



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Niina Juutilainen

# Uusiutuvan kevytbensiinin hydroisomerointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

30.9.2020

Tekijä Otsikko	Niina Juutilainen Uusiutuvan kevytbensiinin hydroisomerointi 41 sivua + 10 liitettä
Sivumäärä Aika	30.9.2020
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	kemiantekniikka
Ohjaajat	lehtori Timo Seuranen johtava tutkija Matti Reinikainen
<p>Insinööri työ tehtiin Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:lle osana EU:n COMSYN-projektia. Työn tarkoituksena oli tutkia katalyyttejä, joita voitaisiin käyttää biopohjaisen kevytbensiinijakeen hydroisomerointiin. Biopohjainen bensiinijake sisälsi noin 200 ppm vettä, joten testattaviksi katalyyteiksi valittiin kaksi uutta kosteutta kestävä katalyyttiä.</p> <p>Zirkonia- ja H-mordeniittipohjaiset katalyytit (Pt-SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> ja Pt-SO<sub>4</sub>-zeoliitti) valmistettiin ja testattiin VTT:n koelaboratoriossa. Koelaitteena toimi paineistettu putkireaktorilaitte, jonka reaktiotuotteet analysoitiin kaasukromatografisesti. Koeajoja suoritettiin katalyyteille ominaisissa käyttöolosuhteissa eri lämpötiloissa, syötön virtausnopeudessa sekä kahdella eri vetyvirtauksella. Nestesyöttönä toimi FT-kevytbensiinijake, jonka lisäksi testejä tehtiin 100 ppm vettä sisältävällä kuivatulla kevytbensiinijakeella ja puhtaalla pentaani-heksaaniseoksella. Pentaani-heksaaniseoskokeita verrattiin kuivattuun syöttöön ja tutkittiin kuinka katalyytit toimivat, kun syötössä ei ole mukana olefiineja.</p> <p>Tulevaisuudessa vastaavia kokeita ei suositella jatkamaan Pt-Zr-katalyytillä huonojen testitulosten takia. Pt-Zeol-katalyytin tulokset olivat lupaavampia, vaikka ne eivät yltäneet odotettuun lopputulokseen. Parafiinien isomeraatioluku (PIN) voitaisiin saada nousemaan Pt-Zeol-katalyytin reaktio-olosuhteita säätämällä.</p> <p>Pt-Zeol-katalyytille saatujen mittaustuloksien päätelmänä oli, että korkea lämpötila ja matala virtausnopeus riittävällä vedyn määrällä nostavat PIN-arvoa. Tulokset osoittivat myös syötön kosteuspitoisuuden vaikuttavan huomattavasti saatavaan PIN-arvoon. Tulevaisuudessa jatkokeksiin käytettävän syötön vesipitoisuuden tulisi olla huomattavasti pienempi kuin insinööriydessä käytettyjen syöttöjen kosteuspitoisuudet eli reilusti alle 100 ppm.</p>	
Avainsanat	hydroisomerointi, katalyyttimyrkky, PIN, H-mordeniitti

Author Title	Niina Juutilainen Renewable Light Gasoline Hydroisomerization
Number of Pages Date	41 pages + 10 appendices 30 September 2020
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Bio and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Senior Lecturer Timo Seuranen Principal Scientist Matti Reinikainen
<p>The bachelor's thesis was done for the Technology Research Center VTT Oy as part of the EU's COMSYN project. The purpose of this work was to investigate catalysts that could be used for the hydroisomerization of a bio-based light gasoline fraction. The bio-based gasoline fraction contained about 200 ppm water; thus, two new moisture-resistant catalysts were selected for testing.</p> <p>Zirconia and H-mordenite-based catalysts (Pt-SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt-SO<sub>4</sub> zeolite) were prepared and tested in VTT's experimental laboratory. The experimental device was a pressurized tubular reactor, the reaction products of which were analyzed by gas chromatography. Test runs were performed under catalyst-specific operating conditions at different temperatures, feed flow rates, and two different hydrogen streams. The liquid feed was the FT light gasoline fraction; in addition, tests were performed with a dried light gasoline and a pure pentane-hexane mixture, fractions containing 100 ppm water. Experiments with a pentane-hexane mixture were compared those with the dried feed, and it was examined how the catalysts work in the absence of olefins in the feed.</p> <p>In the future, continuing similar experiments with the Pt-Zr catalyst is not recommended due to poor test results. The results for the Pt-Zeol catalyst were more promising, although they did not reach the expected result. The isomerization number of paraffins (PIN) could be increased by adjusting the reaction conditions of the Pt-Zeol catalyst.</p> <p>It can be concluded from the measurement results obtained for the Pt-Zeol catalyst high temperature and low flow rate with a sufficient amount of hydrogen increase the PIN value. The results also showed that the moisture content of the feed had a significant effect on the PIN value obtained. In the future, the water content of the feed used for further experiments should be considerably lower than the moisture contents of the feeds used in the engineering work, i.e. well below 100 ppm.</p>	
Keywords	hydroisomerization, catalyst poison, PIN, H-mordenite

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Biopolttoaineen valmistus	2
2.1	Valmistusprosessin vaiheet	3
2.2	Fischer-Tropsch-synteesiprosessi	4
2.3	Fischer-Tropsch-tuotteet	5
3	Biojakeen jalostus	7
3.1	Tavoite	8
3.2	Tunnusluvut	8
3.2.1	Oktaaniluvut MON ja RON	8
3.2.2	Isomeroitumisaste	9
3.3	Kevytbensiinin hydroisomerointi	9
3.4	Prosessiolosuhteet ja katalyytit	10
3.4.1	Kloorattu alumiinioksidi	12
3.4.2	Zeoliitit	13
3.4.3	Sulfatoidut oksidit	13
3.5	Biosyötön erityispiirteet	13
3.6	Raskasbensiinin reformointi	14
4	Kokeellinen osa	16
4.1	Laitteisto	16
4.1.1	Hydroisomeroinnin koelaitteisto	16
4.1.2	Kaasukromatografi	18
4.2	Katalyytit	19
4.3	Reaktio-olosuhteet	20
4.3.1	Suunnittelumuuttujat	20
4.3.2	Lähtöaineet	21
4.3.3	Syötön kuivaus	22
4.4	Koesuunnitelma	23
4.5	Koeajot	25

4.6	Tulokset	26
4.6.1	Isomeroitumisaste	27
4.6.2	Hydrautumisaste	29
4.6.3	Krakkautumisaste	30
4.6.4	Lisäkokeet	31
5	Johtopäätökset	35
6	Virhearvio	36
7	Yhteenveto	36
	Lähteet	38
	Liitteet	
	Liite 1. Toisen sukupolven biopolttoaineet	
	Liite 2. Massavirtasäätimet	
	Liite 3. GC:n kromatogrammit	
	Liite 4. Katalyyttien valmistusohjeet	
	Liite 5. Virtauksien laskeminen	
	Liite 6. Tasapainokuvaajat	
	Liite 7. Syötön kuivatus	
	Liite 8. Laskentapohja	
	Liite 9. Koesuunnitelman mukaisten kokeiden tulokset	
	Liite 10. Regressioanalyysit	

## Lyhenteet

ASF	Anderson-Schulz-Flory, jakauma hiilivetyjen kasvulle
$C_2-C_5, H_x$	Hiilivety-yhdiste, joka muodostuu hiili- (C) ja vety- (H) atomeista: x kuvaa vetyatomien lukumäärää
COMSYN	Compact Gasification and Synthesis process for Transport Fuels
CCRRP	Continuous catalytic regeneration reformer process, jatkuvatoimisesti regeneroitava reformointiprosessi
CRCRP	Cyclic regenerative catalytic reformer, syklinen regeneratiivinen katalyyttinen reformointilaite
DFB	Dual Fluidized Bed, kaksoisleijupeti
FC	Flow Controller, virtaussäädin
FID	Flame Ionization Detector, liekki-ionisaatiodektori
FT	Fischer-Tropsch
GC	Gas Chromatograph, kaasukromatografi
HPLC	High Performance Liquid Chromatography, korkean suorituskyvyn nestekromatografia
HSC	Chemistry Software, kemian prosessien mallinnus- ja simulointityökalu
HTN	Hydrotreated nafta, teollisuusbenssiini
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch, korkean lämpötilan Fischer-Tropsch
IEA	International Energy Agency, kansainvälinen energiajärjestö

KF-titraus	Karl-Fischer-titrausmenetelmä
LHSV	Liquid hourly space velocity, nesteen tilavuusvirta katalyytin tilavuutta kohden
LM	Lignocellulosic materials, lignoselluloosa materiaalit
LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch, matalan lämpötilan Fischer-Tropsch
MON	Motor Octane Number, MON-oktaaniluku
ON	Octane Number, oktaaniluku
PC	Pressure Controller, paineensäädin
PI	Pressure Indicator, painemittari
PIN	Paraffin Isomerization Number, parafiinien isomeroitumisluku
ppm	Parts per million, miljoonasosa
REDII	Renewable Energy Directive 2, uusiutuvan energian direktiivi 2
RON	Research Octane Number, RON-oktaaniluku
rpm	revolutions per minute, kierrosta minuutissa
SRCRP	Semi-regenerative catalytic reformer process, osittaisregeneroitava katalyyttinen reformointiprosessi
TCD	Thermal Conductivity Detector, lämmönjohtokykydetektori
TI	Temperature Indicator, lämpötilamittari
TIC	Temperature Indicator and Control, lämpötilan mittaus ja säätö

VTT

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy

## Symbolit

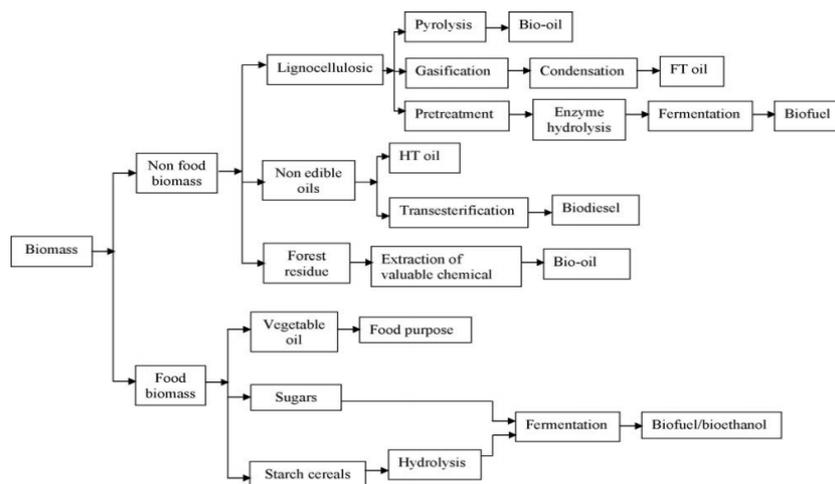
$\alpha$	Anderson-Schulz-Flory-mallissa ketjun kasvun todennäköisyys ja koe-suunnitelmassa merkitsevyystaso
$\lambda_p$	ketjun kasvunreaktionopeus
$\lambda_t$	ketjun kasvun päättymisreaktion nopeus
$\rho$	tiheys (g/ml)
A	pinta-ala [%]
$\dot{m}$	massavirta [g/min]
M	moolimassa [g/mol]
$\dot{M}$	moolivirta [mol/min]
$\dot{n}$	ainemäärä [mol/min]
N	kokeiden lukumäärä
$S_E$	koevirhe
$S_N^2$	otoskeskihajonta
T	lämpötila [°C]
$\dot{V}$	tilavuusvirta NTP olosuhteissa [ml/min]
$V_E$	koetoistoista laskettujen hajontojen vapausaste
$V_m$	ideaalikaasun tilavuusvirta [dm <sup>3</sup> /mol]

$z$	fysikaalinen koodaamaton suure
$\bar{z}$	muuttujan $z$ keskiarvo
$\Delta z$	muuttujan $z$ vaihteluvälin pituus
$\frac{\Delta z}{2}$	muuttujan $z$ askel
$Z$	koodattu suure

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin VTT:lle osana Euroopan unionin (EU) Compact Gasification and Synthesis process for Transport Fuels -projektia (COMSYN). Työn lähtökohtana oli tehdä kirjallisuustyö uusiutuvan kevytbensiinin hydroisomeroinnista sekä suorittaa valikoituja laboratoriotestejä ja analysoida tutkimustuloksia. Työ koostui kirjallisuus-, laboratoriotutkimus- ja analysointiosiosta, joissa käsitellään toisen sukupolven uusiutuvan polttoaineen valmistusta ja erityisesti kevytbensiinijakeen jalostusta. Kokeita varten tehtiin 2<sup>N</sup> -koesuunnitelma. Lähdemateriaalina käytettiin erilaisia bensiinin valmistusta käsitteleviä julkaisuja sekä alan ammattikirjallisuutta.

Fossiiliset polttoaineet ovat olleet pääasiallinen polttoainelähde pitkään, mutta 2000-luvulla on siirrytty kohti ympäristöystävällisempiä uusiutuvia polttoaineita. Euroopan komissio on asettanut tavoitteeksi, että vuoteen 2030 mennessä 32 % kulutetusta energiasta ja 14 % EU:n liikennepolttoaineista on biopohjaisia [1]. International Energy Agency:n (IEA) mukaan 27 % koko maailman liikenteen polttoaineista voitaisiin kattaa biopolttoaineilla vuonna 2050. Tämä tarkoittaisi 750 miljoonaa tonnia vähemmän kasvihuonepäästöjä vuonna 2050 verrattuna vuoteen 2011 [2]. Uusiutuvia liikenteen polttoaineita voidaan tuottaa monista eri biomassoista, kuvan 1 mukaisesti useilla eri teknologioilla ja konsepteilla.



Kuva 1. Toisen sukupolven biopolttoaineiden valmistusreitit [3, s. 588].

Biopolttoaineet jaetaan eri sukupolviin. Ensimmäisen sukupolven biopolttoaineita valmistetaan mm. peltotuotteista eli sokeri- ja tärkkelyspitoisista kasveista sekä öljypitoisista kasveista ja bioraaka-aineista [4]. Toisen sukupolven lignoselluloosapohjaiset biopolttoaineet eivät kilpaile ruokatuotannon kanssa, vaan ne tuotetaan esimerkiksi metsätähteistä. Kolmannen ja neljännen sukupolven biopolttoaineet ovat kehitteillä olevia polttoaineita uusista raaka-aineista, kuten levistä, joiden matka kaupalliseen tuotantoon on vielä alussa. Liitteessä 1 on esitettyä eri sukupolvien biopolttoaineita niiden raaka-aineen, valmistustavan ja käyttötarkoituksen mukaan.

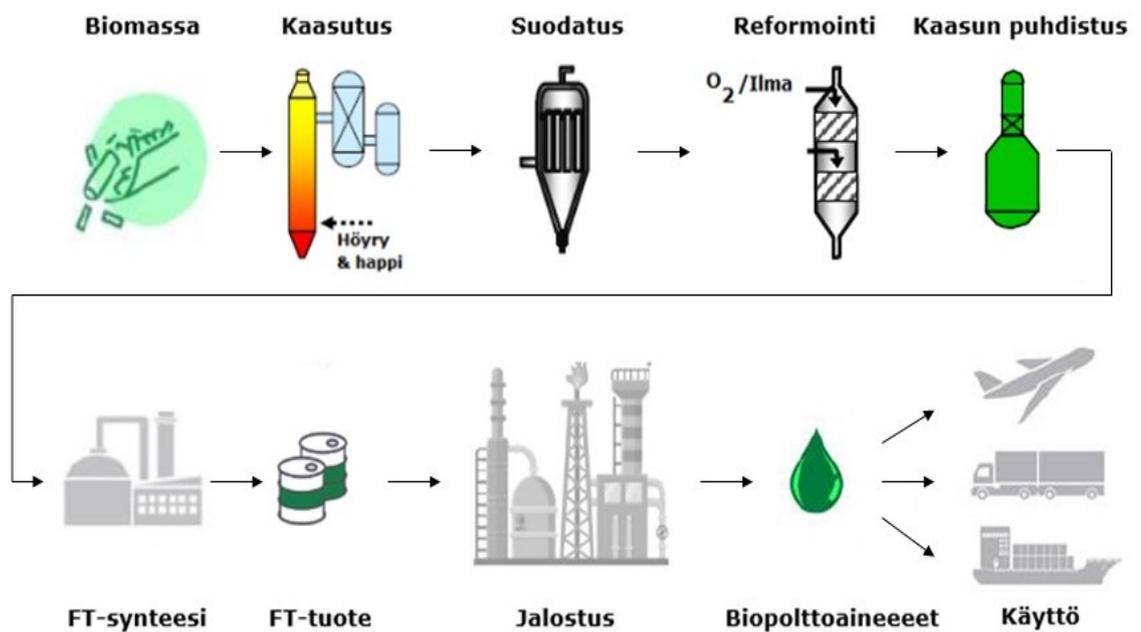
## 2 Biopolttoaineen valmistus

Lainsäädäntö ja uudet keksinnöt ohjaavat kehittyneempiin toisen sukupolven biopolttoaineisiin, joiden käyttö on kestävä eikä valmistus kilpaile ruoantuotannon kanssa. Toisen sukupolven biopolttoaineet vähentävät tehokkaasti CO<sub>2</sub>-päästöjä, ja ne ovat ominaisuuksiltaan korkealaatuisia ja yleensä yhtä hyviä tai parempia kuin fossiiliset polttoaineet. Niiden raaka-aineina käytetään edullisia jäte- ja tähdeaineita. Tällaisia ovat esimerkiksi ruokakasvien, maatalouden ja elintarviketeollisuuden jätteet sekä erityisesti pohjoismaissa metsä- ja hakkuutähteet. EU-COMSYN-projektissa raaka-aine on puupohjaista materiaalia, kuten metsä- ja korjuutähdettä. [5; 6.]

Kun maa- ja metsätalouden sivutuotetta käytetään biopolttoaineiden tuottamiseen, ei raaka-aineen kasvattamiseksi tarvita lisää lannoitteita, vettä tai maata [7]. Toisen sukupolven polttoaineet soveltuvat hyvin nykyaikaisiin moottoreihin ja kaikenlaisiin sääolosuhteisiin. Ne vähentävät CO<sub>2</sub>-päästöjä fossiilisiin vaihtoehtoihin verrattuna, koska lopputuotteen katsotaan hiilineutraaliksi [8]. Biopolttoaineissa hiili kiertää luonnossa ja kasvihuonekaasupäästöjä syntyy ensisijaisesti raaka-aineen tuotannosta ja polttoaineen jalostuksesta [9]. Toisen sukupolven biopolttoaineet ovat luotettavia, hyvin säilyviä, helpokäyttöisiä ja niitä voidaan käyttää sellaisenaan tai missä tahansa sekoitussuhteessa (drop-in-laatuinen polttoaine). Huonoja puolia uusiutuviissa polttoaineissa on niiden materiaalien korkea hinta ja rajallinen saatavuus. Eri puolilla maailmaa ja Suomessa tutkimus keskittyy prosessien kehittämiseen niin, että prosessit olisivat entistä taloudellisimpia ja valmistaminen olisi mahdollista yhä laajemmasta raaka-ainekirjosta.

## 2.1 Valmistusprosessin vaiheet

Toisen sukupolven biopolttoaineet ovat peräisin lignoselluloosasta (LM), jota hyödynnetään käyttämällä erilaisia fysikaalisia, lämpökemiallisia ja biokemiallisia tekniikoita. COMSYN-projektissa prosessi käsittää biomassan kaasuttamisen, kaasutuskaasun puhdistamisen ja Fischer-Tropsch-synteesin sekä tuotteen jalostamisen liikennepolttoaineiksi kuvan 2 mukaisesti. [10; 11.].

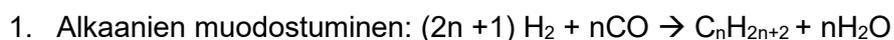


Kuva 2. Synteesikaasupohjaisen biopolttoaineen prosessikuvaus [12, s. 7].

Prosessi alkaa esikäsittelyvaiheella, jonka avulla syötön kosteus, partikkelikoko ja tiheys säädetään sopivaksi kaasutusta varten [13]. Esikäsittelyn jälkeen syöte kaasutetaan esimerkiksi leiju- tai kiintokerroskaasuttimessa. Kaasutusmenetelmän valinta riippuu biomassan määrästä ja luonteesta, kuten kosteudesta, hiukkaskoosta tai tiheydestä, epäorgaanisten aineiden pitoisuudesta ja toksisuudesta. COMSYN-projektissa käytetään kaksoisleijukerroskaasutusta (DFB). Biomassan kaasutuskaasussa on aina mukana monia epäpuhtauksia, jotka on poistettava ennen kuin kaasutuskaasua voidaan käyttää synteesissä. COMSYN-projektissa kaasun puhdistukseen käytetään suodatusta, katalyyttistä reformointia ja ultrapuhdistusta. [14.]

## 2.2 Fischer-Tropsch-synteesiprosessi

Fischer-Tropsch-synteesi (FT) kehitettiin 1900-luvun alussa. Prosessissa raaka-aine muutetaan puhtaan vedyn ja hiilimonoksidiin seokseksi, synteesikaasuksi, joka konvertoitetaan tuotteiksi korkean (High Temperature Fischer-Tropsch, HTFT) tai matalan (Low Temperature Fischer-Tropsch, LTFT) lämpötilan prosessilla tuotteiksi. FT-synteesi on luonteeltaan askelpolymerointireaktio, joka tuottaa aina laajan kirjon eripituisia hiilivetyjä. Reaktioista tärkein on parafiinien muodostuminen (1.). Reaktio on erittäin eksoterminen,  $\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$ , ja vaatii tarkkaa lämpötilan hallintaa.



