



FCC Opetussimulaattorin koulutussuunnitelma

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan diplomityö

2023

Viivi Gummerus

Tarkastajat: Dosentti Arto Laari

Tutkijaopettaja Ritva Tuunila

Ohjaajat: DI Riikka Määttä

DI Esa Lehikoinen

DI Mazen Adel

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUTin insinööritieteiden tiedekunta

Kemiantekniikka

Viivi Gummerus

FCC Opetussimulaattorin koulutussuunnitelma

Kemiantekniikan diplomityö

2023

106 sivua, 60 kuvaa, 1 taulukko ja 1 liite

Tarkastajat: Dosentti Arto Laari ja Tutkijaopettaja Ritva Tuunila

Avainsanat: FCC, leijukatalyyttinen krakkaus, opetussimulaattori, Petro-SIM, prosessi, jalostus

Tämän diplomityön tavoitteena oli laatia Nesteen Porvoon jalostamon leijukatalyyttisen krakkausyksikön (FCC) opetussimulaattorille koulutussuunnitelma. Opetussimulaattorilla kuka vain Neste Oyj:n palveluksessa oleva voi opiskella FCC-prosessin reaktiokemiaa sekä operointimuuttujien vaikutusta tuotesaantoihin ja -laatuihin. Työssä sivutaan myös prosessin energian kulutuksen optimointia sen ollessa erityisen tärkeä osa prosessin ekonomian kannalta. Opetussimulaattorit ovat tärkeä osa prosessien opiskelua. Opetussimulaattorin avulla voidaan harjoitella eri parametrien vaikutusta prosessiin turvallisessa ympäristössä. Erityisesti uusien työntekijöiden perehdyttämisen osana opetussimulaattorilla voi olla merkittävä rooli.

FCC-prosessi on monimutkainen kokonaisuus ja sen toimintaan vaikuttaa useat eri tekijät, kuten katalyytti ja katalyytin aktiivisuus, syötön koostumus sekä operointiolosuhteet. FCC-yksikkö on tärkeä osa jalostamon bensiinin ja olefiinien tuotantoa ja sen tarkoituksena on krakata raskaat pitkät hiilivetyketjut lyhyemmiksi arvokkaammiksi hiilivetyketjuiksi jatkojalostusta varten.

Työn kirjallisessa osassa käydään läpi FCC-prosessia kokonaisuudessaan sisältäen reaktiokemian ja roolin tuoteketjussa sekä prosessiin vaikuttavat operointimuuttujat ja -parametrit. Kirjallisen osan perusteella laadittiin soveltavassa osassa mallinnettavat simulointiharjoitukset. Opetusharjoitteissa otetaan huomioon operointiparametrien, kuten lämpötilan ja syötön koostumuksen vaikutukset tuotteiden saantoihin ja laatuihin. Jokaiselle harjoitteelle laaditaan oppimistavoite sekä hyväksymisrajat. Simulointiharjoitteet on luotu Petro-SIMin FCC-SIM steady-state mallin avulla, joka on kalibroitu vastaamaan Nesteen Porvoon jalostamon FCC-yksikön suorituskykyä.

ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

LUT School of Engineering Science

Chemical Engineering

Viivi Gummerus

FCC learning simulator educational plan

Master's thesis

2023

106 pages, 60 figures, 1 table and 1 appendix

Examiners: Adjunct Professor Arto Laari and Associate Professor Ritva Tuunila

Keywords: FCC, fluid catalytic cracking, training simulator, Petro-SIM, process, refining

The goal of this thesis was to prepare an educational plan for the learning simulator of the fluid catalytic cracking unit (FCC) of Neste's Porvoo refinery. With learning simulator, anyone working at Neste Oyj can study the reaction chemistry of the FCC process and the effect of operating variables on product yields and qualities. The work considers also process energy optimization, as it is a particularly important part of the process economy. Learning simulators are an important part of studying of processes. With learning simulators, the effect of different parameters on the process in a safe environment can be practiced. Especially as part of the orientation of new employees, the training simulator can play a significant role.

The FCC process is a complex entity, and its operation is affected by several different factors, such as the catalyst and the activity of the catalyst, the composition of the feed and the operating conditions. The FCC unit is an important part of the refinery's gasoline and olefin production. The purpose of the unit is to crack heavy long hydrocarbon chains into shorter, more valuable hydrocarbon chains for further processing.

