisysteemillä 2 tehtävät regeneroinnit ovat pääsääntöisesti kestoltaan hyvin samanpituisia, jolloin kustannukset eivät juurikaan vaihtele saman kuivaimen eri regenerointikerroilla. Myös kuivaimien pieni koko alentaa regenerointikustannuksia. Sekä 1-hekseenin, että 1-buteenin hintoina kustannuslaskelmissa on käy-

tetty 1,5 €/kg. Taulukossa 11 on esitetty 1-buteenin kuivaimen FF-8207A regenerointikustannukset joulukuulta 2017, ja taulukossa 12 on esitetty 1-hekseenin kuivaimen FF-8211B regenerointikustannukset helmikuulta 2018.

TAULUKKO 11. FF-8207A regenerointikustannukset

Kustannus	Hinta (€)
Typpi	1873,9
EA-8212	151,7
Esilataus (Eteeni)	417,1
Tyhjennys (Buteeni)	267,0
<b>Yhteensä</b>	<b>2710</b>

TAULUKKO 12. FF-8211B regenerointikustannukset

Kustannus	Hinta (€)
Typpi	1796,2
EA-8212	186,3
Tyhjennys (Hekseeni)	1075,0
<b>Yhteensä</b>	<b>3060</b>

### 10.3 Regenerointien vuosikustannukset

Regenerointien vuosikustannukset laskettiin vuonna 2017 tehdyistä regeneroinneista. Vuosikustannuksissa jätettiin huomiotta vedyn ja typen kuivaimille tehdyt regeneroinnit. Regenerointihinnat on otettu pyöristettyinä aiemmin tehdyistä kustannuslaskuista. Eteenikuivaimien regenerointikustannuksena on käytetty 20000 € per regenerointi, koska FF-8203B:n regeneroinnille tehty kustannuslasku ei vastaa keskiarvoa eteenikuivaimien regenerointikustannuksista. Regenerointien määrään ja kustannuksiin vaikuttaa esimerkiksi puhdistusmassojen vaihdot, jolloin regenerointeja tehdään aiempaa useammin. Taulukossa 13 on esitetty vuonna 2017 tehtyjen regenerointien vuosikustannukset laskettuna keskimääräisillä regenerointikustannuksilla.

TAULUKKO 13. Regenerointien arvioidut vuosikustannukset vuonna 2017

	Laite	Regenerointien lukumäärä	Regeneroinnin yksikköhinta (€)	Regenerointien vuosikustannukset (€)
Eteeni	FF-8203A	2	20 000	40 000
	FF-8203B	2	20 000	40 000
	FF-8203D	3	20 000	60 000
Propani	FF-8206A	3	5800	17 400
	FF-8206B	3	5800	17 400
1-Buteeni	FF-8207A	4	2700	10 800
	FF-8207B	4	2700	10 800
1-Hekseeni	FF-8211B	1	3000	3 000
	FF-8211C	2	3000	6 000
			<b>Yhteensä</b>	<b>205 400</b>

#### 10.4 Kustannusten optimointi

Suurin optimoinnin tarve regenerointien kustannuksissa on eteenikuivaimissa. Kuten aikaisemmin on todettu, esilataus FF-8203D kuivaimelle on turha. Myöskin lämmityksen kestot venyvät välillä erittäin pitkiksi. Jos analysoitavista huomataan, että kosteuspitoisuus kuivaimesta poistuvassa työssä on jo melko lähellä haluttua (10 mol-ppm) ja pitoisuus ei muutu huomattavasti esimerkiksi vuorokaudessa, voidaan päätellä, että massa on melko hyvin regeneroitunutta. Esimerkiksi viiden vuorokauden ”turha” lämmittäminen maksaa eteenikuivaimien kohdalla jo noin 7500 €. Jos viiden vuorokauden ylimääräisiä lämmityksiä tehdään jokaisella regenerointikerralla, eli eteenikuivaimilla noin kolme kertaa vuodessa, ylimääräisiä kuluja syntyy noin 22500 €. Summa vastaa siis tämän hetkisen keskimääräisen eteenikuivaimen regeneroinnin hintaa. Tämä tarkoittaa sitä, että vaikka vuodessa jouduttaisiin tekemään yksi regenerointi enemmän lyhyen lämmitysajan takia, säästöä syntyisi silti. Hyöty lämmityksen järkevästä lyhentämisestä olisi siis kustannuksien näkökulmasta huomattavasti suurempi, kuin lämmityksen jatkaminen useita vuorokausia liian pitkäksi.

Propanin, 1-hekseenin sekä 1-buteenin kuivaimien regenerointien ajat ovat jo tällä hetkellä pääosin optimaalisia, joten parannuksia ei kustannuslaskelmien perusteella ole juurikaan tarvetta tehdä. Regenerointiaikoja kannattaa kuitenkin seurata, sillä kustannukset kasvavat kulutetun tyypin takia huomattavasti myös regenerointisysteemissä 2, jos lämmitys ”unohtuu” päälle. Regenerointikustannukset etenkin komonomeerien kuivaimilla ovat kuitenkin varsin pienet, joten regenerointeja on kustannuksien kannalta järkevää



tehdä jopa nykyistä useammin, jos epäillään että epäpuhtauksia pääsee kuivaimien läpi prosessiin. Turhia regenerointeja tulee kuitenkin välttää.

## YHTEENVETO

Tässä työssä paneuduttiin tarkasti PE2:lla käytettäviin puhdistusprosesseihin. Työtä tehdessä huomattiin, että eteenin ja propaanin puhdistusprosessit vaativat eniten tutkimista ja optimointia. Työn tuloksena annettiin useita parannusehdotuksia liittyen sekä raaka-aineen puhdistimien toiminnan optimoimiseen että kustannusten pienentämiseen.