Alkaanien muodostumisen lisäksi prosessissa tapahtuu muita reaktioita, joita ovat muun muassa [10; 12; 14]



Koboltti (Co) ja rauta (Fe) ovat teollisesti merkittävät katalyytit FT-reaktioissa. Koboltti sopii erityisesti vahan valmistukseen LTFT-prosessissa (200–240 °C). HTFT-prosessissa (300–350 °C) käytetään tavallisimmin rautaa, joka tuottaa kevyitä hiilivetyjä. Koboltti on käytetyin katalyytti sen korkean aktiivisuuden ja hyvän selektiivisyyden takia, mutta sen haittapuolena on herkkyys katalyyttimyrkyille. FT-hiilivedyt ovat korkealaatuisia, sekoitettavia ja sopivat kaikille moottoreille jatkojalostuksen jälkeen. Kaupallisia FT-prosesseja lisensoivat esimerkiksi ExxonMobil, Sasol ja Shell. [10; 12.]

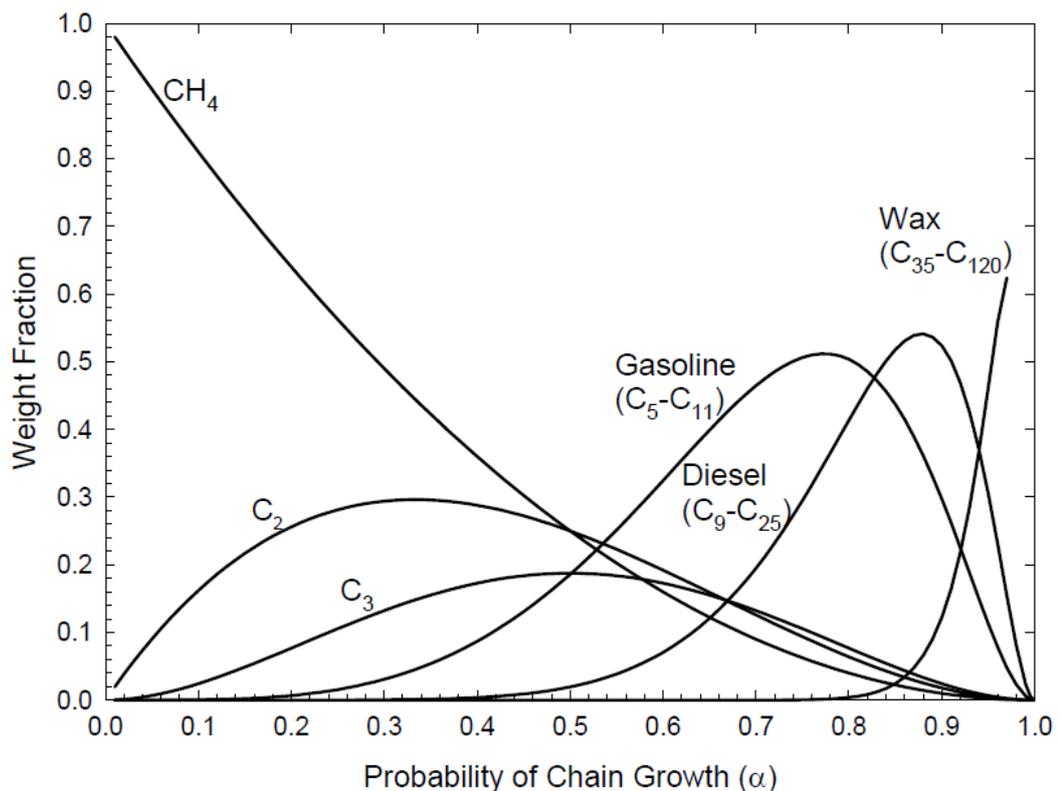
### 2.3 Fischer-Tropsch-tuotteet

Fischer-Tropsch-reaktion tuote on monimutkainen hiilivetyseos, joka koostuu kaasuista, nesteestä ja vahasta. FT-tuote sisältää aina monia yhdisteitä ja tuotejakautuma on samankaltainen kuin askelpolymeroinnissa, jossa hiilivetyketjun kasvun todennäköisyys on riippumaton ketjun pituudesta. Ketjun kasvun todennäköisyys  $\alpha$  määritellään yhtälön 1 mukaisesti:

$$\alpha = \frac{\lambda_p}{\lambda_p + \lambda_t} \quad (1)$$

Yhtälössä 1,  $\lambda_p$  on ketjun kasvunreaktionopeus ja  $\lambda_t$  on ketjun kasvun päättymisreaktion nopeus.

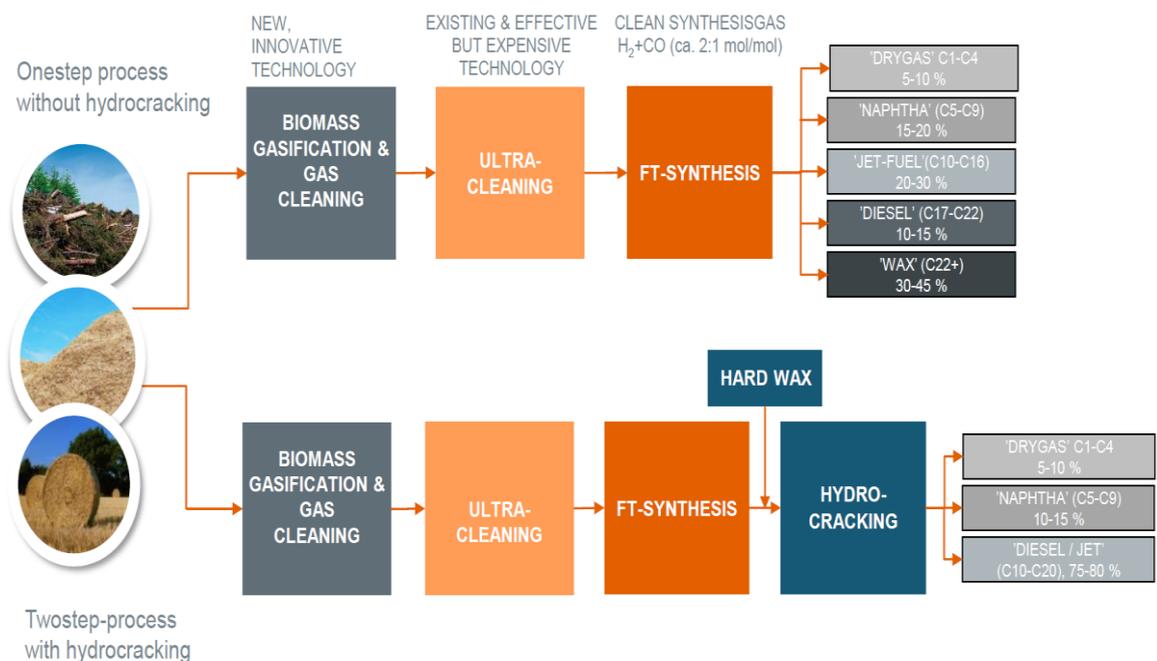
FT-tuotetta kuvataan Anderson-Schulz-Flory (ASF)-jakaumalla. Kuvassa 3 on esitettyinä eri FT-tuotteiden massaosuudet  $\alpha$ :n funktiona. [15, s. 63–64.]



Kuva 3. ASF-jakauman mukaiset FT-tuotteiden massaosuudet  $\alpha$ :n funktiona [16, s. 95].

FT-tuotteiden tuotejakauma noudattaa yleensä ASF-jakaumaa hyvin, mutta käytännössä esiintyy kuitenkin poikkeamia, lähinnä  $C_1$ – $C_2$ -tuotteissa. Toinen poikkeama on LTFT-synteesissä ilmenevät kaksi  $\alpha$ :n arvoa yhden sijasta eli ketjun todennäköisyys ei ole vakio, vaan korkeammilla hiililuvuilla ketjunkasvun todennäköisyyttä kuvaa eri  $\alpha$ -arvo kuin alhaisemmillä. [15, s. 64.]

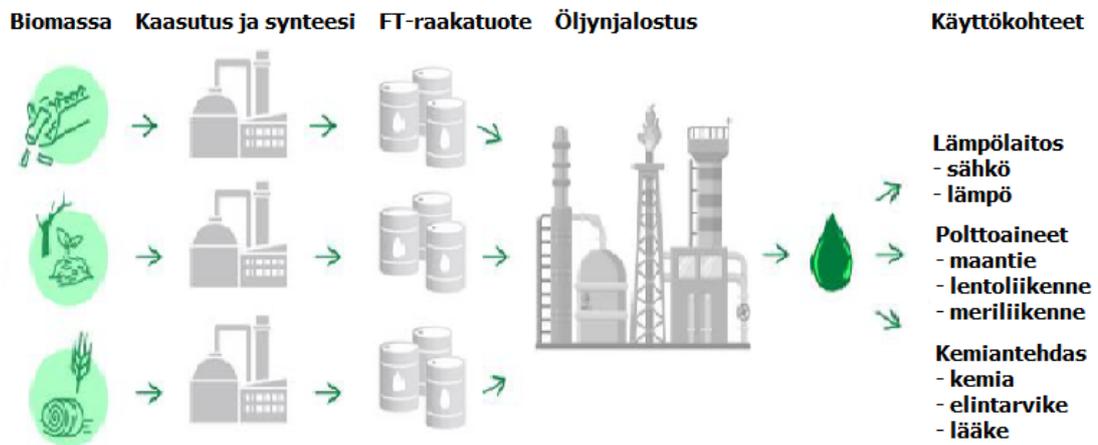
FT-synteesissä on kaksi prosessivaihtoehtoa, yksi- tai kaksivaiheinen. Kaksivaiheisessa prosessissa tuotetaan ensin mahdollisimman raskasta tuotetta (suuri  $\alpha$ ), joka sitten hydrokrakataan toisessa vaiheessa. Kuvassa 4 on esitetty kaksivaiheisella FT-synteesillä tyypillisesti saatavat tuotteet saantoinen. Kerran läpi -prosessissa saadaan tyypillisesti ylemmän kuvan tuotejakauma. COMSYN-projektissa käytetään kaksivaiheista reaktiota. Kaksivaiheisella prosessilla pyritään maksimoimaan keskitisleiden (diesel, lentopetroli) saanto. [11; 12; 17.]



Kuva 4. Tuotteet ja saannot kaksivaiheisessa FT-synteesissä [12].

FT-reaktiossa syntyy laaja kirjo erilaisia hiilivetyjä metaanista raskaisiin vahoihin asti ja mitä suurempi  $\alpha$ :n arvo on, sitä suurempi raskaiden hiilivetyjen osuus on. Kevyitä kaasuja  $C_1$ – $C_4$  käytetään polttoaineena ja nestekaasuna.  $C_2$ – $C_4$  jakeet toimivat yleisesti muovin raaka-aineena ja bensiinijae  $C_5$ – $C_9$  liikennepolttoaineeksi jalostettuna.  $C_{10}$ – $C_{22}$

ovat keskitisleitä (diesel, lentopetroli). Raskaimpana jakeena ovat  $C_{22+}$  -vahat, jotka jalostetaan kaksivaiheisessa prosessissa hydrokrakkaamalla erityisesti keskitisleiksi. Bensiinijae voidaan jalostaa moottoribensiiniksi isomeroimalla ja reformoimalla eri käyttökohteisiin. Kuvassa 5 on jalostetun FT-tuotteen käyttökohteet.



Kuva 5. Jalostetun FT-tuotteen käyttökohteet, muunnettu lähteistä [18].

Jatkojalostetulla FT-tuotteella voidaan korvata fossiiliset liikennepolttoaineet REDII-direktiivin mukaisesti, mutta lisäksi käyttökohteina on eri teollisuuden alat ja energialaitosten lämmöntuotanto. [12; 16.]

### 3 Biojakeen jalostus

Bensiinijae käsittää hiilivedyt  $C_5$ – $C_{12}$ , ja sen koostumus vaihtelee vuodenaikojen ja maantieteellisen käytösijainnin mukaan. Bensiinijae koostuu kahdesta osasta. Kevytbensiiniksi kutsutaan  $C_5$ – $C_6$  -hiilivetyjä, joiden kiehumispiste on välillä 36–69 °C ja raskasbensiiniksi hiilivetyjakeita  $C_7$ – $C_{12}$ , joiden kiehumispiste on 97–217 °C. FT-synteesissä bensinijae koostuu tyypillisesti suoraketjuisista alkaaneista eli parafiineista, joiden puristuskestävyys on heikko. Jakeet onkin jatkojalostettava niin, että ne ovat sopivia liikennepolttoaineeksi. Jalostaminen nestemäiseksi liikennepolttoaineeksi voidaan toteuttaa erilaisilla tavoilla, kuten kevytbensiinin hydroisomeroinnilla ja raskasbensiinin reformoinnilla. Kevytbensiini hydroisomeroidaan haaroittuneiksi hiilivedyiksi, kun taas raskasbensiini reformoidaan syklistiksi ja aromaattisiksi hiilivedyiksi. Insinööriyössä keskitytään

FT:n jälkeiseen kevytbensiinin hydroisomerointiin. Hydroisomeroinnissa puristuskestävyyttä parannetaan jalostamalla teollisuusbensiinijaetta korkealaatuiseksi bensiinikomponentiksi niin, että sen matala oktaaniluku nousee. [19; 20, s. 190; 21, s. 37]

### 3.1 Tavoite

Uusiutuvan kevytbensiinin hydroisomeroinnilla pyritään nostamaan tuotteen matalaa oktaanilukua (ON) muokkaamalla sen sisältämiä molekyylejä katalyyttisesti. Tarkoituksena on saada molekyylien rakenne muuttumaan suoraketjuisista alkaaneista haaroittuneiksi alkaaneiksi, joiden oktaaniluku on merkittävästi suurempi. Reaktiossa käytetään yleisimmin alumiinioksidipohjaisia tai muita happamia katalyyttejä [22]. Insinööriyön tavoitteena on tutkia katalyyttejä, jotka sopivat erityisesti biopohjaiselle syötölle.

### 3.2 Tunnusluvut

#### 3.2.1 Oktaaniluvut MON ja RON

Keskeisiä bensiinin laatua kuvaavia suureita ovat MON- ja RON-oktaaniluvut. Oktaaniluku (ON) ilmaisee polttoaineen puristuskestävyyden moottorin sylinterissä eli kertoo bensiinin palamisominaisuuksista ja suurimmasta puristussuhteesta, jota voidaan turvallisesti käyttää kipinäsytytteisissä moottoreissa ilman, että moottori nakuttaa. [23.] Oktaaniluvussa verrataan tutkittavan polttoaineen puristuskestävyyttä iso-oktaaniin (2, 2,4-trimetyylipentaani), jonka ON=100 ja heptaaniin, jonka ON=0. Tutkittavan bensiinin puristuskestävyyttä verrataan seokseen, jossa on eri määrä iso-oktaania ja heptaania ja niiden prosenttimääräinen suhde kertoo oktaaniluvun. Oktaaniluku voi kuitenkin ylittää 100, koska joillakin yhdisteillä on vielä parempi puristuskestävyys kuin puhtaalla iso-oktaanilla. [19; 24.]

Moottorin oktaaniluku (Motor Octane Number, MON) määritetään koemoottorilla. On kehitetty myös erilaisia matemaattisia malleja, joilla voidaan bensiinin koostumuksen perusteella määrittää oktaaniluku ja muita tunnuslukuja testimoottoritestien sijaan.

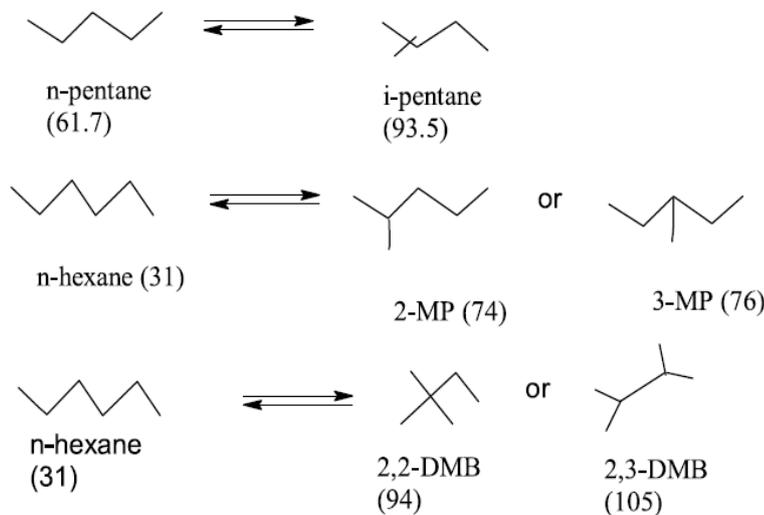
### 3.2.2 Isomeroitumisaste

Parafiinin isomeroitiluku (PIN) on yleisesti käytetty kevytbensiinin ominaisuuksia kuvaava indikaattori. Se ilmaisee haaroittuneiden hiilivetyjen osuuden bensiinissä yhtälön 2 mukaisesti. [25, s. 584]

$$\text{PIN} = \frac{\text{isopentaani tuotteessa}}{\text{C5 parafiinit tuotteessa}} + \frac{(\text{2,2 dimetyylibutaani ja 2,3 dimetyylibutaani tuotteessa})}{\text{C6 tuotteessa}} \quad (2)$$

### 3.3 Kevytbensiinin hydroisomerointi

Kevytbensiinin hydroisomeroinnissa matalan oktaaniluvun n-pentaani ja n-heksaani muutetaan katalyytin avulla haaroittuneiksi hiilivedyiksi. Isomerointi on lievästi eksoterminen katalyyttinen prosessi, joka tehdään tavallisesti kiintokerrosreaktorissa. Reaktio on suhteellisen hidas ja tasapainorajoitteinen. Se suoritetaan höyryfaasissa alhaisissa lämpötiloissa vedyn läsnä ollessa. [25; 26]. Kevytbensiinin hydroisomeroinnin tyypilliset reaktiot on esitetty kuvassa 6, josta voidaan havaita selkeä oktaaniluvun nousu.



Kuva 6. n-parafiinien isomeraatioreaktiot [18, s. 8].

Isomeroitokatalyytit ovat tavallisesti kaksitoimisia niin, että ne sisältävät sekä metallisia että happamia paikkoja. Hydraus/dehydraus tapahtuu tyypillisesti metallilla ja isomeroi-

tuminen/krakkautuminen happopaikoilla niin, että syötön komponentit katkeavat, haaroituvat tai isomeroituvat. [18, s. 10] Isomeroitumis- ja krakkausreaktioiden suhteelliset nopeudet määräävät tuotteen jakauman. Prosessin tärkeimmät reaktiot on listattu taulukkoon 1.

Taulukko 1. Kevytbensiinijakeen tärkeimmät isomerointireaktiot [22].

Major reactions	Reactions	Features
Isomerization	$n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightarrow i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 2\text{-methylpentane}$ $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 3\text{-methylpentane}$ $2\text{-methylpentane} \rightarrow 2,3\text{ dimethyl butane}$	It is a desirable reaction in the isomerization process It is favorable at low temperature and high pressure It enhances the octane number of the product It is exothermic in nature It takes place at both acidic and metallic site of the catalyst
Benzene saturation	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}$	It is a desirable reaction It is highly exothermic in nature and produce a lot of heat It takes place at the metallic site of the catalyst
Hydrocracking	$n\text{-C}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Gas}$	It takes place at higher temperature It decreases the product yield It takes place at acidic site of catalyst
Naphthene ring opening	$\text{MCP} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{-MP}$	It is favored at high temperature It takes place at the metallic site of the catalyst

Biopohjaisen kevytbenziinijakeen syötön  $\text{C}_5/\text{C}_6$ -virrassa voi olla mukana myös aromaatteja, olefiineja ja raskaita hiilivetyjä.

### 3.4 Prosessiolosuhteet ja katalyytit

Toimintatapansa perusteella isomerointiprosessit jaetaan kahteen ryhmään: kerran läpi ja kierrätysprosesseihin. Mitä suurempi oktaaniluku tuotteelle halutaan, sitä suurempi kierrätysasteen on oltava [25]. Kerran läpi -prosessille tuotteen oktaaniluku on tyypillisesti 78–84 ja kierrätysprosessissa 88–92. [26.]

Prosessit voidaan jaotella myös katalyytin mukaan. Eri katalyyteillä on myös tyypilliset lämpötilat ja reaktio-olosuhteet, taulukko 2.

Taulukko 2. Isomerointiprosessien käyttöolosuhteet ja katalyytit [22].

Prosessi- vaihtoehdot	Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cl	Metallioksidi (zirkonia pohjainen)	Zeoliitti	Sulfatoitu oksidi	H-ZSM 5
Syöttö	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	n-butaani	C <sub>7</sub> +hiilivedyt
Paine (bar g)	20-30	15-35	15-30	>15	10-20
LHSV (h <sup>-1</sup> )	1,0-2,0	1,0-3,0	1,0-2,0	6-10	1,5-2,0
Lämpötila (°C)	120-180	180-210	250-270	180-200	160-200
H <sub>2</sub> /hiilivety- suhde	0,1-2,0	1,0-2,0	2,0-4,0	0,06-0,1	1,0-2,0

Hydroisomerointi on vakiintunut kaupallinen öljynjalostusprosessi, mutta biopohjaisen syötön isomeroinnista on vain vähän kokemusta. Isomerointiprosessissa on pienet pääomakustannukset, ja se tuottaa arvokasta tuotetta, jonka tutkimusoktaaniluku (RON) ja aromaattiset pitoisuudet ovat korkeat. Teollisessa käytössä perinteisiä kaupallisia isomerointiprosesseja valmistaa ja lisensoi useampi yritys, joita ovat esimerkiksi [22; 24; 25]

- UOP, Par-isomerointiprosessi PI-242 (sulfatoitu zirkonia), HOT Penex-prosessi (UOP LCC)
- Axens, ATIS 2L (kloorattu alumiinioksidi)
- Neftehim, lisensoi zeoliittikatalyytti (SI-1, Isomalk-1) ja sulfatoidulla zirkoniumoksidilla (SI-2, Isomalk-2).