In the literature part of the thesis, the FCC process is reviewed in its entirety, including the reaction chemistry and role in the product chain, as well as the operating variables and parameters affecting the process. Based on the literature part, the simulation exercises to be modeled in the applied part were prepared. The learning exercises consider the effects of operating parameters, such as temperature and feed composition on product yields and qualities. A learning goal and acceptance limits are drawn up for each exercise. The simulation exercises were created using Petro-SIM's FCC-SIM steady state simulation model, which has been calibrated to match the FCC unit performance of Neste's Porvoo refinery.

KIITOKSET

Tämä diplomityö on tehty Neste Oyj:lle. Kiitos tästä mahdollisuudesta tehdä mielenkiintoinen työ, jossa pääsi haastamaan itseään. Kiitos myös kaikille niille, jotka auttoivat, kuuntelivat ja kannustivat diplomityön aikana.

Haluan erityisesti kiittää työn ohjaajia Riikka Määttä, Esa Lehikoista ja Mazen Adelia tuesta sekä asiantuntevasta ohjauksesta ja palautteesta läpi työn. Kiitos myös kärsivällisyydestä ja avusta eri ongelmatilanteissa. Haluan myös kiittää työn tarkastajia Arto Laaria ja Ritva Tuunilaa työn tarkastamisesta ja rakentavasta palautteesta.

Lopuksi haluan vielä kiittää perhettäni ja ystäviäni tuesta diplomityön aikana. Heidän tuen ja kannustamisen avulla olen onnistunut pääsemään tänne asti.

Porvoossa 30.10.2023

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset

$\dot{m}_{k,tot}$	Katalyytin massavirta	[kg/h]
$m_{k,tot}$	Katalyytin massa	[kg]
$\dot{m}_{s,tot}$	Syötön massavirta	[kg/h]
Q_s	Syötön tilavuusvirta	[m ³ /h]
$V_{k,tot}$	Katalyytin kokonaistilavuus	[m ³]

Kreikkalaiset

ρ	Tiheys	[kg/m ³]
--------	--------	----------------------

Lyhenteet

BE	Bensiini
BEJT	Bensiinin jakotislausyksikkö
C/O	Katalyytti–öljysuhde
E-cat	Tasapainokatalyytti
FBP	Tislauksen loppupiste (Final Boiling Point)
FCC	Leijukatalyyttinen krakkaus (Fluid Catalytic Cracking)
KA	Kaasuöljy
KAK	Kevyt kaasuöljy
KAR	Raskas kaasuöljy
KARP3	Kaasuöljyn rikinpoistoyksikkö
KTO3	Kaasujen talteenottoyksikkö
KTY	Kaasuöljyn tislauksyksikkö

K _{UOP}	UOP:n K-kerroin
K _W	Watsonin K-kerroin
LHSV	Syötön tilavuusvirran suhde katalyytin kokonaistilavuuteen (Liquid Hourly Space Velocity)
MAT	Mikroaktiivisuustesti
MeABP	Keskimääräinen kiehumispiste (Mean Average Boiling Point)
MHC	Pohjaöljy-yksikön tisleiden vetykrakkausosa (Mild Hydrocracker)
MON	Moottorioktaaniluku (Motor Octane Number)
MTBE	Metyylitertiääributyylieetteri
NKJT	Nestekaasujen jakotislausyksikkö
NO _x	Typen oksidi
PE	Petroli
PONA	Parafiini-, olefiini-, nafteeni- ja aromaattiyhdisteiden pitoisuus
PÖY	Pohjaöljy-yksikkö
RI	Taitekerroin (Refractive Index)
RON	Tutkimusoktaaniluku (Research Octane Number)
SG	Ominaispaino (Specific Gravity)
SO _x	Rikin oksidi
SYRP	Dieselin rikinpoistoyksikkö
TAME	Tertiääriamyyylimetyylieetteri
TBP	Todellinen kiehumispiste (True Boiling Point)
WHSV	Syötön massavirta katalyytin massaa kohden (Weight Hourly Space Velocity)
ÖP	Pohjaöljy

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Kiitokset

Symboli- ja lyhenneluettelo

1	Johdanto.....	8
	KIRJALLINEN OSA.....	10
2	Leijukatalyyttinen krakkausyksikkö.....	10
3	FCC-yksikön syöttö.....	13
3.1	Syötön ominaisuudet.....	15
3.1.1	Ominaispaino ja API-tiheys.....	16
3.1.2	Aniliinipiste	17
3.1.3	Taitekerroin RI.....	18
3.1.4	Bromi-indeksi ja bromiluku.....	18
3.1.5	Hiiltojäännös	19
3.1.6	Viskositeetti	19
3.1.7	Tislauskäyrä.....	20
3.1.8	K-kerroin.....	21
3.2	Syötön epäpuhtaudet	22
3.2.1	Rikki.....	22
3.2.2	Typpi.....	23
3.2.3	Metallit: nikkeli ja vanadiini.....	23
4	FCC:n reaktiokemia.....	24
4.1	Lämpökrakkaus	24
4.2	Katalyyttinen krakkaus.....	26
4.3	Isomerointi	28
4.4	Vedyn siirtoreaktio.....	29
4.5	Koksin muodostuminen	30
5	Konversio	31
6	FCC-yksikön tuotteet.....	33