Eteenin puhdistusprosessissa suurimpina ongelmina nähtiin regenerointikustannukset sekä FF-8202B:n toiminta. Parannusehdotusten toteuttaminen eteenin puhdistusprosessille ei vaatisi suuria investointeja. Ainoastaan FF-8202B:n regenerointi lisäisi vuosittaisia regenerointikustannuksia, mutta puhdistimen oikeanlainen toiminta parantaisi eteenin puhtautta puhdistusprosessin jälkeen. Eteenikuivaimien regeneroinnissa lämmityksen keston seuraaminen ja mahdollinen lyhentäminen olisi kustannusten ja soihdutuksen vähentämisen kannalta tärkeää.

Propaanin puhdistusprosessia ei saatu opinnäytetyössä mainittujen haasteiden takia tutkittua yhtä tarkasti kuin eteenin puhdistusprosessia. Työssä huomattiin kuitenkin, että propaanin spesifikaatiot ovat muuttuneet oleellisesti puhdistusprosessin suunnittelusta tähän hetkeen. Tämän takia tulisi tarkistaa, voitaisiinko muilla puhdistusmassoilla saada parannettua propaanin puhtautta.

Työ onnistui tavoitteisiin nähden hyvin ja parannusehdotuksia saatiin annettua. Raaka-aineiden puhtaus on erityisen tärkeää polyeteenin valmistuksessa, jotta vältetään turhat raaka-ainekustannukset sekä alasajot. Puhdistusprosesseihin ja toimintatapoihin parannuksia tekemällä voidaan saada huomattavia säästöjä aikaiseksi sekä raaka-aineiden puhtautta paremmaksi.

## LÄHTEET

Borealis. 2018. Luettu 5.2.2018. <https://www.borealisgroup.com/company/about-borealis/overview>

Borealis company presentation 2017. Koulutusmateriaali. Borealis Polymers Oy

Borealis financial report. 2018. Luettu 5.2.2018. <https://www.borealisgroup.com/news/borealis-continues-strong-financial-performance-with-a-net-profit-of-eur-1-095-million-in-2017>

Borealis Porvoo. 2018. Luettu 5.2.2018. <https://www.borealisgroup.com/porvoo>

Ojanen, S. 2008. Antibioottien poisto vedestä adsorptiolla. Luettu 5.3.2018. <http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/38442/nbnfi-fe200805221434.pdf?sequence=3&isAllowed=y>

PE2-Esittely: Borstar teknologia. Koulutusmateriaali. Borealis Polymers Oy

PE2-Esittely: PE2 prosessi. Koulutusmateriaali. Borealis Polymers Oy

PE2-Esittely: Polyeteeni. Koulutusmateriaali. Borealis Polymers Oy

PE2 process description. Toimintaohje. Borealis Polymers Oy

PE2 tuotanto: Raaka-aineiden puhdistus. Koulutusmateriaali. Borealis Polymers Oy

Peda Luettu 6.3.2018. <https://peda.net/kemi/kemin-lyseon-lukio/oppiaineet2/kemia/k3rje/arkisto-ke3/k3j5k/orbitaali3/orbitaali3-130115/kr/hjp>

Prosessikuvaus PE2 tuotanto. Koulutusmateriaali. Borealis Polymers Oy

Regenerointiohje. Toimintaohje. Borealis Polymers Oy

Seppälä, J. 2005. Polymeeritekniikan perusteet. Helsinki: Hakapaino Oy

Shriver, D.F. & Drezdson, M. A. 1986. The manipulation of air-sensitive compounds. John Wiley & sons, Inc.

Suojalehto, Antti. DI. Borealis Polymers Oy. Haastattelu 5.3.2018.

UOP. 2012. Luettu 7.2.2018. <https://www.uop.com/wp-content/uploads/2012/12/UOP-Adsorbents-for-purification-of-olefin-and-polymer-process-streams-brochure.pdf>

UOP. 2015a. Luettu 7.2.2018. <https://www.uop.com/adsorbent-product-application-technology-considerations-in-the-production-of-polyolefins/>

UOP. 2015b. Luettu 7.2.2018. <https://www.uop.com/wp-content/uploads/2015/08/uop-tech-and-more-air-separation-adsorbents-article.pdf>

Valuatlas. Luettu 15.2.2018. [http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics\\_PE\\_FI.pdf](http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PE_FI.pdf)

## LIITTEET

### Liite 1. Optimoinnin kohteita

#### **Eteeni:**

- Esilatauksen poistaminen FF-8203D kuivaimen regenerointiohjeesta.
- Massan regenerointivälin optimointi, ettei regeneroida liian usein/harvoin (las-kuri?). Vuosittaiset regenerointikustannukset voivat laskea myös tämän myötä.
- FF-8202B puhdistimen regeneroiminen tietyin väliajoin, jotta se toimisi halutulla tavalla.
- Regeneroinnin lämmitysajan seuraaminen kustannusten säästämiseksi ja soihduksen vähentämiseksi.

#### **Propani:**

- Puhdistusmassojen toimittaja voisi tehdä simulaatiot nykyisillä propanin spesifikaatioilla.
- Analysaattori säiliöauton tyhjennyslinjaan, jotta nähdään, mitä epäpuhtauksia varastosäiliöön tulee.
- Kuivaimien saaminen noin 30 °C lämpötilaan myös talvisin.
- Rikkiyhdisteiden analysoiminen propanivirroista

#### **Komonomeerit**

- 1-buteenin kuivaimien simulaatiot puhdistusmassojen toimittajalta. Sopsisiko joku toinen puhdistusmassa paremmin nykyisin 1-buteenin puhdistamiseen?