Ennen käyttöä katalyytit on aktivoitava jollain sille sopivalla aktivaattorilla. Reaktion edessä aktivaattoria voidaan lisätä katalyytin aktiivisuuden ylläpitämiseksi. [25, s. 587]. Katalyyttimyrkkyjä ovat vesi, rikki, typpi, metalliyhdisteet ja muut syötössä olevat yhdisteet, jotka vaikuttavat epäsuotuisasti katalyytteihin. Taulukoon 3 on koottu haitta-aineiden vaikutuksia ja niiden käsittelyvaihtoehtoja.

Taulukko 3. Yleisimmät katalyyttimyrkyt [25, s. 588].

<i>Poison</i>	<i>Effect on Isomerization Catalyst</i>	<i>Treatment</i>
Sulfur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Acts as a temporary catalyst poison</li> <li>• Inhibits catalyst activity</li> <li>• Lowers conversion and octane number</li> <li>• Restoration of activity by removal of sulfur</li> </ul>	Hydrotreating of the naphtha feed
Nitrogen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poisons acidic sites and reduces isomerization activity of the catalyst</li> <li>• Causes ammonium chloride fouling of product coolers and other downstream equipment.</li> </ul>	Hydrotreating of the naphtha feed
Water	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Irreversible poison and shortens catalyst life</li> <li>• Removes catalyst chlorine and reduces activity</li> <li>• Results in equipment corrosion</li> </ul>	Molecular sieve drying of the naphtha feed
Fluorides	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poison the isomerization catalyst by degrading the drier molecular sieves</li> </ul>	Passing feed over hot bed of alumina

FT-tuotteessa ei ole muita katalyyttimyrkkyjä kuin vesi, koska muut katalyyteille haitalliset aineet on pitänyt puhdistaa ennen FT-synteesiä.

#### 3.4.1 Kloorattu alumiinioksidi

Selkeästi eniten käytettyjä katalyyttejä hydroisomeroinnissa ovat klooratut alumiinioksidit (Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl). Niillä on korkea aktiivisuus, joten niitä voidaan käyttää matalissa lämpötiloissa. Näiden katalyyttien käyttöikä on lyhyt noin 2 vuotta, ja niillä on heikko sietokyky jakeessa oleville epäpuhtauksille ja katalyyttimyrkyille. Siksi raaka-aine vaatii esikäsitteilyä ja pienen määrän promoottoria (orgaaninen kloridi) pitämään yllä katalyytin aktiivisuutta. [22.] Reaktion tarvitsema kloridien lisääminen syöttöön katalyytin aktiivisuuden ylläpitämiseksi aiheuttaa korroosiota muualla prosessissa. Lisäksi raaka-aineen puhdistus tekee prosessista kalliin. Klooratut alumiinioksidikatalyytit toimivat 130–170 °C:ssa, joka on termodynaamisesti ihanteellinen lämpötila isoalkaanien saannolle. Niillä saavutettava oktaaniluku on 4–5 yksikköä korkeampi kuin zeoliittipohjaisilla katalyyteillä, taulukko 4.

Taulukko 4. Alumiinioksidi- ja zeoliittikatalyytin prosessivertailu [26].

<b>Prosessiolosuhteet</b>	<b>Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl</b>	<b>Pt-Zeoliitti</b>
Lämpötila (°C)	120–180	250–270
Paine (bar)	20–30	15–30
LHSV (h <sup>-1</sup> )	1–2	1–2
H <sub>2</sub> /hiilivetysuhde(mol/mol)	0,1–2	2–4
Tuotteen RON	83–84	78–80

Kierrätysprosessilla voidaan oktaaniluvuiksi saada 88–92. Yleisimmät katalyyttivalmistajat ovat UOP (I-82, I-84) ja Axens (ATIS-2L). [24; 25.]

### 3.4.2 Zeoliitit

Zeoliitit ovat kiteisiä mikrohuokoisia materiaaleja, joilla on erittäin korkea pinta-ala ja adsorptiokyky. Zeoliittipohjaiset katalyytit sopivat hyvin myös biopohjaisille syötöille, koska ne kestävät hyvin vettä, eivätkä vaadi kalliita raaka-aineen esikäsittelyjä. Ne regeneroituvat helposti, jopa suoraan reaktorissa ja niillä on pitkä käyttöikä noin 10 vuotta. Zeoliitit eivät ole herkkiä katalyyttimyrkyille, ja ne sietävät vettä ja rikkiä erittäin hyvin (<100 ppm). Zeoliittikatalyyttien aktiivisuus rajoittaa isomeraatioktaaniluvun välille 78–80 RON. [25] Haittana on, että niiden korkea käyttölämpötila ei ole edullinen haaroittuneiden isomeerien muodostumiselle. Prosessien merkittävin lisensori on UOP (HS-10-katalyytti). [24.]

### 3.4.3 Sulfatoidut oksidit

Sulfatoidut oksidikatalyytit ovat uusin isomeroitokatalyyttien tyyppi [25]. Niiden haittana on epästabiilisuus korkeissa paineissa ja lämpötiloissa [24]. Oksidien etuina on, että ne ovat hyvin vastustuskykyisiä katalyyttimyrkyille ja ovat pitkäikäisiä sekä regeneroituvia. Metallin, kuten platinan, lisääminen parantaa katalyytin aktiivisuutta ja käyttöikää. [24; 27; 28]. Sulfatoidut oksidit eivät vaadi ylimääräistä veden adsorptiopoistoa tai hydraavaa rikinpoistoa pienten pitoisuuksien ( $\text{H}_2\text{O}$ ; 3–5 ppm,  $\text{H}_2\text{S}$ ; 1–2 ppm) poistamiseen. Katalyytit ovat tehokkaita veden ja vetysulfidin pitoisuuteen 50 ppm saakka. [28.]

### 3.5 Biosyötön erityispiirteet

Sinällään isomerointi ei ole riippuvainen siitä, onko syöttö fossiilinen vai biopohjainen. Erot ovat lähinnä yksittäisten komponenttien suhteissa ja vesipitoisuudessa. FT-syötössä on myös  $\text{C}_5$ – $\text{C}_6$ -olefiineja, joita fossiilisessa syötössä normaalisti ei ole. Eroavaisuutena fossiiliseen jakeeseen ei syötössä ole mukana rikkiä ja metalleja, koska ne on poistettu FT-synteesin toiminnan varmistamiseksi. Sen sijaan syötössä on tyypillisesti noin 200 ppm vettä, jolle isomeroitiprosessissa yleisimmin käytetty alumiinioksidikatalyytti on erityisen herkkä, taulukko 5. [19; 20.]

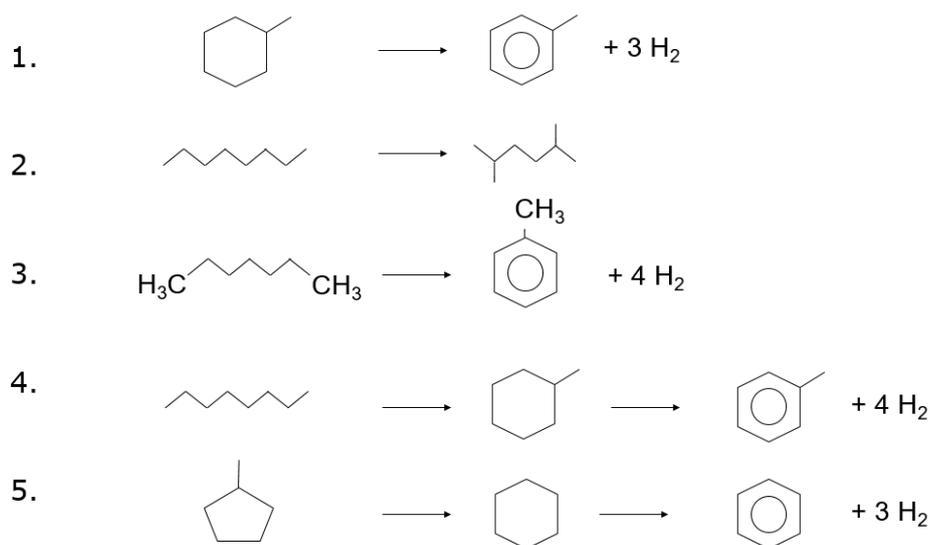
Taulukko 5. Syötön epäpuhtauksien sietokyky eri katalyyteilla [20].

Syötettävän raaka-aineen olosuhteet	Kloorattu alumiini	Zeoliitti	Metallioksidi
Rikki (ppm)	ei yhtään	< 200	< 20
Vesi (ppm)	ei yhtään	< 200	< 20
Bentseeni %	< 2	< 10	< 2
C <sub>7</sub> <sup>+</sup> %	< 2	< 5	< 2

Alumiinioksidikatalyytin tilalle on tutkittava kosteutta sietäviä katalyyttejä, mikäli halutaan isomeroida biopohjaista bensiinijaetta.

### 3.6 Raskasbensiinin reformointi

Reformointi on isomeroinnin ohella yksi tärkeimmistä bensiinin valmistuksen perusprosesseista. Sen tehtävänä on nostaa raskasbensiinijakeen n-alkaanien C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>(C<sub>12</sub>) oktaanilukua. Reformointi tuottaa parafiineista ja nafteneista pääasiassa korkeaoktaanisia aromaattisia yhdisteitä. [22; 25; 29.] Prosessin tyypilliset reaktiot syklisoituminen, dehydraus ja isomeroituminen, kuvassa 7.



Kuva 7. Katalyyttisen reformoinnin reaktiot [18; 30].

Kuvassa 7 ensimmäinen reaktio on syklisoituminen eli sykloalkaanien aromatisoituminen, toinen on isomeroituminen, joka on samankaltainen kuin kevytbensiinillä, erona on vain ketjun pituus. Kolmannessa reaktiossa tapahtuu syklisoituminen. Kuvan 7 neljäs

reaktio on dehydro syklistoituminen, jossa muodostuu bentseenirenkaita. Viides reaktio on dehydroisomeroituminen.

Reformoinnissa molekyylin koko pysyy samana, mutta atomien järjestys molekyylin sisällä muuttuu. Katalyytin avulla saadaan reformoinnissa nostettua matalaoktaanisen bensiinin oktaanilukua RON 40–50:stä RON 90–100. Prosessissa suoraketjuiset yhdisteet haaroittuvat ja sykliiset yhdisteet aromatisoituvat tuottaen samalla vetyä. [18; 31; 32.]

Katalyytti on tyypillisesti platina aluminakantajalla (Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja se sisältää metalli- ja happofunktiot [33]. Teollisessa käytössä olevat prosessit katalyyttiseen reformointiin on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Teollisia reformointiprosesseja ja niiden käyttöolosuhteita [29, s. 9987].

Type of Process	Features and Conditions				Advantages	Disadvantages
	Pressure	Temperature	Octane number of reformat	Catalyst system		
SRCRP	High pressure (200 to 300 psig)	High Temperature (480-510°C)	85-100	fixed-bed catalyst system	—	*Process needs to shut-down of the operation for catalyst regeneration. * Once every six month to two years for regenerating of the catalyst in situ.
CRCRP	Low pressure (200 psig)	High Temperature (515-520°C)	100-104	fixed-bed catalyst system	*Process does not need shut-down of the operation for catalyst regeneration, but it uses a swing reactor which allows for one of the reactor to undergo in-situ regeneration while the other reactors are in operation. *Overall catalyst activity, conversion, consistent hydrogen purity.	*The interval between two regenerations for each reactor is requested a few weeks to a few months. *Complex nature of the reactor switching control as well as needs for higher safety precautions
CCRRP	Low pressure (50 psig)	High Temperature (515-528°C)	95–108	move-bed catalyst system	* Process does not need shut-down of the operation for catalyst regeneration, where the catalyst regeneration occurs continuously in a special regenerator. * Process produces hydrogen gas continuously at higher catalyst activity and yield. * High yield of hydrogen with lower required recycle ratio.	—

Uusissa laitoksissa yleisimmin käytössä jatkuvasti regeneroitava prosessi, CCRRP (Continuous catalytic regeneration reformer process) [29].

## 4 Kokeellinen osa

Laboratoriokokein tehdyn tutkimuksen tavoitteena oli tutkia hydroisomerointia eri katalyyteillä ja hankkia tietoa biopohjaisen syötön isomerointiin sopivista katalyyteistä. Työ toteutettiin koesuunnitelman mukaisesti, jota tarkennettiin työn edetessä.

Kokeissa käytettiin kahta 0,5 p-% platinaa sisältävää eri kantajalla olevaa katalyyttiä, joita ei ollut testattu aiemmin biopohjaisen kevytbensiinin hydroisomerointiin. Katalyyttejä testattiin kahdessa toisistaan merkittävästi poikkeavassa testiolosuhteessa muuttaen reaktorin lämpötilaa, syötön virtausnopeutta ja vesipitoisuutta. Mitattavia suureita kokeissa olivat

- parafiinien isomeroitumisaste (PIN)
- hydrautumisaste
- krakkautusaste.

### 4.1 Laitteisto

Koeajot suoritettiin paineistetussa putkireaktorissa ja tuotteiden analysointi tehtiin online-kaasukromatografisesti.

#### 4.1.1 Hydroisomeroinnin koelaitteisto

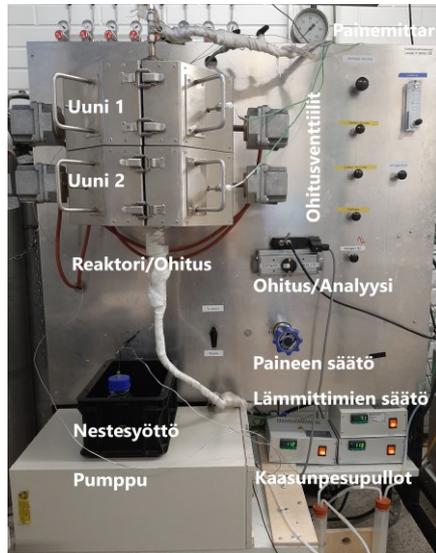
Taulukossa 7 on käytetyn putkireaktorikoelaitteiston tiedot.

Taulukko 7. Koelaitteiston tiedot

Materiaali	Haponkestävä teräs AISI-316
Putkireaktori	Pituus: 420 mm Halkaisija: 12 mm
Uuni	Kaksilohkoinen, lämpötilamittarit
Nestesyöttö	Jasco, ja Agilent isokraattiset HPLC-pumput
Kaasusyöttö	Bronkhorst-massavirtasäätimet (liite 2)

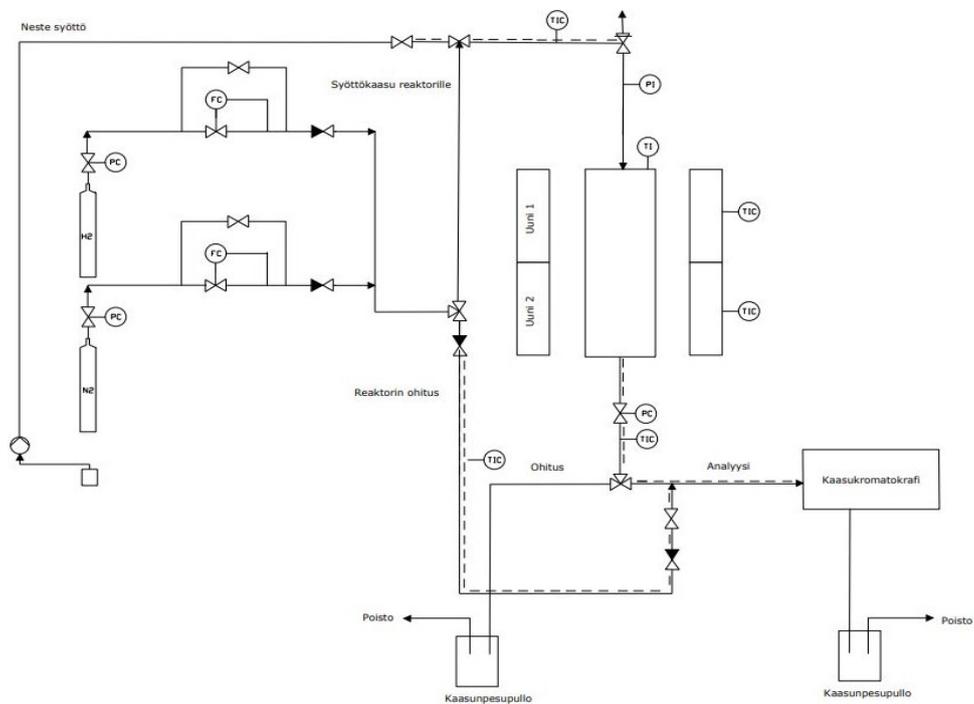
Reaktoriin syötettiin vetyä koeajojen aikana ja typpeä käynnistysvaiheessa, paineteissa sekä lepotilassa. Reaktorin lämpötilaa ohjattiin uunien 1 ja 2 lämpötilasäätimillä.

Syöttökaasuja ohjattiin kahdella massavirtasäätimellä, liite 2. Tutkimuksessa käytettiin kuvan 8 mukaista paineistettua koelaitteistoa.



Kuva 8. Tutkimuksissa käytetty koelaitteisto.

Laitteiston virtauskaavio on kuvassa 9.



Kuva 9. Koelaitteiston virtauskaavio.

Koesarjojen aikana laitteistoon lisättiin lämmittimiä (katkoviiva), jotka estivät nestesyötön lauhtumista putkistoon ajojen aikana. Lisäksi poistettiin ylimääräistä putkistoa ja vaihdettiin rikkoontuneet pumput toisiin.

#### 4.1.2 Kaasukromatografi

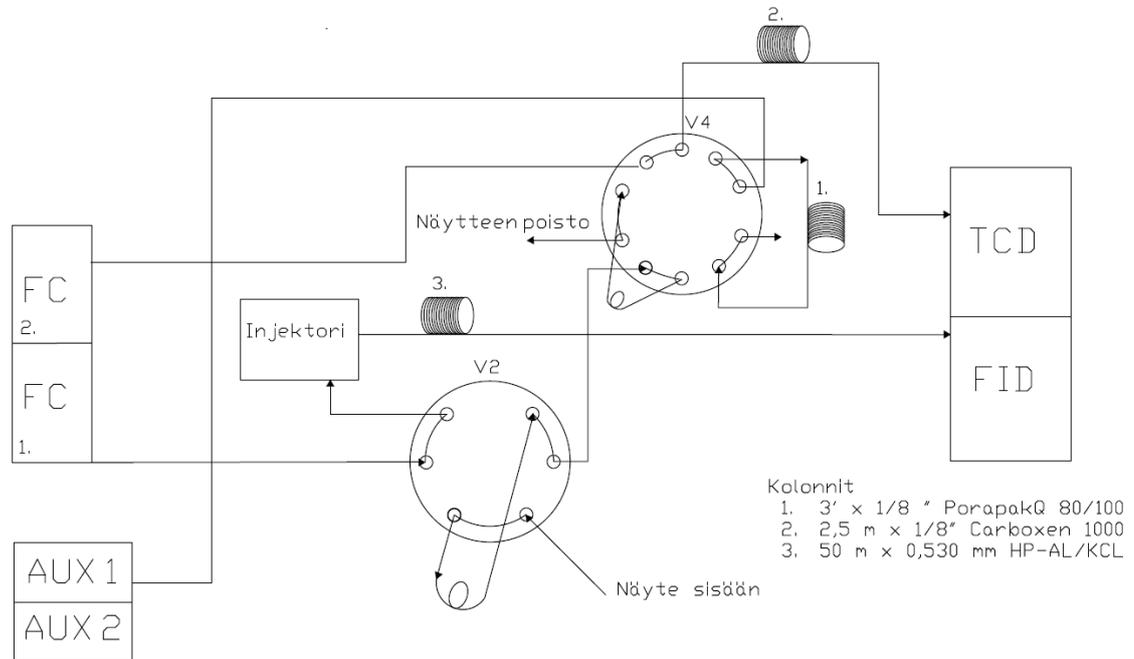
Kaasukromatografissa aineiden erottaminen tapahtuu kahden eri faasin välillä. Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on tuotteiden kanssa reagoimaton kantokaasu ja pysyvä faasina nestettä. Laitteessa sisällä on kolonni, jonka läpi näytteen eri kemialliset ainesosat kulkevat kaasuvirrassa. Eri ainesosat liikkuvat eri nopeuksilla riippuen niiden kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista sekä vuorovaikutuksesta paikallaan olevan stationaarifaasin kanssa. Kun kemikaalit poistuvat kolonnin päästä, ne ohjautuvat detektorille, joka tuottaa komponenteista signaalit piikkeinä tietokoneelle. Kolonnissa olevan kiinteän vaiheen tehtävänä on erottaa eri komponentit, joilla kaikilla on oma retentioaika. Retentioaika kuvaa aikaa, joka kuluu yhdisteen kulkeutumiseen systeemin läpi. Koeajojen näytteet analysoitiin kuvan 10 mukaisella HP 5890 Series II on-line kaasukromatografilla (GC).



Kuva 10. Tutkimuksessa käytetty HP 5890 Series II -kromatografi.

Kromatografi koostui kahdesta linjasta. Linjassa 1 on liekki-ionisaatiodektori, FID ja linjassa 2 lämmönjohtokykydetektori, TCD. Näytteet syötettiin pneumaattisilla venttiileillä. TCD-linjassa kantokaasuna oli inertti argon (Ar) ja FID-linjassa helium (He). GC:n yksittäinen ajo kesti 36,3 minuuttia, jonka jälkeen kolonnin lämpötila laskettiin 60 °C:seen, ja seuraava ajo aloitettiin. Koepisteiden vaihdoksien välillä odotettiin vähintään

30 min reaktio-olosuhteiden stabiloitumista ennen seuraavan analyysin ottamista. Liitteessä 3 on esitetty ajoissa saadut tyypilliset kromatogrammit FID- ja TCD-linjassa. Kuvassa 11 on esitetty GC:n virtauskaavio ja käytetyt kolonnit.