7	FCC-yksikön rooli tuoteketjussa	34
8	Operointimuuttujat ja -parametrit	36
8.1	Syöttötaso	37
8.2	Katalyytti–öljysuhde	39
8.3	Syötön esilämmitys	40
8.4	Nousuputken ulostulolämpötila	41
8.5	Syötön laatu.....	43
8.6	Strippaushöyryn määrä.....	45
8.7	Ilma regeneraattoriin	46
8.8	Paine-ero reaktorin ja regeneraattorin välillä.....	48
8.9	Katalyytti.....	49
8.10	ZSM-5 lisäaine	50
8.11	Katalyytin aktiivisuus.....	51
	SOVELTAVA OSA	54
9	Petro-Sim simulointimalli	54
10	Harjoitustehtävät.....	56
10.1	Syöttö	57
10.2	Nousuputken ulostulolämpötilan vaikutus	61
10.3	Katalyytti–öljysuhde	66
10.4	Nousuputken sisäänmenolämpötilan vaikutus katalyytti–öljysuhteeseen	71
10.5	Syötön koostumus	73
10.6	Regeneraattoriin syötettävä ilma.....	88
10.7	Strippaushöyry reaktoriin.....	92
10.8	Reaktorin ja regeneraattorin välinen paine-ero	94
10.9	ZSM-5 lisäaineen vaikutus.....	96
10.10	Yleinen harjoitepohja	98
11	Johtopäätökset	99
	Lähteet	102

Liitteet

Liite 1. Koulutussuunnitelmassa laaditut harjoitteet.

1 Johdanto

Uusien henkilöiden selkeä perehdytys on tärkeä osa turvallista ja kannattavaa jalostamatoimintaa. Prosessiyksiköstä tehty opetussimulaattori mahdollistaa turvallisen ympäristön prosessia opiskelevalle henkilölle, jossa prosessin eri lainalaisuuksia voi opiskella. Tämän diplomityön tavoitteena on laatia koulutussuunnitelma leijukatalyyttisen krakkausyksikön (Fluid Catalytic Cracking, FCC) opetussimulaattorille, jotta kuka vain Neste Oyj:llä voi opiskella FCC-prosessia ja sen reaktiokemiaa sekä operoinnin vuorovaikutussuhteita steady-state tilassa.

Nesteen Porvoon jalostamolle on aikaisemmin laadittu opinnäytetyönä koulutussuunnitelma bensiniin reformointiyksikön opetussimulaattoriin. Aikaisemmin laaditusta koulutussuunnitelmasta voi lukea Sanna Suokkaan (2022) opinnäytetyöstä. Nesteen Porvoon jalostamolla on myös dynaaminen koulutussimulaattori. Dynaamisilla koulutussimulaattoreilla operoivalle henkilökunnalle mahdollistetaan erilaisten dynaamisten ajotilanteiden sekä häiriötilanteiden harjoittelu todenmukaisessa ja turvallisessa ympäristössä (Yang et al. 2001). Tämä työ ei käsittele dynaamista koulutussimulaattoria. Uusien operaattoreiden olisi hyvä harjoitella ensin prosessiyksikön teoriaa opetussimulaattorilla ja sen jälkeen varsinaista prosessiyksikön operointia dynaamisella koulutussimulaattorilla (Lehikoinen 2023).

FCC-prosessi on monimutkainen prosessi, jonka tarkoituksena on krakata vähempiarvoinen syöttö, jolla on korkea kiehumispiste arvokkaiksi tuotejakeiksi. FCC-prosessi on yksi joustavimmista prosesseista öljynjalostamoilla ja FCC-yksiköitä löytyykin yli 400 maailmanlaajuisesti. (Sadeghbeigi 2020a) Erilaisten opetusharjoitteiden avulla FCC-yksikön opiskelusta tehdään selkeämpää ja helpommin lähestyttävää. Koulutussuunnitelmassa huomioidaan prosessin kannalta oleelliset muuttujat. Koulutussuunnitelman järjestystä laatiessa huomioidaan myös operointimuuttujien keskinäiset vuorovaikutukset.

Työn kirjallisuusosassa käsitellään FCC-yksikkö kokonaisuutena sisältäen reaktiokemian ja siihen vaikuttavat parametrit sekä FCC-yksikön rooli tuoteketjussa. Tässä työssä käsitellään prosessin kannalta vaikuttavimpina operointiparametreina ja -muuttujina; syöttötaso, syötön

koostumus, syötön esilämmitys, katalyytti-öljysuhde, nousuputken ulostulolämpötila, reaktorin strippaushöyry, regeneraattoriin syötettävä ilma, reaktorin ja regeneraattorin paineero, katalyytti ja katalyytin aktiivisuus. Tyypillisesti FCC-katalyytin sekaan lisätään erilaisia lisäaineita parantamaan prosessin suorituskykyä (Sadeghbeigi 2020a). Tässä työssä käsitellään lisäaineen ZSM-5 vaikutus prosessissa.

Soveltavassa osassa laaditaan kirjallisen osan perusteella koulutussuunnitelma opetussimulaattorille, joka sisältää erilaisia opetusharjoitteita. Laadittujen opetusharjoitteiden tarkoituksena on selvittää prosessia opiskelevalle henkilölle miten eri operointimuuttujilla ja -parametreilla vaikutetaan prosessiyksikön tuotesaantoihin ja -laatuun operointirajoitteet ja tuotevaatimukset huomioiden. Opetusharjoitteessa on käytössä yksi tai useampi operointimuuttuja tai -parametri, joiden vaikutusta yksikön toimintaan opetetaan. Kullekin opetusharjoitteelle laaditaan oppimistavoite ja hyväksymisrajat tavoitteen saavuttamiseksi. Työssä keskitytään tarkemmin prosessiyksikön alkuosaan eli syöttöön ja syötön esilämmitykseen sekä reaktori-osaan. Tässä työssä ei luoda valmista opetussimulaattoria, vaan se laaditaan myöhemmin tämän diplomityön pohjalta.

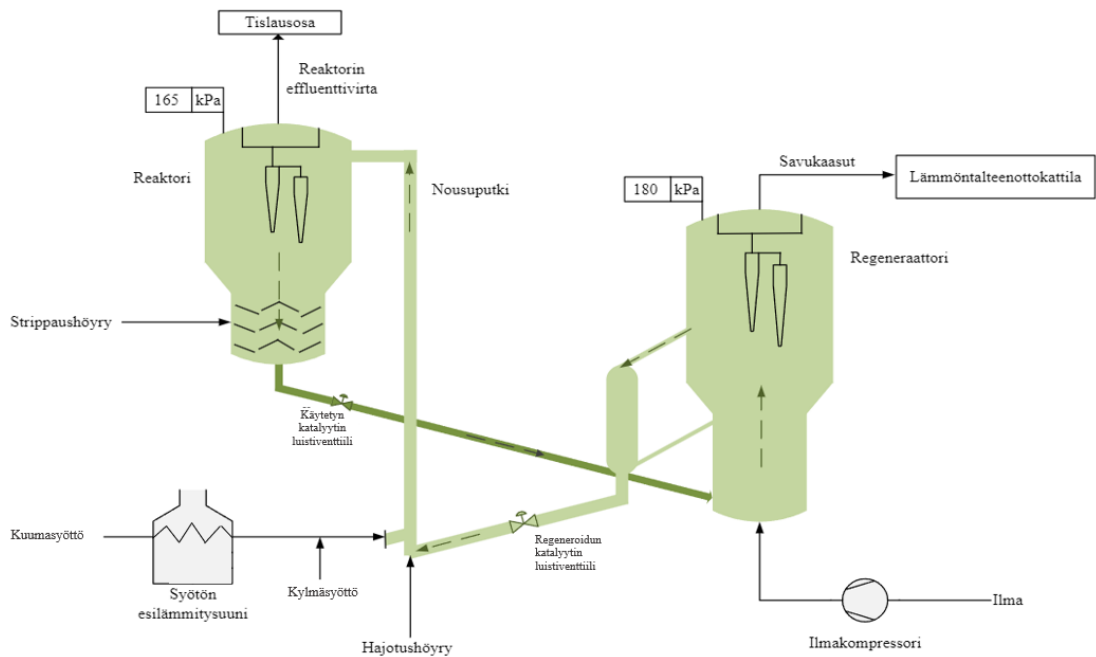
Katalyyttiä ja katalyytin aktiivisuutta ei tutkita opetusharjoitteiden avulla, mutta niiden merkitys prosessin kannalta on hyvä tiedostaa. Opetusharjoitteissa hyödynnetään valmista FCC-yksiköstä tehtyä steady-state Petro-SIM simulointimallia, joka suorittaa laskennat myös varsinaisessa opetussimulaattorissa. Steady-state malli ei huomioi aikaa ja sen vaikutusta prosessiin. (Upreti, 2017). Tästä johtuen opetusharjoitteilla ei ole mahdollista harjoitella häiriötilanteita eikä prosessiyksikön varsinaista optimointia.