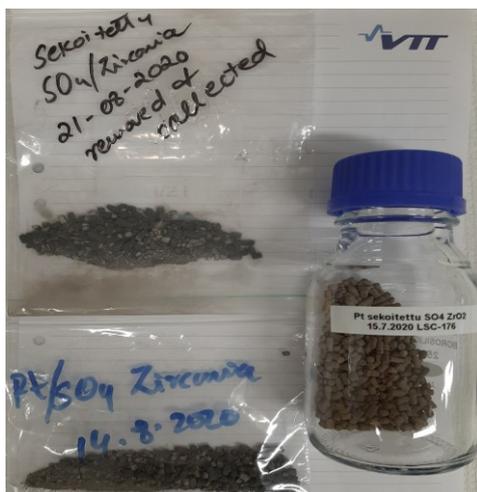
Kuva 11. GC:n virtauskaavio.

Tulokset analysoitiin menetelmällä, joka erotteli parafiinit, isoparafiinit, olefiinit ja nafteenit ja antoi pitoisuudet paino- ja tilavuusprosentteina. [34; 35; 36.]

## 4.2 Katalyytit

Kokeelliseen osaan valittiin kaksi katalyyttiä, joiden tiedettiin sietävän vettä yleisintä platinakatalyyttiä paremmin ja odotettiin toimivan isomeroitusreaktioissa luvun 3.3 mukaisesti. Kokeissa käytettiin 0,5 p-% platinaa sisältäviä sulfatoituja H-mordeniitti- eli Pt-Zeol- (Pt-SO<sub>4</sub>-zeoliitti) ja zirkonia- eli Pt-Zr- (Pt-SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>) pohjaisia katalyyttejä. Pt-Zr- ja Pt-Zeol-katalyyttejä ei ollut käytetty VTT:llä aikaisemmin, ja insinööritöön tavoitteena oli tutkia katalyyttien soveltuvuutta FT-kevytbensiinin hydroisomerointiin. Katalyytit valmistettiin märkäimpregnoinnilla VTT:llä liitteen 4 ohjeiden mukaisesti. Kantajamateriaalina käytettiin

tettiin Pt-Zr-pellettejä sekä Pt-Zeol-jauhetta. Kalsinoinnin tarkoituksena oli poistaa metallisuolat niin, että jäljelle jää metallioksidit. Reaktori pakattiin niin, että alimpana oli metallisauva ja sen päällä kvartisivilla sekä katalyytti. Laitteiston kokoamisen jälkeen katalyytti aktivoitiin eli pelkistettiin ennen käyttöä: (300 °C/180 min, 5 °C/min) ilmanpaineessa vety- ja typpivirrassa (50 ml/min). Kuvassa 12 on esitetty Pt-Zr-katalyytti ennen ja jälkeen koeajon.



Kuva 12. Pt-Zr-katalyytti ennen ja jälkeen koeajon.

Koeajon aikana käytössä olleet pelletit tummuivat ja muuttuivat hienojakoiseksi sekä tuhkamaiseksi, kuten kuvassa 12.

### 4.3 Reaktio-olosuhteet

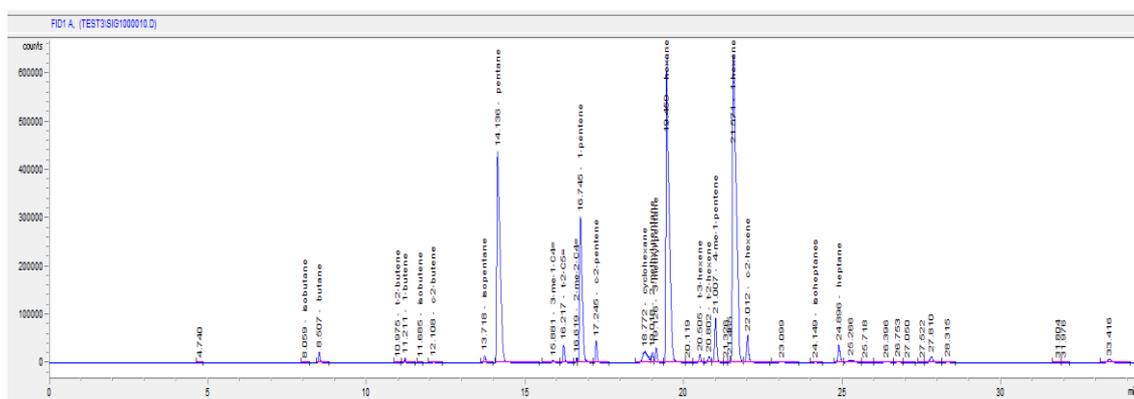
#### 4.3.1 Suunnittelumuuttujat

Kvantitatiivisia suunnittelumuuttujia olivat lämpötila, virtausnopeus ja syötön vesipitoisuus. Nestesyötön ja vetyvirran virtausnopeudet laskettiin liitteen 5 mukaisesti. Nestesyötön nopeus valittiin kirjallisuudessa esitettyjen tyypillisten LHSV-arvojen mukaan ja kaasusyöttö suhteutettiin siihen niin, että  $\frac{H_2}{\text{hiilivety}}$ -moolisuhteeksi valittiin 1:1 olettaen syöttö puhtaaksi n-pentaaniksi. Lisäkokeissa kokeiltiin myös pienempää vetyvirtauksen määrää ( $\frac{H_2}{HC} = \frac{1}{2}$ ).

Operointilämpötilat valittiin liitteen 6 HSC-ohjelmalla [37] laskettujen heksaani- ja n-pentaanitasapainokuvaajien sekä taulukossa 2 esitettyjen kirjallisuusarvojen perusteella. Kirjallisuuden mukaan insinööryöhön valitulle Pt-Zr-katalyytille sopiva toiminta-alue on 180–210 °C ja Pt-Zeol-katalyytillä 160–270 °C. Isomerointireaktio tapahtuu kaasufaasissa, joten tasapainokäyrien avulla selvitettiin, miten aineet käyttäytyvät eri lämpötiloissa. Tasapaino rajoittaa saantoa ja konversio laskee, mitä korkeampiin lämpötiloihin siirrytään. Suotuisat käyttöolosuhteet kevytbensiinin hydroisomerointiin ovat katalyytistä riippuen noin 160–280 °C.

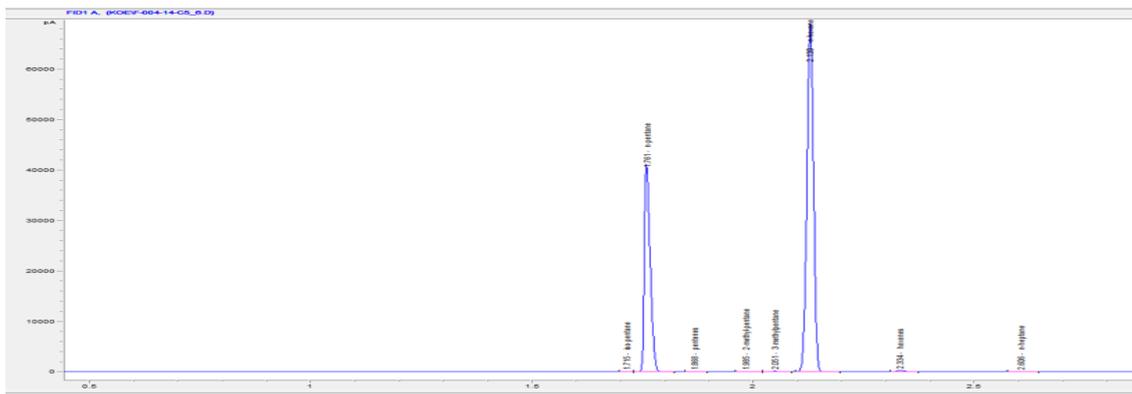
#### 4.3.2 Lähtöaineet

Lähtöaineena oli noin 200 ppm vettä sisältävää ”kostea syöttöä” eli FT-kevytbensiini-jatetta (<80 °C), jonka PIN-arvo oli 1,8. GC-analyysin perusteella lähtöaineessa oli 49,4 % olefiineja eli tyydyttymättömiä kaksoissidoksellisia hiilivetyjä, joita fossiilisessa tuotteessa ei yleensä ole. Lähtöaineen vesipitoisuudeksi määritettiin Karl-Fischer-titrausmenetelmällä (KF-titraus) noin 200 ppm. Kuvassa 13 on esitetty lähtöaineena toimineen kosteansyötön kromatogrammi ja tuotejakauman piikit ennen koeajoja.



Kuva 13. Lähtöaineen kromatogrammi ennen koeajoja (FID).

Vertailun vuoksi koeajoja tehtiin myös puhtaista kemikaaleista valmistetulla seoksella, joka ei sisältänyt olefiineja. Malliaineena toimi 100 ppm vettä sisältävä pentaani-heksaaniseos (1:2), jonka tarkoituksena oli muistuttaa koostumukseltaan fossiilista syöttöä. Lisäkokeissa käytetyn pentaani-heksaaniseoksen kromatogrammi ennen koeajoja on esitettyä kuvassa 14.



Kuva 14. Pentaani-heksaaniseoksen kromatogrammi ennen koeajoja (FID).

Taulukossa 8 on lähtöaineena käytettyjen syöttöjen koostumukset sisältäen parafiinien ja olefiinien määrät (p-%) hiililuvuittain.

Taulukko 8. Lähtöaineen ja lisäkokeissa käytetyn pentaani-heksaaniseoksen koostumus.

Hiililuku	Lähtöaine (p-%)	Pentaani-heksaaniseos (p-%)
C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub>	0,0	0,0
C <sub>4</sub>	0,7	0,0
C <sub>5</sub> parafiinit	18,9	34,2
C <sub>5</sub> olefiinit	11,8	0,0
C <sub>6</sub> parafiinit	30,0	65,5
C <sub>6</sub> olefiinit	37,4	0,0
C <sub>7</sub>	1,2	0,0

Biopohjaisen ja surrogaatin lähtöaineet erosivat toisistaan niin, että pentaaniheksaaniseoksessa ei ollut mukana olefiineja ja se sisälsi puolet enemmän C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> parafiineja kuin kosteassyöttö.

#### 4.3.3 Syötön kuivaus

Kolmantena syöttönä koesuunnitelmassa toimi kuivatettu kosteassyöttö. Kosteassyöttö kuivattiin liitteen 7 mukaisesti ensin natriumsulfaatilla (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ja sen jälkeen kalsiumkloridilla (CaCl<sub>2</sub>). Lopuksi sentrifugilla poistettiin sakka, jotta tuotteesta saatiin kirkasta nestettä. Taulukossa 9 on esitettyä KF-titrauksella määritetyt syötön kosteusprosentit lähtöaineessa ja kuivatussa syötössä.

Taulukko 9. Koeajoissa käytettyjen syöttöjen kosteuspitoisuus.

Syöttö	Lähtöaine [ppm]	Kuivattu [ppm]	Pentaani-heksaaniseos
Erä 1	200	100	100
Erä 2	200	100	100

#### 4.4 Koesuunnitelma

Koesuunnitelma toteutettiin  $2^N$ -koesuunnitelmalla ja sitä täydennettiin lisätesteillä. Suunnittelumuuttujina olivat lämpötila, vesipitoisuus ja LHSV-arvot kahdella eri katalyyteille ominaisella tasolla. Koesuunnitelmaa muokattiin työn edetessä. Muuttajat koodattiin yhtälön 3 mukaisesti.

Koodausyhtälö:

$$\bar{Z}_i = \frac{z_i - \bar{z}}{\frac{\Delta z_i}{2}} \quad (3)$$

Yhtälössä  $\bar{Z}$  on koodattu suure, fysikaalinen koodaamaton suure on  $z$ ,  $\bar{z}$  on muuttujan  $z$  keskiarvo ( $\frac{z_{max} - z_{min}}{2}$ ), on muuttujan  $\Delta z$  vaihteluvälin pituus ( $z_{max} - z_{min}$ ) ja muuttujan  $z$  askel on  $\frac{\Delta z_i}{2}$  [38].

Takaisinkoodaus:

$$z_i = z_i + \bar{Z}_i * \frac{\Delta z_i}{2} \quad (4)$$

Koesuunnitelma muodostui  $2^N$ - (1–8), keskipiste- (9–10), matalan  $H_2$ -virtauksen (11–14) ja pentaani-heksaaniseoskokeista (15–18). Esikokeiden jälkeen kokeet satunnaistettiin tutkimuksen luotettavuuden takaamiseksi. Kokeet suoritettiin satunnaistetussa järjestyksessä. [38.] Taulukossa 10 on Pt-Zr-katalyytille käytetyt suunnittelumuuttujien arvot.

Taulukko 10. Suunnittelumuuttujien arvot Pt-Zr-katalyytille.

	Lämpötila X <sub>1</sub> [°C]	Tilavuusvirta X <sub>2</sub> [ml/min]	Syötön vesipitoisuus X <sub>3</sub> [ppm]
Minimi	150	1	100
Maksimi	180	3	200
Keskipiste	165	2	100

Taulukossa 11 on Pt-Zr-katalyytille tehty koesuunnitelma koodattuna.

Taulukko 11. Koodattu koesuunnitelma Pt-Zr-katalyytille.

KOE	Suoritusjärjestys	X <sub>1</sub> [°C]	X <sub>2</sub> [ml/min]	X <sub>3</sub> [ppm]
1	4	-1	-1	-1
2	5	-1	-1	1
3	3	-1	1	-1
4	6	-1	1	1
5	10	1	-1	-1
6	1	1	-1	1
7	9	1	1	-1
8	2	1	1	1
9	8	0	0	-1
10	7	0	0	-1
11	12	-1	1	1
12	14	1	-1	1
13	13	1	1	1
14	11	-1	-1	1
15	4	-1	-1	-1
16	5	-1	1	1
17	3	1	-1	-1
18	6	1	1	1

Taulukossa 12 on Pt-Zeol-katalyytille käytetyt suunnittelumuuttujien arvot.

Taulukko 12. Suunnittelumuuttujien arvot Pt-Zeol-katalyytille.

	Lämpötila X <sub>1</sub> [°C]	Tilavuusvirta X <sub>2</sub> [ml/min]	Syötön vesipitoisuus X <sub>3</sub> [ppm]
Minimi	230	1	100
Maksimi	280	3	200
Keskipiste	255	2	100

Taulukossa 13 on Pt-Zeol-katalyytille tehty koesuunnitelma koodattuna.

Taulukko 13. Koodattu koesuunnitelma Pt-Zeol-katalyytille.

KOE	Suoritusjärjestys	X <sub>1</sub> [°C]	X <sub>2</sub> [ml/min]	X <sub>3</sub> [ppm]
1	8	-1	-1	-1
2	4	-1	-1	1
3	3	-1	1	-1
4	2	-1	1	1
5	10	1	-1	-1
6	9	1	-1	1
7	7	1	1	-1
8	1	1	1	1
9	6	0	0	-1
10	5	0	0	-1
11	12	-1	1	1
12	14	1	-1	1
13	13	1	1	1
14	11	-1	-1	1
15	18	-1	-1	-1
16	17	-1	1	1
17	15	1	-1	-1
18	16	1	1	1

Koevirhe eli kokonaisvirhe ilmenee tulosten vaihteluna koetoistojen välillä. Koevirhe määritettiin laskemalla kokeiden 1–8 koepisteiden toistoista otoskeskihajonta.

#### 4.5 Koeajot

Kokeellinen osa aloitettiin esikokeilla. Esikokeissa käytettiin katalyytteinä Pt-Zeol- ja Pt-Zr-katalyyttiä. Esikokeissa käytetyn Pt-Zr-katalyytin valmistustapa poikkesi liite 4:n ohjeesta niin, että pelletit upotettiin 3 tunniksi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-liuokseen eikä sekoitettu magneettisekoittajalla. Varsinaiset koesuunnitelman mukaiset testit tehtiin ohjeiden mukaisella ”sekoitetulla” Pt-Zr-katalyytillä. Sekoitetulla Pt-Zr-katalyytillä ei pystytty nousemaan esikokeissa käytettyyn 180–240 °C:n lämpötilaan. Reaktorissa tapahtui eksotermisiä reaktioita, ja reaktorin lämpötila nousi voimakkaasti eikä saavuttanut tasapainoa. Lämpötilan nousun oletettiin johtuvan olefiinien hydrautumisesta ja krakkautumisesta. Esikokeissa käytettiin 8 g upotettua Pt-Zr-katalyyttiä, jonka lisäksi reaktoriin laitettiin 8 g piikarbiidia (SiC) täyteaineeksi. Varsinaisissa koeajoissa käytettiin 16 g sekoitettua Pt-Zr-katalyyttiä. Sekoitetun Pt-Zr-katalyytin arveltiin olevan liian hapan ja aiheuttavan lämpötilan nousun ja olefiinien hydroisomeroitumisen ja krakkautumisen.

Esikokeiden valmistuttua koeajot etenivät Pt-Zr- ja Pt-Zeol-katalyyteille tehtyjen koesuunnitelmien mukaisesti satunnaistetussa järjestyksessä. 2<sup>N</sup>-koesuunnitelman testien jälkeen kokeita suoritettiin pienemmällä H<sub>2</sub>-virtauksella ja pentaani-heksaaniseoksella sekä toistamalla yksitällisiä koepistettä tuloksien luotettavuuden selvittämiseksi. H<sub>2</sub>-koeajot suoritettiin ainoastaan alkuperäisellä kostealla syötöllä. H<sub>2</sub>-ajoissa (11–14) haluttiin testata, onko matalan vetyvirtauksen määrällä ( $\frac{H_2}{HC} = \frac{1}{2}$ ) vaikutusta PIN-arvoon. Pentaani-heksaaniseosajot (15–18) tehtiin kummallekin katalyytille puhtaalla pentaani-heksaaniseoksella, joka ei sisältänyt olefiinejä. Kokeiden tarkoituksena oli vertailla biopohjaisen kevytbensiinin koostumusta fossiiliseen syöttöön. Koeajojen koesarjojen aikana vaihdettiin nestesyötön koostumusta, mutta syöttökaasu pysyi samana.

#### 4.6 Tulokset

Kaasukromatografista saatujen tuloksien laskentaan käytettiin liitteen 8 laskentapohjaa. Luvussa 4.6 Pt-Zr- ja Pt-Zeol-katalyyteille esitettyjen kaavioiden ja taulukoiden pohjana käytettiin koeajopisteille laskettujen keskiarvojen tuloksia, jotka ovat koottuna liitteeseen 9. Työn aikana tutkittujen mitattavien suureiden regressioanalyysitulokset koottiin liitteeseen 10. Reaktorille asetut ja koeajoissa mitatut todelliset lämpötilat on koottu taulukoon 14 katalyyteittäin ja nestesyötön mukaan.

Taulukko 14. Nestesyöttöjen lämpötilat reaktorissa katalyytin mukaan.

Katalyytti	Nestesyöttö	T <sub>asetettu</sub> [°C]	T <sub>mitattu</sub> [°C]	T <sub>asetettu</sub> [°C]	T <sub>mitattu</sub> [°C]
Pt-Zr	kosteaa	150	152,4	180	196,5
	kuivattu	150	153,5	180	188,0
	pentaani-heksaaniseos	150	149,0	180	181,2
Pt-Zeol	kosteaa	230	231,0	280	280*
	kuivattu	230	230*	280	280*
	pentaani-heksaaniseos	230	231,0	280	282,5

\*T<sub>tod</sub> ei tiedossa

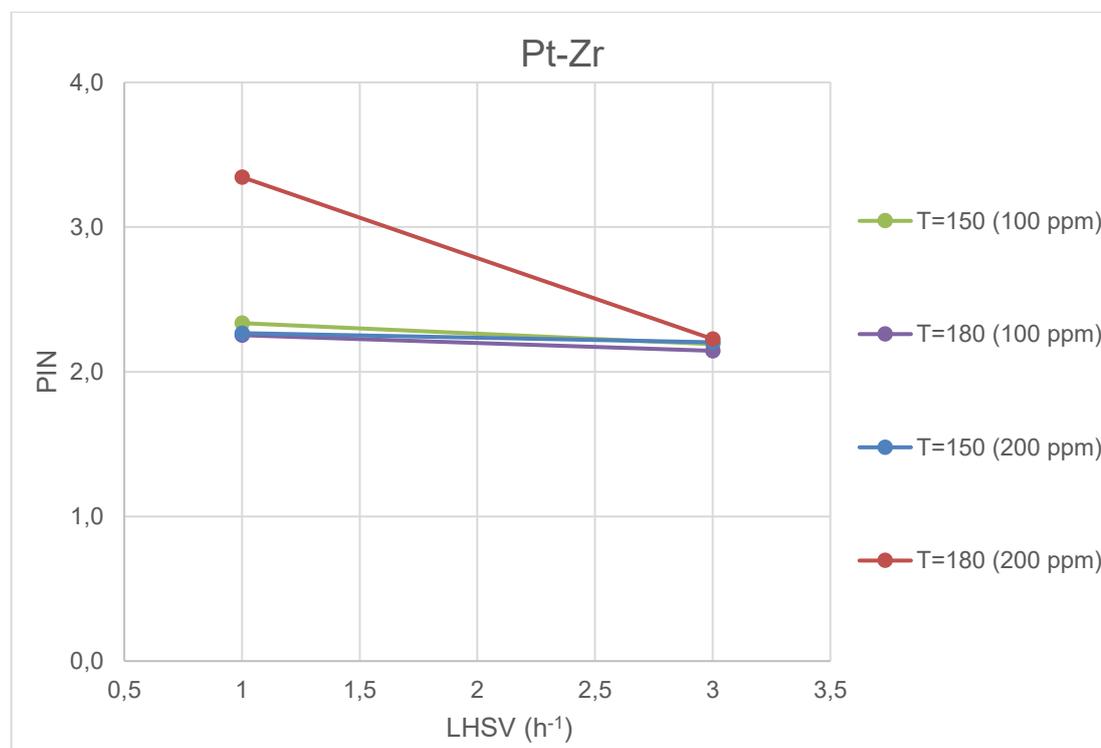
Yksittäistä katalyyttierää käytettiin noin 85 tunnin ajan, jonka jälkeen reaktori jäähdytettiin ja käytetty katalyytti kerättiin talteen. Osat puhdistettiin, tarkastettiin ja uusi katalyytti valmistettiin käyttöön.

#### 4.6.1 Isomeroitumisaste

Parafiinin isomerointiluku PIN laskettiin luvussa 3.2.2 esitetyn yhtälön 2 mukaisesti. PIN-arvon tulisi olla kevytbensiinin alueella 80–100, jotta tuote olisi käyttökelpoista. Haaroituneiden hiilivetyjen osuudet bensiinissä eivät nousseet toivotulle tasolle koeajojen aikana. Yhtälössä 5 on esitetty esimerkki PIN-arvon laskennasta. Esimerkin laskentaan on käytetty liite 8:n laskentapohjan tuloksia.

$$PIN = 100 * \left( \frac{5.9 * 10^6 \frac{g}{mol}}{5.9 * 10^6 \frac{g}{mol} + 1.2 * 10^7 \frac{g}{mol}} + \frac{0,0 \frac{g}{mol}}{0,0 \frac{g}{mol} + 8.1 * 10^6 \frac{g}{mol} + 5.5 * 10^6 \frac{g}{mol} + 1.4 * 10^7 \frac{g}{mol}} \right) = 33,3 \quad (5)$$

Pt-Zr-katalyytillä saatu prosenttimääräinen PIN on esitetty prosessiolosuhteiden mukaan kuvassa 15 ja 16.

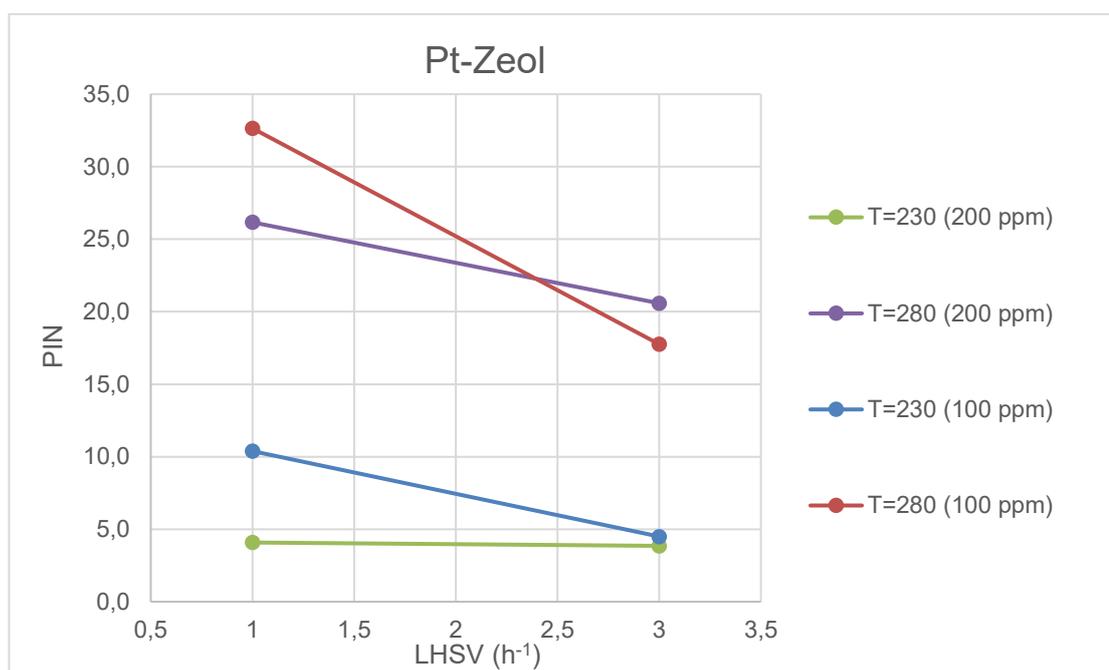


Kuva 15. Pt-Zr-katalyytillä saatu PIN.

Pt-Zr-katalyytille saadut PIN-arvot olivat  $\leq 3,5$  molemmilla nestesyötöillä kaikissa olosuhteissa. Koska PIN-arvot eivät nousseet koeajojen aikana paljoa lähtöaineen PIN-ar-

voa korkeammalle, Pt-Zr-katalyyttiä ei analysoitu muilla katalyytin käytettävyyden mittareilla. Vastaavalla katalyytillä ei suositella jatkamaan koesarjojen tekemistä tulevaisuudessa, sillä saadut tulokset olivat huonoja. Lisäksi korkeammissa lämpötiloissa katalyytti alkoi hydraamaan ja krakkaamaan voimakkaasti, minkä seurauksena reaktioita oli vaikea hallita.

Pt-Zeol-katalyytillä saadut PIN-arvot olivat huomattavasti parempia kuin Pt-Zr-katalyytille saadut tulokset ja PIN-arvot olivat parhaimmallaan jopa 33,3 kuvan 16 mukaisesti.



Kuva 16. Pt-Zeol-katalyytillä saatu PIN.

Pt-Zeol-katalyytillä PIN-arvot nousivat yli 25–30 yksikköä lähtöarvosta. Parhaimmat tulokset saavutettiin 280 °C: lämpötilassa, LHSV:n arvossa 1 h<sup>-1</sup> ja 100 ppm vettä sisältävällä syötöllä.

Tulosten mukaan lämpötilalla oli selkeä vaikutus PIN-arvoon ja selitysaste oli 99,5 % regressioanalyysissä luottamustasolla 95 %. PIN-arvon vastemuuttujan malli merkitsevien kertoimien mukaan yhtälössä 6.

$$y = 14,9 + 9,3 * X_1 + (-3,4) * X_2 + (-1,3) * X_3 + (-1,8) * X_1 * X_2 + 1,8 * X_2 * X_3 \quad (6)$$

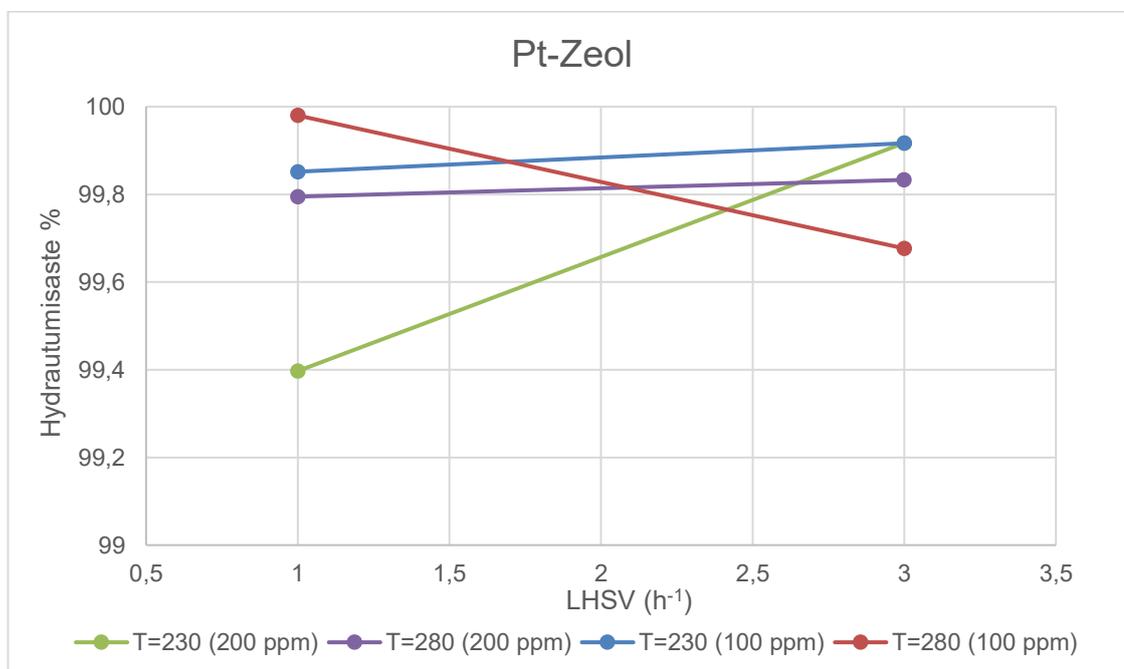
Korkea lämpötila edisti huomattavasti PIN-arvon nousua. Lämpötilaa ei voida kuitenkaan nostaa paljoa nykyisiä lämpötila-arvoja korkeammaksi, sillä tasapainotila alkaa rajoittaa saantoa.

Isomeraatioreaktio on hidas, ja siksi virtausnopeudella on huomattava merkitys reaktiosta saatavaan tuotejakaumaan. Hidas virtausnopeus edistää PIN-arvon nousua. Kuvassa 16 LHSV-arvon laskeminen 3:sta 1:een lisäsi PIN-arvoa noin 15 yksikköä.

Kostealle syötölle tehdyissä kokeissa PIN-arvo oli matalampi kaikissa tapauksissa, ja siksi olisi suositeltavaa tehdä kokeita vähemmän vettä sisältävällä nestesyötöllä, jonka kosteuspitoisuus olisi merkittävästi pienempi kuin 100 ppm.

#### 4.6.2 Hydrautumisaste

Olefiinien määrä kokeissa toimi hydrausaktiivisuuden mittarina. Hydrautumisaste kertoo, kuinka suuri osa lähtötuotteesta olleista olefiinien kaksoissidoksista hydrautui parafiineiksi isomerointireaktion yhteydessä. Kuvassa 17 on Pt-Zeol-katalyytillä saatu hydrautumisaste.



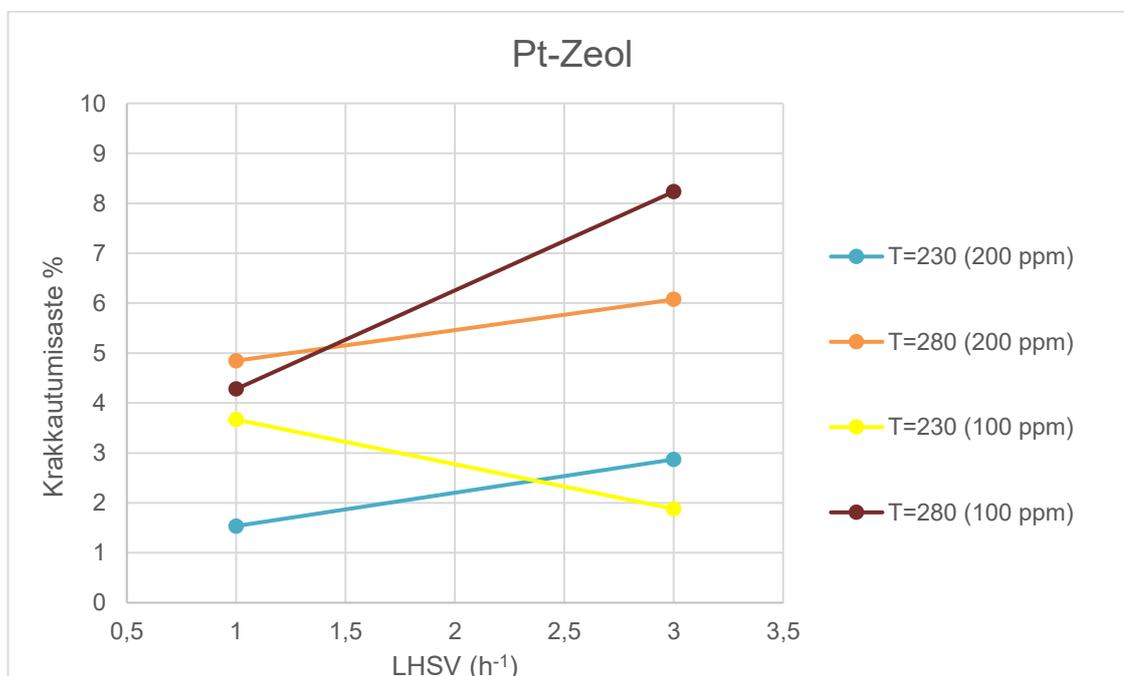
Kuva 17. Pt-Zeol-katalyytillä saatu hydrautumisaste.

Kuvan 17 mukaan syötön kosteuspiitoisuudella ei ollut juurikaan vaikutusta hydrautumisasteeseen. Tulos on erittäin hyvä, sillä lähtöaine hydrautui kaikissa olosuhteissa lähes kokonaan eli 99-prosenttisesti.

Lähtöaineessa olevien olefiinien hydrausreaktiot aiheuttavat kuitenkin ongelmia, sillä reaktio on hyvin eksotermisen ja tuottaa paljon lämpöä. Hydrautumisreaktiota on vaikea kontrolloida, ja lämpötila saattaa ”karata” helposti, kuten esikokeiden aikana huomattiin. Pahimmillaan hydrausreaktiot voi aiheuttaa vaaratilanteita, ja siksi sitä on tärkeä tarkkailla ennen kuin tasapaino saavutetaan.

#### 4.6.3 Krakkautumisaste

Alkutuotteessa ei ollut mukana kevyitä hiilivedyjä, ja siksi kolmanneksi tutkittavista parametreista valittiin krakkautuminen. Krakkautumisaste kertoo, kuinka monta prosenttia lähtöaineen pitkäketjuisista hiilivedyistä pilkkoontui kevyemmiksi hiilivedyiksi. Pt-Z-katalyytillä hiiliatomien välisten sidosten katkeamista tapahtui parhaimmillaan 4,2 %, kun Pt-Zeol-katalyytillä arvo oli puolet enemmän eli 8,2 %. Kuvassa 18 Pt-Zeol-katalyytin krakkautuminen valituissa reaktio-olosuhteissa.



Kuva 18. Pt-Zeol-katalyytillä saatu krakkautumisaste.

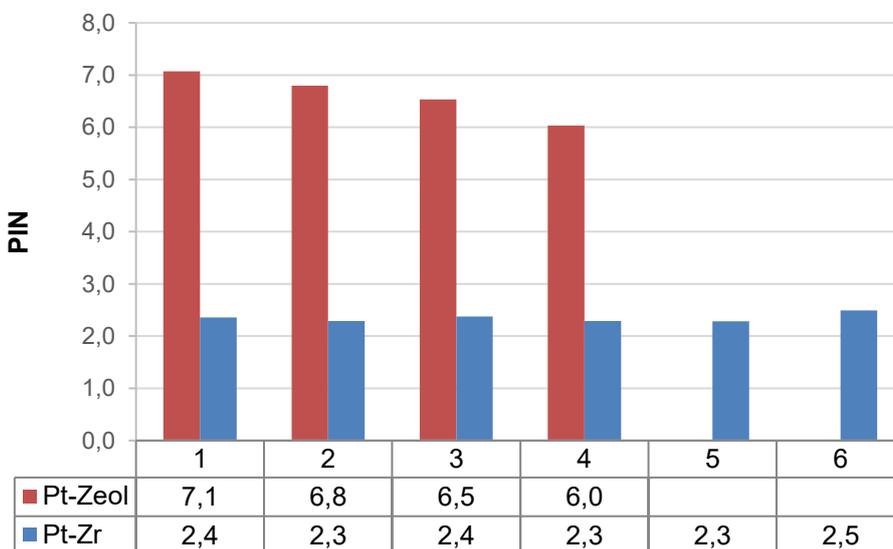
Hiilivetyketjujen krakkautumista tapahtui luvun 3.4 taulukon 1 mukaisesti eniten korkeammassa lämpötilassa ja syötön virtausnopeudessa. Tuloksissa oli selkeästi parittaisia-vaikutuksia -ja ristikkäisvaikutuksia koeolosuhteiden välillä. Nestesyötön kosteuden määrällä oli muutaman prosentin verran vaikutusta krakkautumisasteeseen.

#### 4.6.4 Lisäkokeet

$2^N$ -koesuunnitelman mukaisten testien jälkeen tehtiin lisäkokeita keskiarvoa mukailevassa koepisteessä sekä matalalla  $H_2$ -virtauksella ja pentaani-heksaaniseoksella.

#### Keskipistekokeet

Keskipistekokeissa eli koesuunnitelman ajoissa 9–10 tutkittiin PIN-arvon muuttumista suunnittelumuuttujien keskipisteessä. Kokeet suoritettiin kuivatulla nestesyötöllä Pt-Zr-katalyytille ( $165\text{ °C}/\text{LHSV } 2\text{ h}^{-1}\left(\frac{H_2}{HC} = \frac{4}{3}\right)$ ) ja Pt-Zeol-katalyytille ( $255\text{ °C}/\text{LHSV } 2\text{ h}^{-1}\left(\frac{H_2}{HC} = \frac{4}{3}\right)$ ). Pt-Zeol-katalyytille tehdyt toistokokeet uusittiin analyysi vaikeuksien takia, mutta toistojen määrä jäi suunniteltua vähäisemmäksi, kuvan 19 mukaisesti.



Kuva 19. Katalyyteillä saadut PIN-arvot keskipistekokeissa katalyyttien prosessiolosuhteiden keskiarvoissa kuivatulla nestesyötöllä.

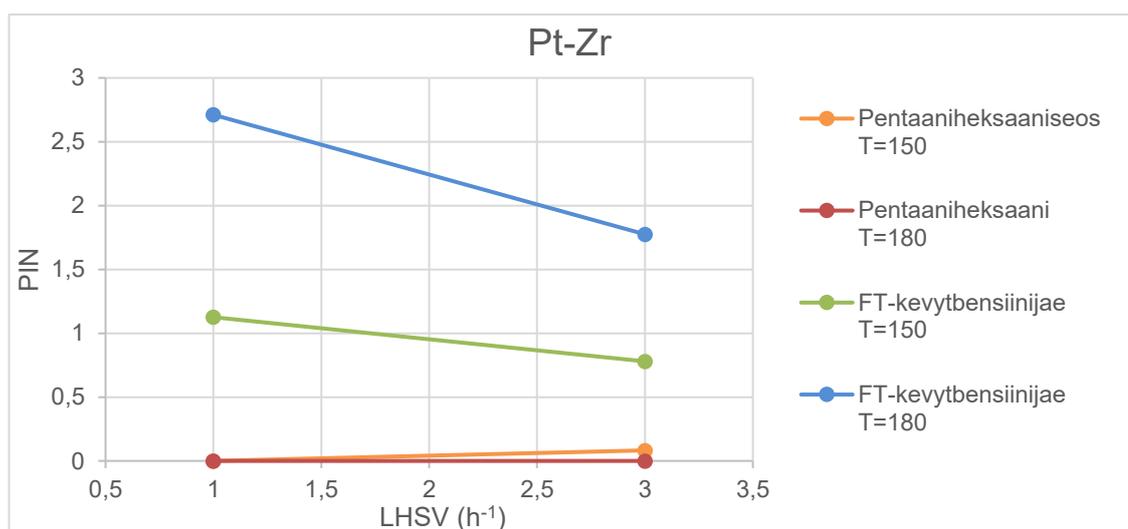
Keskikipistekokeiden aikana PIN-arvo muuttui katalyyteillä ajojen aikana. PIN-arvon pieneminen johtuu todennäköisesti siitä, etteivät koeolosuhteet olleet stabiloituneet riittävästi. Toistokokeiden ja regressioanalyysin perusteella saatuja mittaustuloksia voidaan kuitenkin pitää luotettavana. Koevirheen ja tulosten luotettavuuden kannalta olisi parempi, että koeolosuhteiden tasaantumista odotetaan riittävä aika sekä tehdään pidempiä koeajoja samasta koepisteestä.

## H<sub>2</sub>-kokeet

H<sub>2</sub>-kokeissa eli koesuunnitelman ajoissa 11–14 haluttiin testata, miten pienempi vetyvirtaus määrä vaikuttaa mitattavien suureiden arvoihin. Pt-Zr-katalyytillä saadut tulokset eivät poikenneet muista katalyytillä saaduista huonoista koetuloksista, joten saatuja tuloksia ei vertailtu tarkemmin keskenään. Pt-Zeol-katalyytillä saadut H<sub>2</sub>-koetulokset jouduttiin hylkäämään, koska analyysi tulokset olivat epäluotettavia eikä tuloksia pystytty vertailemaan keskenään.

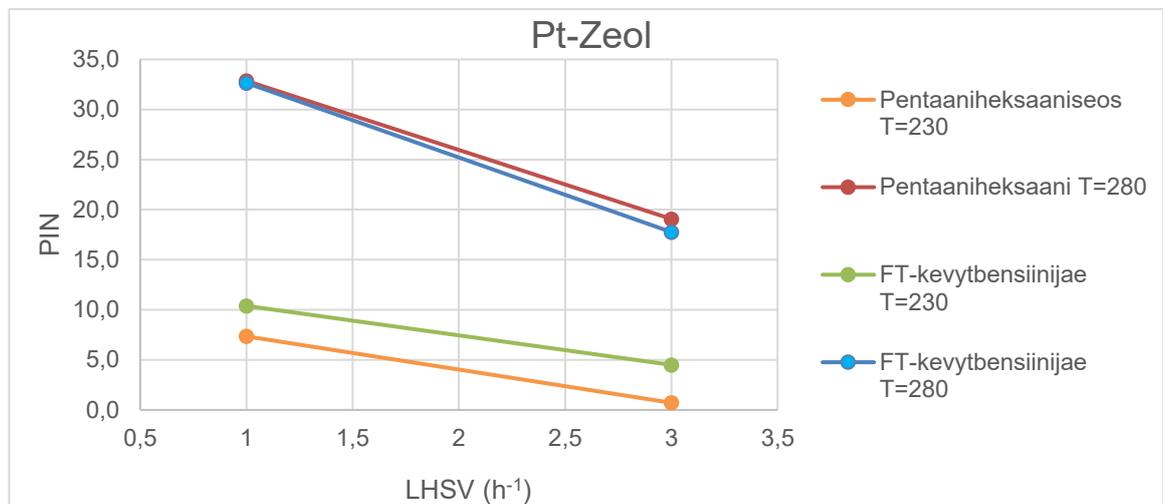
## Pentaani-heksaanikokeet

Pentaani-heksaanikokeissa eli koesuunnitelman ajoissa 15–18 tutkittiin katalyyttien aktiivisuutta pentaani-heksaaniseoksella. Pentaani-heksaaniseosta, jossa ei ollut mukana olefiineja, verrattiin kuivattuun FT-kevytbensiinijakeeseen.