KIRJALLINEN OSA

2 Leijukatalyyttinen krakkausyksikkö

FCC-yksikön tarkoituksena on krakata raskas kaasuöljy arvokkaammiksi jakeiksi leijukatalyyttisen krakkauksen avulla. Se on yksi käytetyimmistä katalyyttisistä krakkausprosesseista. (Sadeghbeigi 2020a; Alfke et al. 2012). FCC-prosessi on tärkeä prosessi bensiinin valmistuksessa alkyloinnin ja katalyyttisen reformoinnin lisäksi. Prosessina FCC on joustava ja syöttönä on mahdollista hyödyntää useita eri syöttöaineita. (Wauquier 1995) FCC-yksikön syöttöön perehdytään tarkemmin kappaleessa 3.

FCC-yksikkö jaetaan karkeasti kolmeen eri osa-alueeseen; reaktori-regeneraattori osaan, tislauksen ja syötön esilämmitysosaan sekä kaasun konsentroidintyöyksikköön (Nag 2016). Reaktori-regeneraattoriosalle on useita erilaisia konfiguraatiomahdollisuuksia riippuen siitä kenen lisenssin teknologiaa käytetään (Sadeghbeigi 2020a; Letsch 2015). Kuvassa 1 on esitetty periaatekuva Nesteen Porvoon jalostamon FCC-yksikön reaktoriosan konfiguraatiosta. Katalyyttikierron suunta on merkitty kuvaan vihreillä nuolilla.



Kuva 1. Periaatekuva Nesteen Porvoon jalostamon FCC-yksikön reaktori-osasta (mukailtu Nag 2016; Neste Oyj 2018). Kuvassa esitetyt kuuma- ja kylmäsyöttö selitetään tarkemmin kappaleessa 3.

Reaktoriosa koostuu nousuputkesta, reaktorista sekä regeneraattorista. Vaikka prosessissa on reaktori, tapahtuvat varsinaiset reaktiot jo nousuputkessa. Nousuputki on reaktorin ja regeneraattorin välissä oleva putki, minne FCC-yksikön syöttö sekä regeneroitu katalyytti syötetään. (Sadeghbeigi 2020a; Alfke et al. 2012) Ennen nousuputkea syötön sekaan lisätään höyryä, tyypillisesti 0,5–3 wt-% syötöstä. Höyryn avulla varmistetaan syötön tehokas pisaroituminen sekä vähennetään kaksin saantoa. (Han & Chung 2001)

Kuumalla katalyytin avulla syöttö kaasuuntuu ja nousee nousuputkea pitkin reaktoriin. FCC-yksikössä käytettävästä katalyytistä kerrotaan tarkemmin kappaleessa 8.9. Kuumalla katalyytillä nostetaan lämpötila nousuputkessa suotuisaksi krakkausreaktioille sekä kompensoidaan endotermisten reaktioiden takia tapahtuvaa nousuputken sisäistä viilentymistä. (Sadeghbeigi 2020a; Alfke et al. 2012) Lämpöenergia katalyytin kuumentamiseen saadaan regeneraattorissa kaksin poltolla (Van Landegheim et al. 1996). Reaktorissa tapahtuu viimeiset reaktiot sekä erotetaan katalyytti ja krakatus tuotteet toisistaan reaktorissa olevien sykloneiden avulla. Sykloneiden tarkoituksena on erottaa kaikki mahdolliset katalyyttipartikkelit hiilivedyistä ennen niiden päätymistä tislattavaksi.