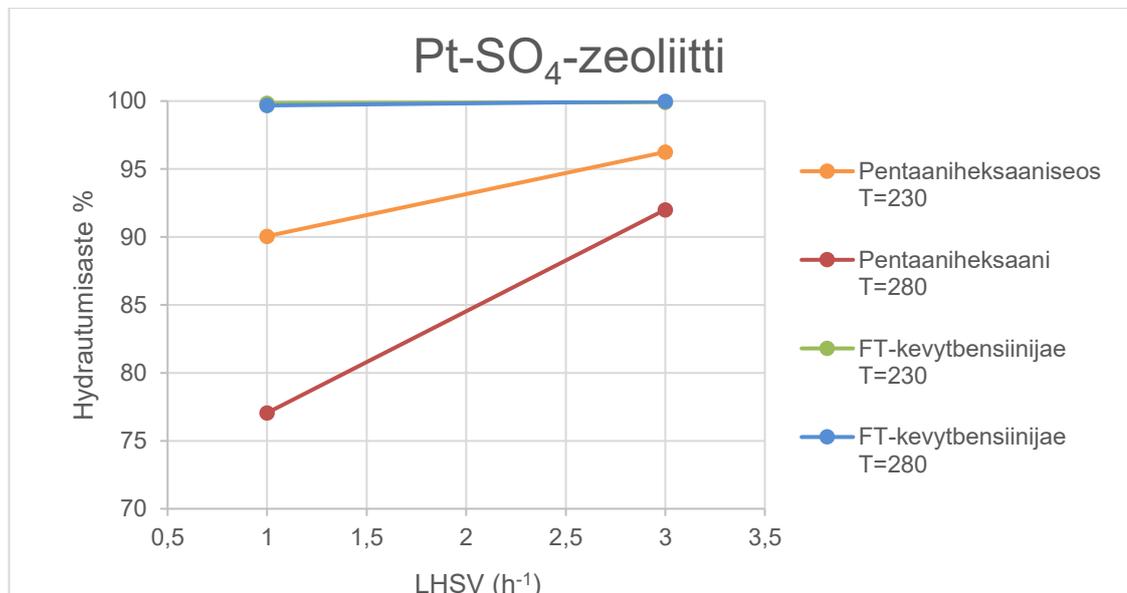
Kuva 20. Pt-Zr-katalyytillä saatu PIN-arvon vertailu eri syötöillä.

Kuvan 20 mukaan voidaan todeta, ettei Pt-Zr-katalyytti iseroinut pentaani-heksaaniseosta ollenkaan.



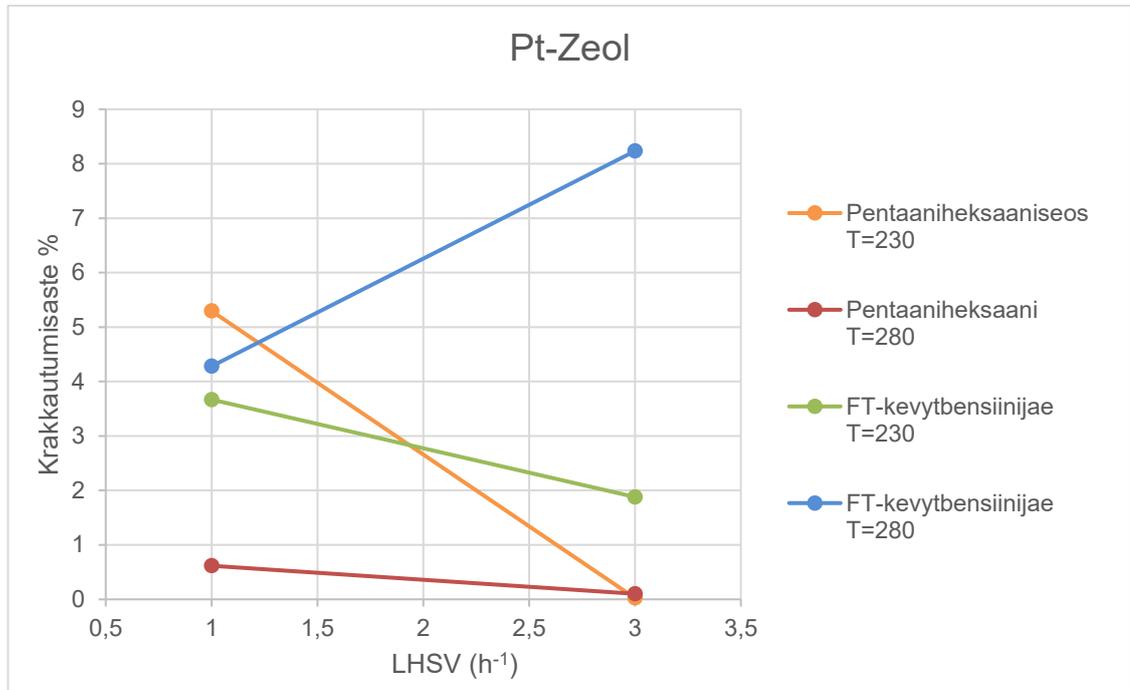
Kuva 21. Pt-Zeol-katalyytillä saatu PIN-arvon vertailu eri syötöillä.

Pt-Zeol-katalyytillä FT-kevytbensiinijakeen ja pentaani-heksaaniseoksen parafiinien iseroitumisarvot olivat melkein yhtäläiset korkeammassa lämpötilassa ja matalassa virtausnopeudessa, mutta erottuivat muutamalla yksiköllä toisistaan muissa reaktio-olosuhteissa kuvan 21 mukaisesti.



Kuva 22. Pt-Zeol-katalyytillä saatu hydratumisasteen vertailu eri syötöillä.

Kuvan 22 pentaani-heksaaniseos hydrautui huomattavasti vähemmän kuin FT-kevytbensiinijae, koska tuotteessa ei ollut olefiinejä. Hydrautumisasteiden ero oli suurimmillaan 22 %, katalyytin tuotejakaumalle hyväksi havaitussa matalassa syötön virtausnopeudessa ja korkeassa lämpötilassa. Kuvassa 23 on syöttöjen krakkautumisasteen vertailu.



Kuva 23. Pt-Zeol-katalyytillä saatu krakkautumisasteen vertailu eri syötöillä.

Eri syötöillä saadut krakkautumisasteet erosivat muutaman prosentin toisistaan. FT-kevytbensiinijae krakkautui parhaiten korkeassa lämpötilassa ja syötön virtausnopeudessa, mutta pentaani-heksaaniseos käyttäytyi päinvastoin, mutta erot olivat kuitenkin pienet. Taulukossa 15 on esimerkki tuotejakautumista Pt-Zeol-katalyytillä korkeassa lämpötilassa ja matalassa virtausnopeudessa.

Taulukko 15. Esimerkki tuotejakautumasta Pt-Zeol-katalyytillä syöttöjen parhaissa PIN-arvoissa.

Hiili-luku	Lähtöaine (p-%)	Lähtöaine Pentaani-heksaaniseos (p-%)	Kuivattu syöttö (p-%)	Pentaani-heksaaniseos (p-%)
C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub>	0,0	0,0	2,4	0,8
C <sub>4</sub>	0,7	0,0	6,3	0,3
C <sub>5</sub> parafiinit	18,9	34,2	34,4	29,4
C <sub>5</sub> olefiinit	11,8	0,0	0,0	0,0
C <sub>6</sub> parafiinit	30,0	65,5	56,4	69,5
C <sub>6</sub> olefiinit	37,4	0,0	0,0	0,0
C <sub>7</sub>	1,2	0,0	0,7	0,0

Kuivatulla syötöllä lähtöaineen olefiinit hydrantuivat täysin sekä pitkät hiilivetyketjut krakautuivat huomattavasti paremmin lyhyemmiksi C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-hiilivedyiksi verrattaessa pentaani-heksaaniseokseen. Saatujen tuloksien mukaan kuivattusyöttö isomeroitui ja krakautui paremmin kuin pentaani-heksaaniseos. Pt-Zeol-katalyytti toimii selkeästi paremmin biopohjaisen kuin fossiilisen kevytbensiinin isomeroinnissa.

## 5 Johtopäätökset

Koesuunnitelman 2<sup>N</sup> kokeita (1–8) voidaan pitää luotettavina, mutta lisäkokeiden tuloksissa on paljon epävarmuustekijöitä ja ne jouduttiin osin hylkäämään. Pt-Zr-katalyytti ei ainakaan tutkituissa olosuhteissa sovellu biopohjaisen kevytbensiinijakeen hydroisomointiin. Pt-Zeol-katalyytillä PIN-arvo nousi syötöstä riippumatta parhaiten matalassa virtausnopeudessa ja korkeassa lämpötilassa. Lämpötilan ja virtausnopeuden lisäksi käytettävällä nestesyötöllä on kuitenkin huomattava merkitys; 100 ppm vettä sisältävällä syötöllä saavutettiin noin 10 yksikköä parempi PIN kuin 200 ppm vettä sisältävällä syötöllä.

Pentaani-heksaaniseos vertailukokeet osoittivat, että Pt-Zeol-katalyytti toimii paremmin biopohjaisella kuin fossiilisella syötöllä. Saatujen tuloksien perusteella voidaan olettaa, että katalyytin valmistusmenetelmän (happamuus) ja koeolosuhteiden parametrien muutoksilla voisi mahdollisesti saada parempia koetuloksia.

## 6 Virhearvio

Kokeellisessa osassa oli monta mahdollista tekijää virheille, joita ei pystytty poistamaan. Koska tärkeä tekijä luotettavuuden kannalta on kokeiden toistettavuus, jokaista koepistettä toistettiin 2–3 kertaa. Reaktio-olosuhteet vaativat aikaa stabilisoituakseen, ja sen takia samassa koepisteessä muista poikkeavat ajot hylättiin, jotta tuloksiin saatiin lisää luotettavuutta.

Kokeisiin vaikuttaneita häiriötekijöitä oli vaikea ennaltaehkäistä. Suurimpia havaittuja häiriötekijöitä kokeiden aikana oli syötön virtaus, paineen muutokset, GC:n tulviminen sekä operointi- ja analysointivirheet. Paineen muutokset johtuivat muun muassa vuotoista tai katalyytin voimakkaasta reagoinnista. Koeajojen aikana pumppu lakkasi välillä toimimasta ja se jouduttiin vaihtamaan toistamiseen uuteen. Tämän oletettiin johtuvan kevyen syötön höyrystymisestä laboratorion korkeissa lämpötilaolosuhteissa. Lämmin ilma aiheutti pumpun kavitointia, joka olisi voitu mahdollisesti estää jäädyttämällä syöttölinjaa ja pumpun päätä. Pumpun vaihtojen kokeiden 10–11 ja 14–15 välillä virtausnopeus saattoi muuttua vähän pumppujen kalibroinnista huolimatta kaksi kertaa koeajojen aikana.

## 7 Yhteenveto

Insinööriyön tavoitteena oli selvittää, soveltuvatko Pt-Zr- ja Pt-Zeol-katalyytit biopolttoaineen hydroisomerointiin. Katalyytit olivat uudentyypisiä toisen sukupolven katalyyttejä, joille ei ollut saatavilla valmista tutkimustietoa näin kostealla syötöllä. Tutkittavat katalyytit valmistettiin ja aktivoitiin VTT:n koelaboratoriossa. Sopivien käyttöolosuhteiden valinta tehtiin saatavalla olevaa kirjallisuutta mukailten.

Työn aikana koesuunnitelman mukaisia testauksia tehtiin muutama koeolosuhde päivässä. Samaa koeolosuhdetta toistettiin 2–3 kertaa koevirheen minimoimiseksi. Mitausepävarmuutta aiheutui, kun reaktio ei ehtinyt stabiloitua riittävästi kyseisessä ajassa. Kokeiden toistettavuutta ja luotettavuutta voitaisiin lisätä pidentämällä koeajojen aikaa sekä lisäämällä analyysien määrää.

Koeajoissa käytetyllä Pt-Zeol-katalyytillä mitattavana olleet suureet, kuten PIN-arvo, olivat huomattavasti parempia kuin Pt-Zr-katalyytillä. Pt-Zr-katalyytti ei isomeroinut kosteutta sisältävää biopohjaista kevytbensiinijaetta, eikä vastaavia testejä kannata jatkaa matalien PIN-arvojen takia (~2).

Syötön kosteuspitoisuudella oli oleellinen merkitys, sillä Pt-Zeol-katalyytti isomeroi huomattavasti paremmin kuivatulla nestesyötöllä kuin kostealla syötöllä. Tutkimusta voisi jatkaa Pt-Zeol katalyytillä, jonka avulla PIN-arvo voisi mahdollisesti kasvaa yli 35:n, mutta mielellään  $\leq 80$ , jotta bensiinijae täyttäisi sille asetetut vaatimukset. Syötön kosteuspitoisuutta voisi laskea  $\text{CaCl}_2$  ja  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :lla, tai kevytbensiinijae olisi käsiteltävä jollain muulla kosteuspitoisuutta laskevalla menetelmällä.

Vaihtoehdot jatkotutkimuksille ovat esimerkiksi laskea syötön kosteuspitoisuutta oleellisesti, etsiä toinen syötön kosteutta sietävä zeoliittipohjainen-katalyytti biopohjaisen kevytbensiinin isomerointiin tai jatkaa kokeiden testaamista Pt-Zeol-katalyytillä. Kokeita suositellaan tehtävän matalassa virtausnopeudessa LHSV-arvolla  $1 \text{ h}^{-1}$ , korkeissa noin  $270\text{--}290 \text{ }^\circ\text{C}$ :n lämpötiloissa ja kuivatulla eli reilusti alle  $100 \text{ ppm}$  vettä sisältävällä nestesyötöllä. Reaktiolämpötilaa tulee kuitenkin seurata tarkasti hydrautumisen varalta, ettei lämpötila pääsee ”karkaamaan”. Tulevaisuudessa koesuunnitelmaa voisi laajentaa CC-koesuunnitelmaksi ja lähteä seuraamaan parhaan tuloksen gradienttipolkua.

## Lähteet

- 1 Direktiivi. REDII (EU 2018/2001).
- 2 Biofuels can provide up to 27% of world transportation fuel by 2050. 2011. Verkkoaineisto. IEA. <<https://www.iea.org/news/biofuels-can-provide-up-to-27-of-world-transportation-fuel-by-2050-iea-report-says-iea-roadmap-shows-how-bio-fuel-production-can-be-expanded-in-a-sustainable-way-and-identifies-needed-technologies-and-policy-actions>>. Luettu 15.5.2020.
- 3 Dalai, Ajay K; Goud, Vaibhav V.; Naik, S.N. & Rout, Prasant K. 2009. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 2010, s. 578–589.
- 4 Nestemäiset biopolttoaineet. Verkkoaineisto. Motiva. <[https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva\\_energia/bioenergia/nestemaiset\\_biopolttoaineet](https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva_energia/bioenergia/nestemaiset_biopolttoaineet)>. Luettu 14.6.2020.
- 5 Mehta, G; Mohanty, AK; Misra, M & Drzal, L.T. 2004. Biobased resin as a toughening agent for biocomposites. Green Chemistry vol 5, 2004, s. 254–258.
- 6 Basile, Angelo & Dalena, Francesco. 2019. Second and Third Generation of Feedstocks. Verkkoaineisto. Science Direct. <<https://www.sciencedirect.com.ezproxy.metropolia.fi/book/9780128151624/second-and-third-generation-of-feedstocks>>. Luettu 17.4.2020.
- 7 Gnansounou, E; Pachón, Ruiz & Vaskan, P. E. 2017. Life Cycle Assessment of Sugar Crops and Starch-Based Integrated Biorefineries. Verkkoaineisto. Science Direct. <<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/second-generation-biofuels>>. Luettu 20.5.2020.
- 8 Hu a, Xun & Gholizadeh, Mortaza. 2019. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. Journal of Energy Chemistry vol. 39, s.109–143.
- 9 Uusiutuva diesel. Verkkoaineisto. Motiva. <[https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava\\_liikenne\\_ja\\_liikkuminen/nain\\_liikut\\_viisaasti/valitse\\_auto\\_viisaasti/energia-lahteet/uusiutuva\\_diesel](https://www.motiva.fi/ratkaisut/kestava_liikenne_ja_liikkuminen/nain_liikut_viisaasti/valitse_auto_viisaasti/energia-lahteet/uusiutuva_diesel)>. Luettu 20.5.2020.
- 10 Heracleus, E and Lappas, A. Production of biofuels via Fischer-Tropsch synthesis Biomass to liquids. Teoksessa Clark, James; Luque, Rafael; Sze Ki Lin, Carol & Wilson, Karen. 2016. Handbook of bio fuels. 2nd Edition. E-kirja. Woodhead Publishing.

- 11 Project. 2020. Verkkoaineisto. COMSYN <<https://www.comsynproject.eu/project/>>. Luettu 15.6.2020.
- 12 Fischer-Tropsch synthesis of bio based synthesis gas. 2020. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT.
- 13 Agbor, V.B; Berlin, A; Cicek, N & Levin, D.B. 2011. Biomass pretreatment: fundamentaks toward application. *Biotechnology Advances*. 2011, Vol 29, s. 675–685.
- 14 Vineet Singh, Sikarwar; Ming, Zhao; Fennell, Paul S.; Shah, Nilay & Anthony Edward J. 2017. Progress in biofuel production from gasification. Verkkodokumentti. <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001>>. *Progress in Energy and Combustion Science* Vol. 61, s. 189–248.
- 15 Makkonen, Tuomas. 2015. Mikroreaktorit Fischer-Tropsch-synteessissä. Diplomityö. Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu.
- 16 Dayton, D.C and Spath, P.T. 2003. Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas December 2003 • NREL/TP-510-34929 P.L. Spath and D.C. Dayton National Renewable Energy Laboratory 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado 80401–3393.
- 17 Reinikainen, Matti. 2019. High quality (bio) fuels and chemicals via Fischer Tropsch synthesis. Verkkodokumentti. <[https://www.comsynproject.eu/app/uploads/2019/06/REINIKAINEN\\_VTT.pdf](https://www.comsynproject.eu/app/uploads/2019/06/REINIKAINEN_VTT.pdf)>. Luettu 1.6.2020.
- 18 WP4 process explained. 2020. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT.
- 19 Reinikainen, Matti. 2020. Principal Scientist, VTT, Espoo. 2020. Keskustelu 7.2020.
- 20 Mäkelä, Mikko; Tuomola, Seppo; Soininen Lauri ja Öistämä, Juhani. 2012. Tekniikan kaavasto: Matematiikan, fysiikan, kemian ja lujuusopin peruskaavoja sekä SI-järjestelmä. Tampere. 10., uudistettu painos. Tammertekniikka/Amk-kustannus Oy.
- 21 Volanen, Tanja. 2018. Removal of lignin from tall oil pitch. Master's Thesis. Lappeenranta University of technology, School of Engineering Science. VTT tietokanta.
- 22 Abdul-Sattar, Nizami; Ayoub, Muhammad; Bibi, Ayesha; Naqvi, Muhammad; Noor, Tayyaba; Raza-Naqvi, Salman and Rehan, Mohammad. 2018. New trends in improving gasoline quality and octane through naphtha isomerization: a short review. *Applied Petrochemical Research* vol. 8:131–139.

- 23 Fogler H. Scott. 2017. Essentials of Chemical Reaction Engineering, 2<sup>nd</sup> Edition. E-kirja. Prentice Hall.
- 24 Hidalgo, José M.; Zbuzek, Michal; Radek Černý and Jíša, Petr. 2014. Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality. Central European Journal of Chemistry vol.12, s. 1–13.
- 25 Sairam, B. & Svarasu, G. 2013. Light Naphtha Isomerization Process: A Review. Petroleum Science and Technology vol. 31, s. 580–595. Taylor & Francis Group.
- 26 Petroleum Refining. 2020. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT.
- 27 Vaudagna, S.R.; Comeili, R.A. and Fgoli, N.S.1998. Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>: The state of platinum and relation with catalytic activity in n-hexane isomerization. React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 63, s. 33–40. Elsevier Science B.V.
- 28 Shakun A. N. and Fedorova M. L. 2014. Isomerization of Light Gasoline Fractions: The Efficiency of Different Catalysts and Technologies. Catalysis in Industry, 2014, Vol. 6, No. 4, s. 298–306. Pleiades Publishing, Ltd.
- 29 Babaqi, Badiea S.; Kamarudin, S.K.; Othman, Nur Tantiyani Binti Ali and Takriff, Mohd Sobri. 2016. Comparison of Catalytic Reforming Processes for Process Integration Opportunities: Brief Review. International Journal of Applied Engineering Research Vol. 11, Nu. 19, s. 9984–9989. Research India Publications.
- 30 2020. FSC 432 Petroleum Processing-Desirable Chemical Reactions. Verkko-dokumentti. <<https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/desirable-chemical-reactions>>. Luettu 30.6.2020.
- 31 Aatelo, M. 1995. Lähteiltä tuotteiksi – öljyn tie. Tampere: Kemianteollisuus ry, Taloudellinen Tiedotustoimisto, Suomen Muoviteollisuusliitto, Öljyalan keskusliitto.
- 32 Speight, James G. 2011. In The Refinery of the Future - Refining Processes, s. 315–340. William Andrew Applied Science Publishers.
- 33 Grau, Javier M.; Mazzieri, Vanina A.; Pieck, Carlos L.; Vera, Carlos R. and Yori, Juan C. 2009. Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts. Applied Catalysis A: General 354, s. 161–168. Elsevier.
- 34 2017. Gas Chromatography device (GC). International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering Vol. 5(6): 167–174.