Sykloneiden avulla saadaan erotettua yli 99,995 % hiilivedyissä olevista katalyyttipartikkeleista. (Sadeghbeigi 2020a; Alfke et al. 2012)

Prosessia operoidaan alhaisessa paineessa sekä korkeassa lämpötilassa (Wauquier 1995). Paine FCC-prosessissa on tavanomaisesti alle 300 kPag (Kaiser et al. 2020). Tyypillisesti regeneroidun katalyytin lämpötila vaihtelee välillä 677–732 °C ja krakkausreaktioiden lämpötila välillä 496–565 °C. Riippuen olosuhteista katalyytin ja syötön massavirtausten suhde vaihtelee 4:1–10:1 välillä. (Sadeghbeigi 2020a; John et al. 2017) Viipymäaika nousuputkessa hiilivedyillä ja katalyytillä on tyypillisesti 2–5 sekuntia (Han & Chung 2001). Regeneraattorin ja reaktorin välillä tulee olla paine-ero niin, että regeneraattorissa pidetään korkeampaa painetta kuin reaktorissa. Paine-eron avulla saadaan katalyytti kiertämään oikein. (Nag 2016)

Käytetty katalyytti putoaa sykloneista reaktorin strippausosaan, missä strippaushöyryn avulla viimeiset hiilivedyt poistetaan katalyyttipartikkelien pinnalta. Tämän jälkeen katalyytti johdetaan reaktorin pohjalta regeneraattoriin ja krakkausjakeet reaktorin huipulta tislattavaksi prosessin tislaukseen (kuva 1). (Sadeghbeigi 2020a; Alfke et al. 2012) Regeneraattorissa käytetystä katalyytistä poistetaan muodostunut koksi polttamalla. Näin palautetaan katalyytin aktiivisuus alkuperäiselle tasolle. (Letzsch 2015)

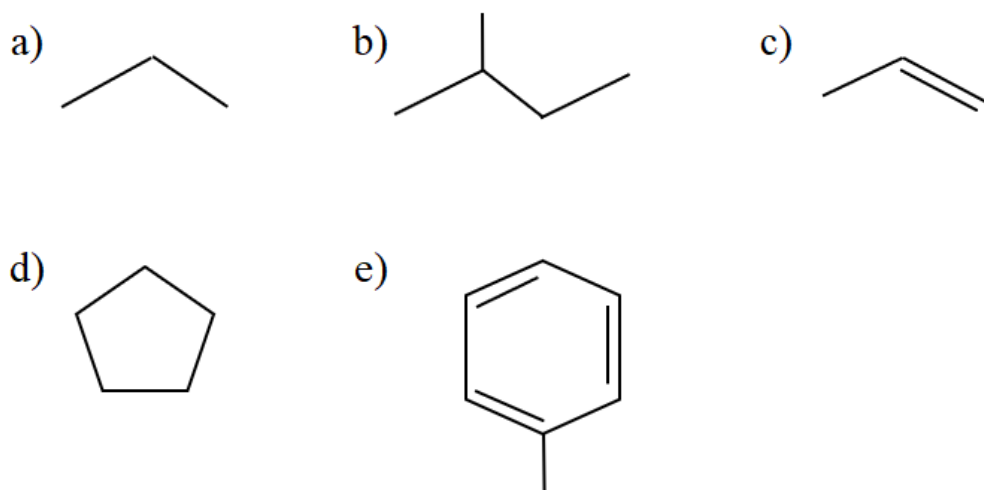
Koksin poltolla tuotetaan myös merkittävä osa lämpöenergiasta, jota tarvitaan krakkausreaktioissa. Koksin poltossa tuotettu energia sitoutuu regeneroituun katalyyttiin ja tarjoaa tarvittavan energian nousuputkessa syötön kaasuuntumiseen sekä krakkausreaktioissa käytettäväksi. (Van Landegheim et al. 1996; Sadeghbeigi 2020a) Regeneroinnin jälkeen käytetty katalyytti syötetään regeneraattorin pohjalta uudestaan nousuputkeen syötön sekaan (Letzsch 2015). Koksin poltossa regeneraattoriin syötettävällä ilmalla on tärkeä rooli. Ilman avulla koksinpolto on tehokasta, sillä varmistetaan koksin palaminen katalyytistä. (Nag 2016).

Regeneroinnin aikana muodostuvat savukaasut syötetään regeneraattorin huipulta tyypillisesti joko CO-kattilaan tai lämmöntalteenottokattilaan. CO-kattilalla tuotetaan höyryä hyödyntämällä energiaa, joka saadaan savukaasuissa olevan hiilimonoksidin polttamisesta hiilidioksidiksi. Lämmöntalteenottokattilassa taas tuotetaan höyryä höyryttämällä kattilavettä kuumalla savukaasulla. (Sadeghbeigi 2020a; Khande et al. 2021)

3 FCC-yksikön syöttö

Nesteen Porvoon jalostamon FCC-yksikön syöttö on raskasta kaasuöljyä, joka saadaan varastosäiliöistä sekä muista jalostamon prosessiyksiköistä. Syöttö on jaettu suunnitteluvaiheessa lämpötilojen perusteella kylmä- sekä kuumasyötöksi. Yksikköön tuleva kylmäsyöttö käy läpi esilämmityksen, johon kuuluu lämmönvaihtimia sekä esilämmitysruuni. Ennen nousuputkea kuuma- ja kylmäsyöttö yhdistyvät yhteiseksi prosessivirraksi. (Paappanen 2021) Tyypillisesti FCC-yksiköissä esilämmityksen lämpötila-alue vaihtelee 149–400 °C välillä. Esilämmityksessä hyödynnetään tislaukspuolelta saatuja korkean lämpötilan omaavia tuotteita. (Sadeghbeigi 2020a)

FCC-yksikön syötön koostumukseen vaikuttaa raakaöljyn laatu, kaasuöljyn tislauksen loppupiste sekä vetykäsittely. Syötön ja tuotteiden hiilivedyt voidaan jaotella kemiallisen ryhmän mukaan parafiineihin, olefiineihin, nafteeneihin ja aromaatteihin (PONA). Parafiinit voidaan jaotella vielä normaali- ja isoparafiineihin. Hiilivetyjen jaottelun voi myös tehdä tarkemmin hiililuvuttain. (Sadeghbeigi 2020a; Fahim et al. 2010) Esimerkkejä edellä mainituista kemiallisista ryhmistä on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. a) C₃P: propaani, esimerkki parafiinista, b) C₅P: 2-metyylibutaani, esimerkki isoparafiinista, c) C₃O: propeeni, esimerkki olefiinista, d) C₅N: syklopentaani, esimerkki nafteenista ja e) C₇A: tolueeni, esimerkki aromaattista. (Mukailtu Sadeghbeigi 2020a)

Tyypillisesti suurin osa FCC-yksikön syötöstä koostuu parafiineista. Parafiineilla tarkoitetaan suoria tai haarautuneita hiilivetyketjuja, kuten kuvassa 2 esimerkkeinä esitetyt propaani ja 2-metyylibutaani. Olefiinit ovat taas tyydyttämättömiä suoraketjuisia yhdisteitä, kuten eteeni ja kuvassa 2 esitetty propeenin. Olefiineja ei esiinny luonnostaan raakaöljyssä. Olefiinit ovat muodostuneet FCC-yksikköä edeltävissä prosessiyksiköissä, missä on jo tapahtunut krakkausreaktioita. FCC-yksikön syötössä on tyypillisesti alle 5 wt-% olefiineja. Nämä yhdisteet muodostavat ei-toivottuja tuotteita kuten koksia sekä pohjaöljyä. (Sadeghbeigi 2020a) FCC:n pohjaöljyllä tarkoitetaan tislauskolonnin pohjalta tulevaa jaetta, mikä tyypillisesti sisältää reaktorissa hiilivetyjen joukkoon päätynyttä katalyyttiä (Bonifay & Marcilly 2000).

Nafteenit koostuvat yhdestä tai useammasta tyydyttyneestä hiilivetyrenkaasta, kuten sykloheksaani tai kuvassa 2 esitetty syklopentaani. Nafteenit tuottavat korkeaoktaanista bensiinijaetta, joten ne ovat haluttuja komponentteja syöttöön. Aromaattien, kuten bentseenin ja kuvassa 2 esitetyn tolueenin, rakenne koostuu vähintään yhdestä rengasytimeistä eli bentseenirenkaasta, joka on stabiili eikä krakkaannu pienemmiksi komponenteiksi. Stabiilisuuden takia aromaattiyhdisteen bentseenirengas ei itsessään hajoa, vaan siihen kiinnittynyt sivuketju erkaantuu krakkausreaktiossa. (Sadeghbeigi 2020a)

Aromaattiset yhdisteet on mahdollista myös määrittää tietyillä syötön karakterisointimenetelmillä hiiliatomittain, jonka perusteella saadaan tietoa esimerkiksi aromaattiyhdisteen bentseenirenkaissa osallisena olevien hiiliatomien määrästä (Roussel & Boulet 1995a). Esimerkiksi n-d-M korrelaatioissa tiheyden (d), taitekertoimen (n), moolimassan (MW) ja rikin perusteella estimoidaan näytteen aromaattisen rengasrakenteen, nafteenisen rengasrakenteen ja parafiinisten ketjujen kokonaishiilijakaumat prosentteina. Menetelmällä pystytään siis estimoimaan niiden hiilien pitoisuus, jotka osallistuvat aromaattiseen rengasrakenteeseen. Esimerkiksi kuvassa 2 esitetyssä tolueenissa (C₇H₈) on aromaattisia hiiliä 6/7 (87 %). (Sadeghbeigi 2020a) Tämän perusteella saadaan tietoa kuinka paljon syötössä on krakkautumattomia aromaattiyhdisteiden rengasytimiä.