- 35 Conquerscientific. 2020. Hewlett Packard HP 5890 Series II. Verkkoaineisto. <<https://conquerscientific.com/cq-product/hewlett-packard-hp-5890-series-ii-gas-chromatograph/>>. Luettu 3.8.2020.
- 36 Aboul-Fotouh, Tarek Mohammad & Ali, Nada Shedid. 2017. The Effect of Compositions (PIONA) on the Octane Numbers of Environmental Gasolines of Reformate, Isomerase and Hydrocracked Naphtha Blends by Using GC. International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering. Vol. 5, No. 6, s. 167–174. Science Publishing Group.
- 37 Pentaani-heksaani, tasapainokäyrä. 2020. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT.
- 38 Koriseva, Eija. 2018. Prosessisuunnittelu. Luentomateriaali. Metropolia AMK.
- 39 Ilmasto-opas. 2029. Biomassan tuotanto ja polttoaineen käyttö ratkaisevassa roolissa bioenergian ilmastohyötyjä arvioitaessa. Verkkoaineisto. <<https://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/hillinta/-/artikkeli/c14a79cd-d384-41f4-a422-32338ecb35ca/bioenergia.html>>. Luettu 9.5.2020.

## Toisen sukupolven biopolttoaineet

Taulukko 1. Toisen sukupolven biopolttoaineet ja teknologiat [39].

Polttoainetyyppi	Perusteknologia	Raaka-aine	Sivutuotteet
Kasviöljyt ja eläinrasvat	1) Käyttö liikennepolttoaineena joko moottorien toimintaa muuttamalla tai muuntamalla kasviöljyjä soveltuvaiksi perinteisissä moottoreissa käytettäväksi 2) Sähkön ja/tai lämmön tuotanto	1) Rapsiöljy, auringonkukkaöljy ja muut kasviöljyt, jättekasviöljy 2) Rapsiöljy, palmuöljy, jatrophaöljy ja muut kasviöljyt, eläinrasva	Kasvijäännöksen puriste rehuksi
Biodiesel	Öljyjen ja rasvojen transesterointi rasvahappometyyliesterien (FAME) tuottamiseksi. Vetykäsittely (Neste, NexBTL) Käyttö liikennepolttoaineena	Rapsi, auringonkukka, soija, palmuöljy, jatropha	Kasvijäännöksen puriste rehuksi, glyseriini, öljypalmukasvijäännöksen puriste polttoon
Bioetanoli	Fermentointi (sokeri), hydrolyysi + fermentointi (tärkkelys) Käyttö liikennepolttoaineena	Vilja, maissi, sokeriruoko, maniikki	Rehu, kasvijäännös polttoon
Biokaasu (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> )	Biomassan fermentointi Käyttö joko hajautetussa energiantuotantojärjestelmässä tai syöttö maakaasulinjaan (puhdistettuna biometaanina) Sähkön ja/tai lämmön tuotanto Käyttö liikennepolttoaineena	Biohajoava jäte (biojäte, lieteteet, lannat), energiakasvit (maissi, nopeakasvuinen puu, monisatoiset kasvit)	Mädäte lannoitukseen (ravinteiden kierrätys)
Kiinteät biopolttoaineet	1) Biomassan tiivistäminen (densification) kuivaamalla (torrefaction) tai hiiltämällä 2) Jäännös sähkön ja/tai lämmön tuotantoon	Puu, vilja, kuiva kotitalousjäte, muu biohajoava jäte	
Bioetanoli	Sellulolyyttisen biomassan monivaiheinen hajotus; sis. hydrolyysin ja fermentaation	Lignoselluloosa-biomassa: vehnän olki, maissin lehdet ja rangat, puu, energiapitoiset kasvit (sokeriruoko)	
Biodiesel ja räätälöidyt biopolttoaineet (vety, metanoli, 2,5-dimetyyli-furaani, dimetyylieetteri, alkoholiseokset)	Vähän kosteutta sisältävien (alle 20%) biomassojen kaasutus tuottaa synteetikaasua (CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , hiilivetyjä), josta valmistetaan nestemäisiä polttoaineita ja peruskemikaaleja	Lignoselluloosa-biomassa: puu, olki, sekundääriraaka-aineet (muovijäte)	Fischer-Tropsch -synteesiä voidaan käyttää tuottamaan kemianteollisuuden raaka-aineita
Biodiesel, lentopolttoaineet, bioetanoli, biobutanoli	Bioreaktorit etanolin valmistukseen (voidaan yhdistää hiilidioksidin talteenotto voimalaitoksista) Transesterointi ja pyrolyysi biodieselin tuottamiseksi ja muita teknologioita on kehitteillä	Merien makrolevät ja lammikoissa tai bioreaktoreissa kasvatettavat mikrolevät	Proteiinipitoinen rehu, biopolymeerit, lannoitteet

## Massavirtasäätimet

Taulukko 2. Koelaitteiston Bronkhorst massavirtasäädin tiedot.

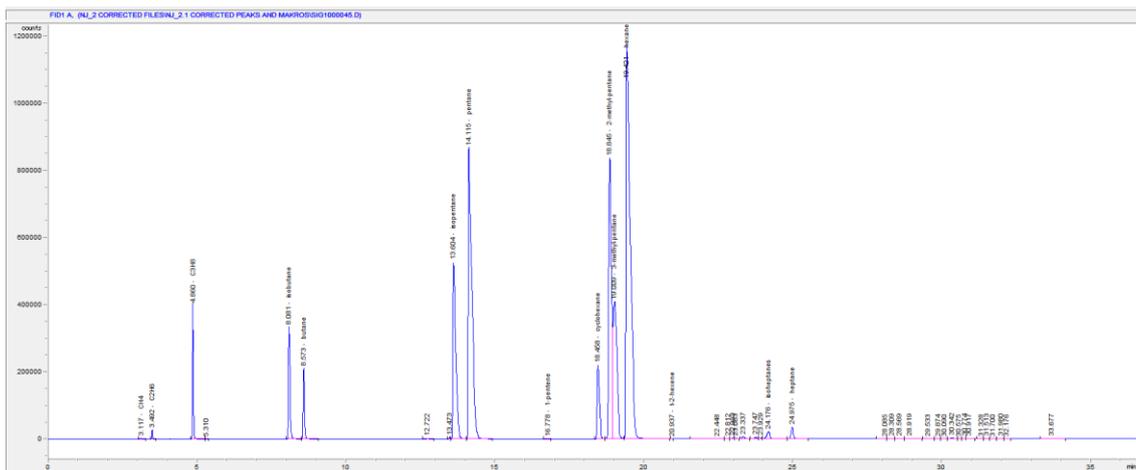
Kaasu	Maksimivirtaus (NTP)	Tyyppi
H <sub>2</sub>	150ml/min	F201C-RAA-11-V
N <sub>2</sub>	50ml/min	F-201CV-100-ABD-33V



Kuva 1. Bronkhorst massavirtasäädin ja uunien 1 ja 2 lämpötilojen säätö.

## GC:n kromatogrammit

FID- ja TCD-linjan kromatogrammi esimerkit kuvissa 3 ja 4 Pt-Zeol-katalyytin kokeelle 5 ajo 3.



Kuva 3. FID:n kaasukromatogrammi



Kuva 4. TCD:n kaasukromatogrammi

## Katalyyttien valmistusohjeet

### 1. 0.5 p-% Pt / H-mordeniitti -katalyytti.

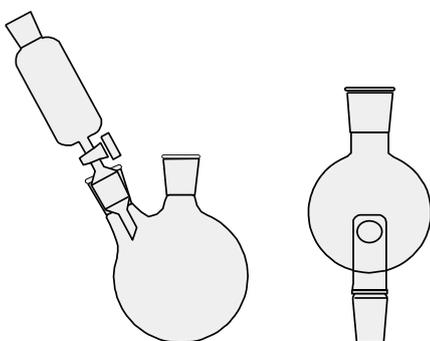
Määritä kantajan huokostilavuus:

- Punnitse 1–2 g Zeolyst CBV21A (jauhe) mordeniittia pieneen mittalasiin. Ota tarkka massa ylös. Punnitse kantaja ja lisää vettä tipoittain niin kauan kuin se imeytyy ja pysyy kantajalla, kun kallistelet mittalasia. Ota veden massa ylös. Tämä tilavuus x 1,1–1,2 on sopiva tilavuus (katalyyttimassaa kohti) impregnointia varten seuraavassa vaiheessa.

#### A. Katalyytin valmistus

1. Punnitse 10 g Zeolyst CBV21A mordeniittia kaksikaulakolviin (ks. alla). Lisäätiputussuppilo. Kuivaa 'lunnunpesässä' vakuumissa noin 100°C:ssa noin 1 h. Jähdytä jättäen kolviin vakuumi.
2. Punnitse 0,3 g platina (IV) nitraattiliuosta (assay 16,51 %) ja laimenna ioninvaihdetulla vedellä niin, että saat sopivan tilavuuden (määritetty kohdassa A). Kaada liuos tiputussuppiloon.
3. Impregnoi kantajalle.
4. Taputtele kolvia 10 min ja jätä imeytymään ainakin tunniksi tai mieluiten yön yli. Kuivaa rotavaporissa, jossa on erikoisvälikappale (ks. kuva alla). Vesihauteen lämpötila on noin 80°C ja paine noin 50 kPa. Jatka, kunnes katalyytti on kuiva ja liikkuu vapaasti kolvissa.
5. Kalsinointi pyörökalsinaattorissa ilmavirrassa 300°C:ssa 3 h.

Matti Reinikainen 28.5.2020

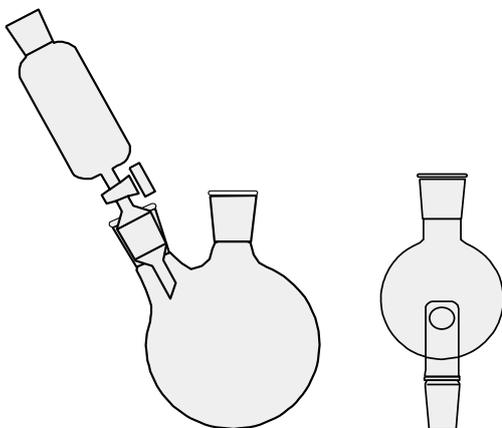


## 2. 0.5 p-% Platinaa sulfatoidulla ZrO<sub>2</sub>-kantajalla.

Varoitus: rikkihappo ja sulfatoitu zirkonia ovat hyvin happamia!

- A. Valmista sulfatoitu zirkoniaa: punnitaan 20 g Saint-Gobain zirkonia pellettejä ja lisätään niin paljon noin 0.5 M (5 p-%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> että ne peittyvät hyvin. Sekoitetaan magneettisekoittajalla vähintään 3 h ajan. Poistetaan dekanttoimalla ylimääräinen happo ja kuivataan pellettejä uunissa 100°C:ssa 12 h ajan. Kalsinoidaan ilmavirrassa pyörökalsinaattorissa 600°C:ssa 3 h.
- B. Tee kuivaimetyystesti sulfatoidulle zirkonialle. Mittaa esimerkiksi 1 g zirkoniaa pieneen mittalasiin tai dekantterilasiin. Taaraa mittalasi tai dekantterilasi, niin että sen arvo on nolla. Aloita lisäämään vettä tiputellen, kunnes vesi absorboi kauniista, mutta ei kuitenkaan kellu, kun mittalasia käännetään. Kirjoita paino ylös. Saatua tilavuutta käytetään seuraavan vaiheen impregnoinnissa.
- C. Punnitse x g platina (IV) nitraattiliuosta (assay 16,51 %) ja laimenna ioninvaihdetulla vedellä niin, että saat sopivan tilavuuden x. Kaada liuos tiputussuppiin.
- D. Impregnoi kantajalle.
- E. Taputtele kolvia 10 min ja jätä imeytymään ainakin tunniksi tai mieluiten yön yli. Kuivaa rotavaporissa, jossa on erikoisvälikappale (ks. kuva alla). Vesihautteen lämpötila on noin 80°C ja paine noin 50 kPa. Jatka, kunnes katalyytti on kuiva ja liikkuu vapaasti kolvissa.
- F. Kalsinoi pyörökalsinaattorissa ilmavirrassa 300°C:ssa 3 h.

Matti Reinikainen 22.5.2020



## Virtauksien laskeminen

Syötön tilavuusvirtaus (ml/min) määritettiin yhtälöiden 1–3 avulla. Syötön parametreista tiedettiin tiheys (g/ml), katalyytin LSHV 1–3 tilavuusvirrat (ml/min) katalyytin määrä kohden (16 g) ja ideaalikaasun moolitilavuus ( $V_m=22,41 \text{ dm}^3/\text{mol}$ ).

1. Massavirta:

$$\dot{m} = \dot{V} * \rho \quad (1)$$

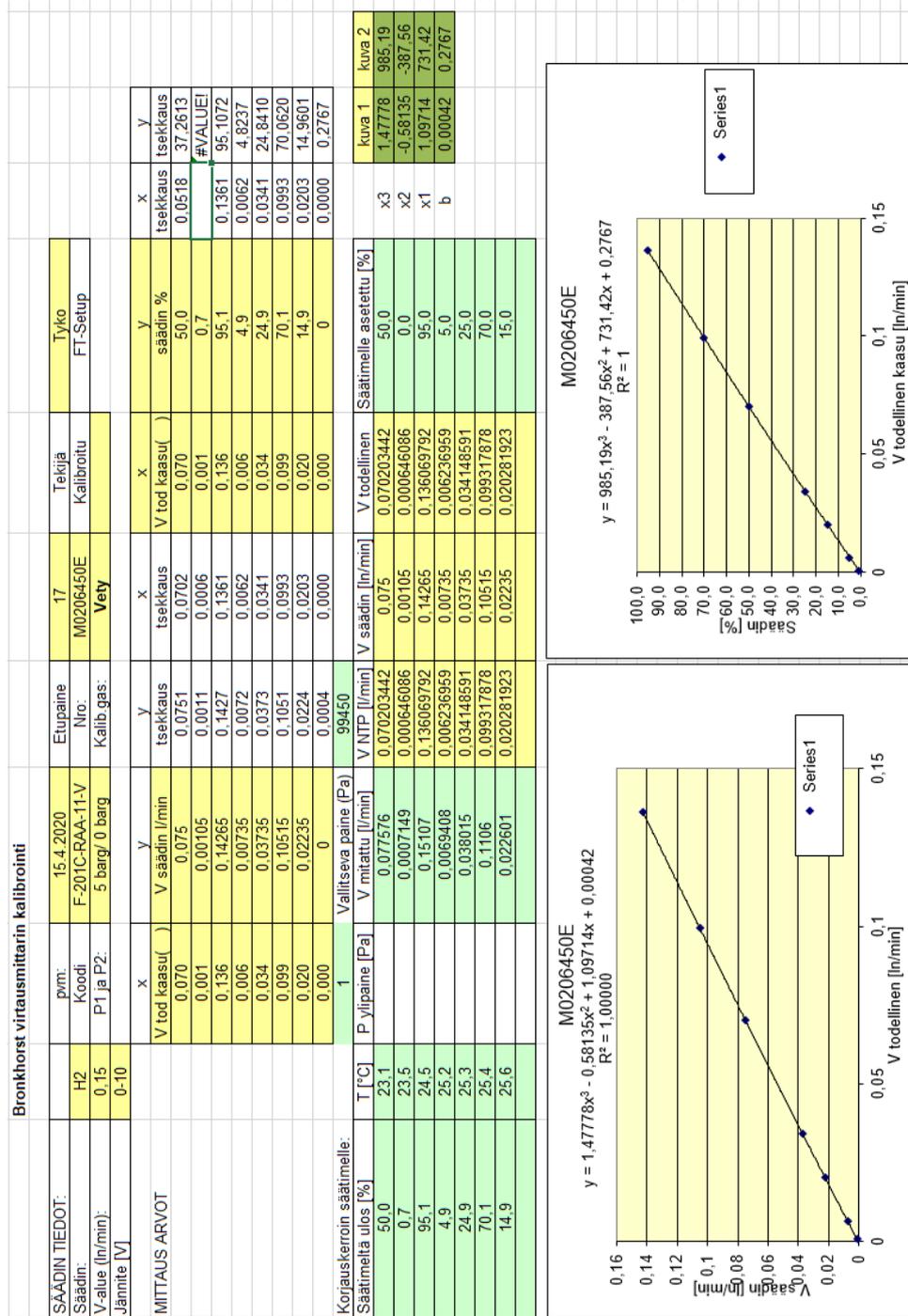
2. Ainemäärävirassa:

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

3. Määrittämällä tilavuus:

$$\dot{V} = V_m * \dot{n} * 1000 \quad (3)$$

Vedyn syötön %-määrä määritettiin valmiilla laskentapohjalla kuva 5.

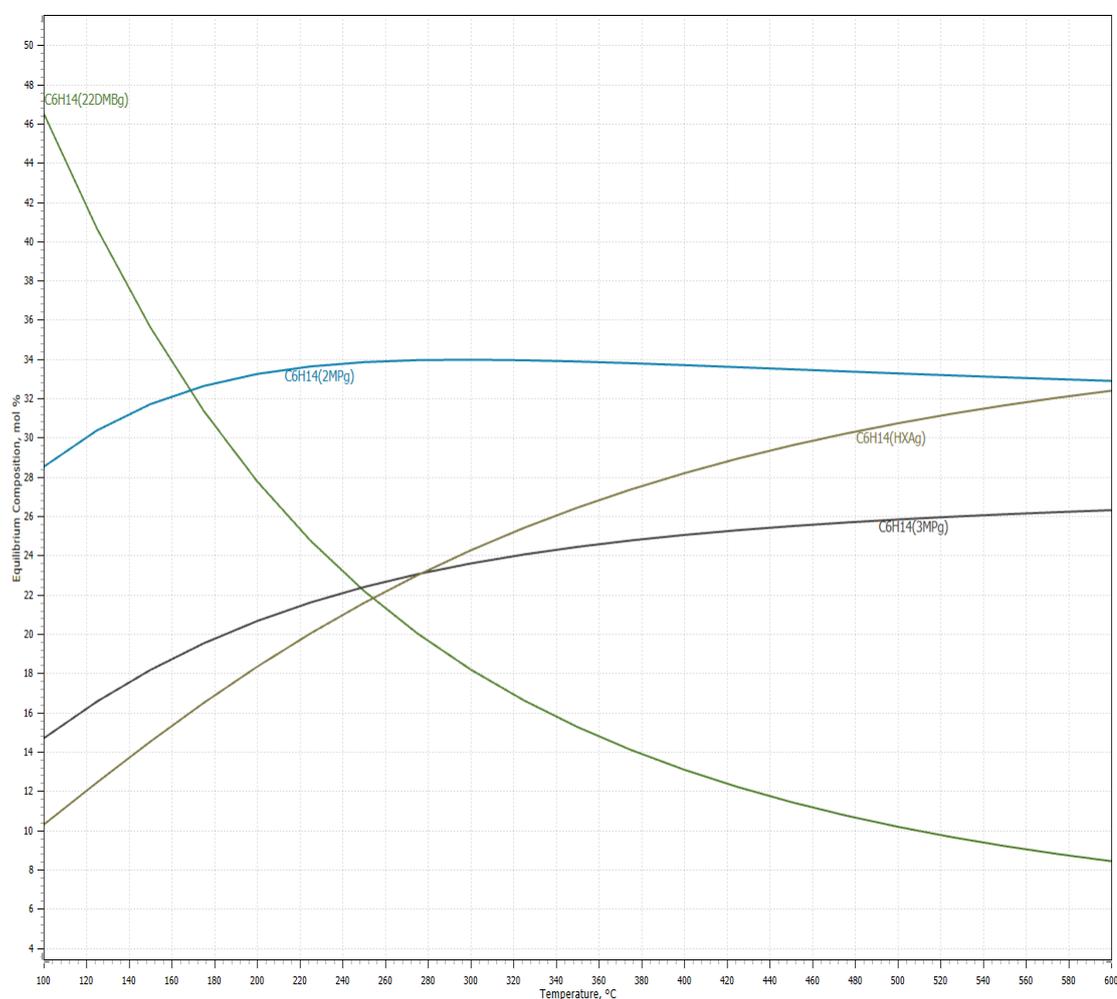


Kuva 5. Vedyn %-määrän laskentapohja.

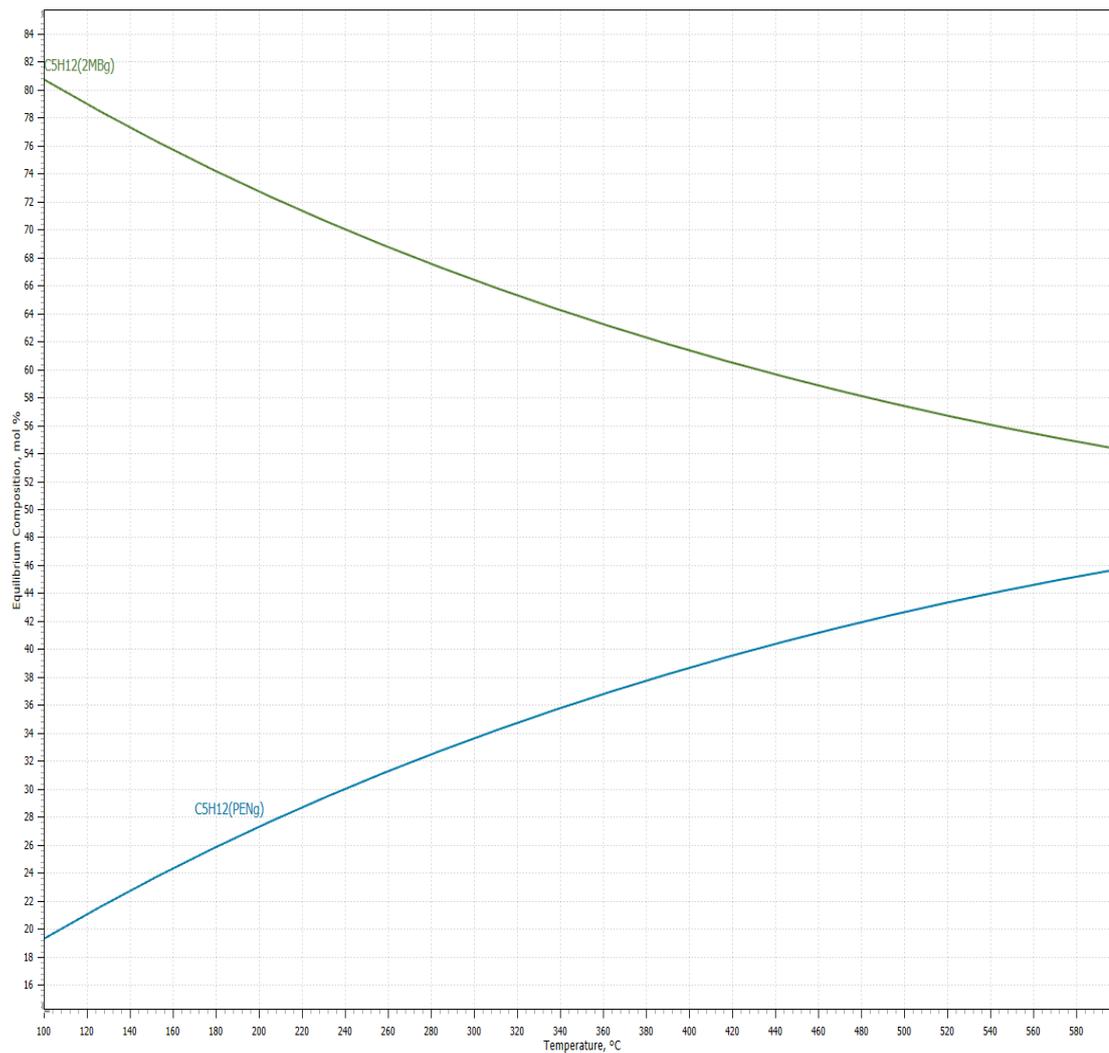
## Tasapainokuvaajat

Taulukko 3. Kuvien 6 ja 7 n-pentaanin ja heksaanin tasapainokuvaajien lyhenteet.

Kaava	Nimi
$C_6H_{14}(22DMBg)$	2,2-dimetyylipentaani
$C_6H_{14}(2MPg)$	2-metyylipentaani
$C_6H_{14}(HXAg)$	n-heksaani
$C_6H_{14}(3MPg)$	3-metyylipetaani
$C_5H_{12}(2MBg)$	2-metyylipentaani
$C_5H_{12}(PENg)$	n-pentaani



Kuva 6. Heksaanin tasapainokuvaaja, tasapainokoostumus (mol-%) lämpötilansuhteen °C [37].



Kuva 7. Pentaanin tasapainokuvaaja, tasapainokoostumus (mol-%) lämpötilansuhteen °C [37].

### Syötön kuivatus

Kosteasyöttö kuivataan käsittelemällä noin 500 ml FT-kevytbensiiniä (>80 °C) lisäämällä siihen noin kaksi isoa spatulallista natriumsulfaattia (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sekoita tasaiseksi. Lisää kalsiumkloriittia (CaCl<sub>2</sub>) kaksi isoa spatulallista ja sekoita. Poista sakka tarvittaessa lopuksi sentrifugilla 2800 rpm/10 min, jotta tuotteesta saadaan kirkasta nestettä.

Laskentapohja

T 280 C,flow rate 0.255 Split 100, catalyst PtH-morden		Ident/FID	33.4	Mw N2	28.01	Multiplicator	H2/N2			
n-C5 Conversion, %	-487.3	Ident/TCI	100.0	Mw H	1.0079	TCO	#DIV/0!			
n-C6 Conversion, %	#####	Sampling time	10-Jun-20, 15:36:14	Mw C	12.011	FID	1			
		TOS/h	#VALUE!	Mw O	15.9394					
		Response factor	Amount	Mw	Weight	Carbon	Molth			
		7.0000	#DIV/0!	2.0558	g/h	Atoms	Product			
		1	1.34E+01	28.01	#DIV/0!	Carbon	Mol-2 C			
		0.57	#DIV/0!	16.043	#DIV/0!	1	#DIV/0!			
		0.81	#DIV/0!	44.0	#DIV/0!	1	#DIV/0!			
		2.01	#DIV/0!	28.053	#DIV/0!	2	#DIV/0!			
		1.74	#DIV/0!	30.063	#DIV/0!	2	#DIV/0!			
H2	54463	0.37	1.33E+02	16.043	2.22E+03	0.00	1	1.33E+02	0.00	
H2	59664	0.37	1.02E+03	40.065	4.09E+04	0.08	2	2.04E+03	0.06	
C0	0	0.38	#####	56.107	0.00E+00	0.00	2	8.10E+00	0.00	
CH4	0	2.47	#DIV/0!	44.096	1.19E+06	2.27	3	8.10E+04	2.21	
C02	0	0.81	#DIV/0!	42.08	0.00E+00	0.00	3	0.00E+00	0.00	
C2H4	0	2.01	#DIV/0!	58.123	2.08E+06	3.98	4	1.43E+05	3.90	
C2H6	0	1.74	#DIV/0!	58.123	1.19E+06	2.28	4	8.22E+04	2.24	
CH4	215.4	0.38	#####	56.107	0.00E+00	0.00	4	0.00E+00	0.00	
C2H6	59664	0.38	#####	56.107	0.00E+00	0.00	4	0.00E+00	0.00	
C2H4	0	0.38	#####	72.15	0.00E+00	0.00	5	0.00E+00	0.00	
C3H8	0	1.02	#####	72.15	0.00E+00	0.00	5	0.00E+00	0.00	
C3H6	0	0.38	#####	70.134	5.39E+06	11.43	5	4.27E+05	11.62	
isobutane	2E+06	0.38	3.58E+04	5.21	58.123	2.08E+06	3.98	4	1.43E+05	3.90
butane	1E+06	0.38	2.05E+04	2.39	58.123	1.19E+06	2.28	4	8.22E+04	2.24
t-2-butane	0	0.38	#####	56.107	0.00E+00	0.00	4	0.00E+00	0.00	
i-butane	0	0.38	#####	56.107	0.00E+00	0.00	4	0.00E+00	0.00	
isobutene	0	0.38	#####	72.15	0.00E+00	0.00	5	0.00E+00	0.00	
c-2-butene	0	1.02	#####	72.15	0.00E+00	0.00	5	0.00E+00	0.00	
isopentane	6E+06	0.38	8.33E+04	12.42	70.134	5.39E+06	11.43	5	4.27E+05	11.62
pentane	1E+07	0.38	1.7E+05	24.89	70.134	1.20E+07	22.92	5	8.55E+05	23.29
3-me-1-C4=	0	0.39	#####	0.00	70.134	0.00E+00	0.00	5	0.00E+00	0.00
t-2-C5=	0	0.39	#####	0.00	70.134	0.00E+00	0.00	5	0.00E+00	0.00
2-me-2-C4=	300.63	0.39	5.05E+00	0.00	70.134	3.54E+02	0.00	5	2.52E+01	0.00
1-pentane	397.7	1.04	5.45E+00	0.00	70.134	3.82E+02	0.00	5	2.73E+01	0.00
c-2-pentane	0	1.03	#####	0.00	70.134	0.00E+00	0.00	5	0.00E+00	0.00
2,2-di-me-C4	2E+06	0.39	#####	0.00	86.177	0.00E+00	0.00	6	0.00E+00	0.00
cyclohexane	8E+06	0.39	3.41E+04	15.69	86.177	8.1E+06	15.49	6	5.65E+05	15.37
3-methyl-pentane	5E+06	0.38	#####	9.28	86.177	5.50E+06	10.50	6	3.83E+05	10.42
hexane	1E+07	1.03	1.66E+05	24.12	86.177	1.43E+07	27.29	6	9.35E+05	27.09
t-3-hexene	0	0.38	#####	0.00	82.145	0.00E+00	0.00	6	0.00E+00	0.00
4-me-1-pentane	310	0.39	3.81E+00	0.00	82.145	3.19E+02	0.00	6	2.29E+01	0.00
t-2-hexene	491.74	0.38	6.1E+00	0.00	82.145	5.02E+02	0.00	6	3.61E+01	0.00
1-hexene	0	0.38	#####	0.00	82.145	0.00E+00	0.00	6	0.00E+00	0.00
c-2-hexene	1762.4	0.38	3.64E+01	0.01	82.145	7.32E+03	0.02	6	5.73E+02	0.02
isooheptanes	163708	1.03	1.64E+03	0.24	100.2	1.63E+05	0.31	7	1.15E+04	0.31
heptane	163013	1.03	1.63E+03	0.21	100.2	1.64E+05	0.35	7	1.28E+04	0.35
Total			6.87E+05	100.00	5.24E+07	100.00		3.67E+06	100.00	
			Amount	MolZ	Weight	Weight-Z		Mol	Product	
			molth		g/h			Carbon	Mol-2 C	

Feed: V 1 ml/min

Ideal gas 2.24E+01 l/mol

N2 in 3.000 l/h

N2 in 1.34E+01 molth

Carbon in

Carbon out

H2 in 1.000 l/h

H2 in 0.045 molth

C-balance #DIV/0! z

Start time of the reaction #####

Tarkituset asetettiin suhteessa OK-huittaus

Yhteis oikos ok

OUT aloitusokais laisty ok

AS nro laisty ok

Kalib. arrot tuodt ok

IN arrot tuodt ok

Kuva 8. Laskentapohjaesimerkki Pt-Zeol-katalytille koe 17 ajo 3, reaktio-olosuhteet: T= 280 °C; LHSV=1 h<sup>-1</sup>; kuivattusyöttö.

## Koesuunnitelman mukaisten kokeiden tulokset

Taulukko 3. Pt-Zr-katalyytin koesuunnitelma ja koepisteiden tulosten keskiarvot.

KOE/ Suoritus- järjestys	X <sub>1</sub> [°C]	X <sub>2</sub> [ml/min]	X <sub>3</sub> [ppm]	H <sub>2</sub> (%)	Hydrautumisaste (%)	PIN	Krakkautumisaste (%)
1 (4)	150	1	0	37,2	0,0	2,3	1,1
2 (5)	150	1	200	37,2	0,0	2,3	2,3
3 (3)	150	3	0	100	0,0	2,2	0,8
4 (6)	150	3	200	100	0,1	2,2	2,1
5 (10)	180	1	0	37,2	0,1	2,3	2,7
6 (1)	180	1	200	37,2	0,0	3,3	2,1
7 (9)	180	3	0	100	0,1	2,1	1,8
8 (2)	180	3	200	100	0,0	2,2	2,3
9 (8)	165	2	100	73,2	0,1	2,4	2,2
10 (7)	165	2	100	73,2	0,0	2,4	1,7
11 (12)	150	3	200	10	8,8	1,9	1,3
12 (14)	180	1	200	10	4,7	3,5	4,2
13 (13)	180	3	200	10	3,7	2,0	1,0
14 (11)	150	1	200	10	0,0	2,1	1,7
15 (18)	150	1	100	37,2	0,2	0,0	0,0
16 (17)	150	3	100	100	0,0	0,2	0,1
17 (15)	180	1	100	37,2	16,3	0,8	0,0
18 (16)	180	3	100	100	0,4	0,2	0,0

Taulukko 4. Pt-Zeol-katalyytin koesuunnitelma ja koepisteiden tulosten keskiarvot.

KOE/ Suoritus järjestys	X <sub>1</sub> [°C]	X <sub>2</sub> [ml/min]	X <sub>3</sub> [ppm]	H <sub>2</sub> (%)	Hydrautumisaste (%)	PIN	Krakkautumisaste (%)
1 (8)	230	1	100	37,2	0,1	10,4	3,7
2 (4)	230	1	200	100	0,3	4,1	1,5
3 (3)	230	3	100	100	0,0	4,5	1,9
4 (2)	230	3	200	100	0,0	3,9	2,9
5 (10)	280	1	100	37,2	0,0	32,7	8,2
6 (9)	280	1	200	37,2	0,1	26,2	6,1
7 (7)	280	3	100	100	0,2	17,8	4,3
8 (1)	280	3	200	100	0,1	20,6	4,8
9 (6)	255	2	100	73,2	0,3	6,3	1,5
10 (5)	255	2	100	73,2	0,4	6,9	1,7
11(14) <sup>a</sup>	230	3	200	10	-	-	-
12 (11) <sup>a</sup>	280	1	200	10	-	-	-
13 (13) <sup>a</sup>	280	3	200	10	-	-	-
14 (12)	230	1	200	10	0,3	17,8	5,3
15 (18)	230	1	100	37,2	4,9	7,3	0,0
16 (17)	230	3	100	100	1,9	0,7	0,0
17 (15)	280	1	100	37,2	11,3	32,9	0,6
18 (16)	280	3	100	100	3,9	19,1	0,1

<sup>a</sup> Hylätty testi

## Regressioanalyysit

Pt-Zeol-katalyytillä mitatuille suureille (PIN, krakkautumisaste ja hydrautumisaste) tehtiin omat regressioanalyysit ja laskettiin niiden koevirheet kokeista 1–8. Regressioanalyysiseissä käytettiin koepisteiden hyväksytyjä toistoja, joita oli yhteensä 18 kpl.

Koevirhe  $S_E$ , laskettiin koeajojen 1–8 pisteiden toistoista yhtälön 4 mukaisesti, jossa  $S_N^2$  on otoskeskihajonta koepisteestä N ja  $v_E$  on koetoistoista laskettujen hajontojen vapausaste.

$$S_E = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{V_i S_i^2 + V_2 S_2^2 + \dots + V_N S_N^2}{V_E}}, \quad v_E = V_1 + V_2 + \dots + V_N \quad (4)$$

### 1. Syötön isomeroitumisaste, PIN

SUMMARY OUTPUT PIN						
<i>Regression Statistics</i>						
Multiple	0,99763118			H <sub>0</sub> : vastemuuttujan (PIN)=vakio		
R Squa	0,995267971			H <sub>1</sub> : vastemuuttuja ei ole vakio		
Adjusted	0,992888884			Significance F= 3,9*10 <sup>-12</sup> ; alfa=0,05		
<b>Standa</b>	<b>0,90917567</b>			<b>H<sub>0</sub> hylätään. Dataan sovitettumalli on merkitsevä luottamustasolla 95%</b>		
Observa	18			Koeffi on 0,786578909 eli malli sopiva		
ANOVA						
	df	SS	MS	F		Significance F
Regress	6	1912,409702	318,73495	385,5973827		<b>3,94658E-12</b>
Residua	11	9,092604387	0,8266004			
Total	17	1921,502306				
<i>Coefficients</i>						
		Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%
<b>b_0</b>	<b>14,99761747</b>	0,217617358	68,917377	<b>7,45298E-16</b>	14,5186449	15,47659005
<b>b_1</b>	<b>9,291662417</b>	0,217617358	42,697249	<b>1,41704E-13</b>	8,812889841	9,770634993
<b>b_2</b>	<b>-3,365675888</b>	0,216716247	-15,530335	<b>7,90138E-09</b>	-3,842665132	-2,888686644
<b>b_3</b>	<b>-1,326139364</b>	0,217617358	-6,0939043	<b>7,80473E-05</b>	-1,8051194	-0,847166788
<b>b_12</b>	<b>-1,752536783</b>	0,216716247	-8,0867808	<b>5,89446E-06</b>	-2,229526027	-1,275547539
b_13	0,410277803	0,217617358	1,8853174	0,08606061	-0,068694773	0,889250378
<b>b_23</b>	<b>1,829066412</b>	0,216716247	8,4399137	<b>3,9126E-06</b>	1,352077169	2,306056656
Vastemuuttujaa kuvaavamalli: y=b <sub>0</sub> +1*x <sub>1</sub> +b <sub>2</sub> *x <sub>2</sub> +b <sub>3</sub> *x <sub>3</sub> +b <sub>12</sub> *x <sub>1</sub> *x <sub>2</sub> +b <sub>13</sub> *x <sub>1</sub> *x <sub>3</sub> +b <sub>23</sub> *x <sub>2</sub> *x <sub>3</sub>						
Jos valitaan vain merkitsevät kertoimet PIN-malli muotoa y=14,9+3*x <sub>1</sub> +(-3,4)*x <sub>2</sub> +(-1,3)*x <sub>3</sub> +(-1,8)*x <sub>1</sub> *x <sub>2</sub> +1,8*x <sub>1</sub> *x <sub>3</sub>						
H <sub>0</sub> :kerroin on nolla						
H <sub>1</sub> :kerroin ei ole nolla						
<b>p-arvo&lt;0,05 H<sub>0</sub> hylätään. Kerroin on merkitsevä</b>						

Kuva 9. 2<sup>N</sup>-koesuunnitelman regressioanalyysi isomeroitumisasteelle.

## 2. Syötön hydrautumisaste

SUMMARY OUTPUT HYDRAUTUMISASTE									
Regression Statistics									
Multiple R	0,663406639								
<b>R Square</b>	<b>0,44010837</b>	<b>Selitysaste 44 %</b>							
Adjusted R Square	0,134712934								
<b>Standard Error</b>	<b>0,27381035</b>								
Observations	18								
ANOVA									
	df	SS	MS	F	Significance F				
Regression	6	0,64825825	0,10804304	1,441109847	<b>0,283363158</b>				
Residual	11	0,824693178	0,074937211						
Total	17	1,472951428							
	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value	Lower 95%	Upper 95%			
b_0	<b>99,7959272</b>	0,065538363	1522,71011	<b>1,23097E-30</b>	99,65167822	99,94017615			
b_1	0,025261704	0,065538363	0,38544912	0,707254254	-0,118987259	0,169510668			
b_2	0,041297437	0,065266981	0,63274624	0,539823691	-0,10235422	0,184949093			
b_3	-0,06037407	0,065538363	-0,921202	0,376706388	-0,204623033	0,083874894			
b_12	-0,107615157	0,065266981	-1,6488453	0,127415903	-0,251266814	0,036036499			
b_13	0,053164524	0,065538363	0,8119701	0,434453967	-0,09108444	0,197413487			
b_23	0,100691586	0,065266981	1,5458289	0,150414551	-0,042760071	0,244543242			
							H_0:kerroin on nolla		
							H_1:kerroin ei ole nolla		
							<b>p-arvo&lt;0,05 H_0 hylätään. Kerroin on merkitsevä</b>		
Vastemuuttujaa kuvaavamalli:									
$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3$									

Kuva 10. 2<sup>N</sup>-koesuunnitelman regressioanalyysi hydrautumisasteelle.

### 3. Syötön krakkautumisaste

SUMMARY OUTPUT KRAKKAUTUMISASTE			
Regression Statistics			
Multiple R	0,97845747		
<b>R Square</b>	<b>0,957379021</b>	<b>Selitysaste 95,7 %</b>	
Adjusted R Square	0,93413215		H <sub>0</sub> : vastemuuttujan (Krakkautumisaste)=vakio H <sub>1</sub> : vastemuuttuja ei ole vakio
<b>Standard Error</b>	<b>0,558921706</b>		Significance F=6,5*10 <sup>-7</sup> < alfa=0,05
Observations	18		<b>H<sub>0</sub> hylätään. Dataan sovitettumalli on merkittävä luottamustasolla 95%</b>
ANOVA			
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>
Regression	6	77,8894907	12,884825
Residual	11	3,43632821	0,3123935
Total	17	80,6252728	
			<b>F</b>
			<b>Significance F</b>
			<b>6,57635E-07</b>
Coefficients			
	Standard Error	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>
<b>b_0</b>	0,133781698	31,966916	<b>4,35548E-12</b>
<b>b_1</b>	0,133781698	12,593523	<b>7,07162E-08</b>
<b>b_2</b>	0,133227734	-5,251847	<b>0,00027211</b>
<b>b_3</b>	0,133781698	-2,5537852	<b>0,026813753</b>
<b>b_12</b>	0,133227734	-4,4666061	<b>0,000952213</b>
<b>b_13</b>	0,133781698	-0,4212365	0,681695675
<b>b_23</b>	0,133227734	5,5224278	<b>0,000180058</b>
			0,442508283
			1,0289728
			0,442508283
			1,0289728
Vastemuuttujaa kuvaavamalli:			
y=b <sub>0</sub> +b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> +b <sub>2</sub> x <sub>2</sub> +b <sub>3</sub> x <sub>3</sub> +b <sub>12</sub> x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> +b <sub>13</sub> x <sub>1</sub> x <sub>3</sub> +b <sub>23</sub> x <sub>2</sub> x <sub>3</sub>			
Jos valitaan vain merkittävät kertoimet krakkautumismalli muotoa			
y=4,2+1,7x <sub>1</sub> +(-0,7)x <sub>2</sub> +(-0,3)x <sub>3</sub> +(-0,6)x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> +0,7x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>			
H <sub>0</sub> :kerroin on nolla			
H <sub>1</sub> :kerroin ei ole nolla			
<b>p-arvo&lt;0,05 H<sub>0</sub> hylätään. Kerroin on merkittävä</b>			

Kuva 11. 2<sup>N</sup>-koesuunnitelman regressioanalyysi krakkautumisasteelle.