Syötön korkeampi aromaattipitoisuus johtaa huonomman krakkautuvuuden takia alempaan konversioon sekä bensiinisaantoon. Bensiinijakeen oktaaniluku kuitenkin kasvaa syötön aromaattisuuden kasvaessa. Osa syötön aromaattiyhdisteistä on polyaromaatteja. (Sadeghbeigi 2020a) Esimerkki polyaromaattiyhdisteistä on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Esimerkkejä polyaromaattiyhdisteistä; a) fluoreeni ($C_{13}H_{10}$); di-aromaatti, b) antraseeni ($C_{14}H_{10}$); tri-aromaatti. (Mukaiilu Sadeghbeigi 2020a)

Osa polyaromaateista päätyy hiiltojäännöksenä katalyyttiin tai pohjaöljyn joukkoon (Sadeghbeigi 2020a).

3.1 Syötön ominaisuudet

Syötön koostumuksen määrittäminen on tärkeää erityisesti prosessin operoinnin monitoroinnissa. Tämän lisäksi tuotannonsuunnittelun sekä operoinnin näkökulmasta syötön koostumus on hyvä tietää. Syötön koostumuksen määrittämisen avulla on mahdollista selvittää mitä ominaisuuksia tutkittavalla syötöllä on. Tämän perusteella saadaan tietoa miten syöttö mahdollisesti vaikuttaa prosessiin ja sen operointiin. Tämän lisäksi pystytään vertailemaan eri syöttöjä keskenään ja valitsemaan syöttö, jolla on mahdollista maksimoida prosessiyksikön kannattavuus. FCC-yksikön syötön laatua analysoidaan usean eri menetelmän avulla. Tyypillisessä jalostamon laboratoriossa ei ole käytännöllistä tehdä rutiininomaisesti PONA-analyysejä tai muita kemiallisia analyysejä FCC-yksikön syötöstä laboratoriossa olevien laitteistojen puitteissa. Tämän takia FCC-yksikön syötöstä analysoidaan sen fyysisiä ominaisuuksia. (Sadeghbeigi 2020a)

Bonifay ja Marcilly (2000) ovat maininneet tyypillisiksi suureiksi, joita käytetään kuvailemaan syötön laatua, ominaispainon (Specific Gravity, SG), aniliinipisteen, Conradsonin hiiltojäännöksen, syötön tislauksikäyrän sekä viskositeetin. (Bonifay & Marcilly 2000) Näiden lisäksi Sadeghbeigi (2020) on listannut API-tiheyden, taitekertoimen RI (Refractive Index, RI), Ramsbottomin hiiltojäännöksen sekä bromi-indeksin ja -luvun. (Sadeghbeigi 2020a)

Fyysisten ominaisuuksien analyysien perusteella on myös luotu empiirisiä korrelaatioita, joiden avulla määritetään FCC-yksikön syötön kemiallisia ominaisuuksia. Sadeghbeigi (2020) listaa yleisimmin käytetyiksi korrelaatioiksi K-kertoimen, TOTAL korrelaation, n-d-m menetelmän sekä API menetelmän. TOTAL korrelaatiolla on mahdollista laskea syötön aromaattisten hiilten pitoisuus, vetypitoisuus, moolipainon sekä taitekertoimen. API menetelmä on taas yleistetty menetelmä ennustamaan parafiinien, nafteenien tai aromaattisten yhdisteiden mooliosuuksia olefiinittomasta syötöstä. (Sadeghbeigi 2020a) Tässä työssä perehdytään tarkemmin K-kertoimeen, sillä K-kerrointa hyödynnetään myös työssä käytetyssä simulointimallissa esittämään syötön kemiallista koostumusta.

3.1.1 Ominaispaino ja API-tiheys

Ominaispaino (SG) on toinen yleisistä menetelmistä analysoida tiheyttä. Ominaispaino määritellään hiilivetynäytteen tiheyden suhteesta veden tiheyteen, kun kummankin tiheys on ilmoitettuna referenssilämpötilassa 15,5 °C (60 °F). (Sadeghbeigi 2020a) Nestemäiselle öljylle voidaan määrittää ominaispaino yhtälöllä (1).

$$SG_{öljy} = \frac{\rho_{öljy}}{\rho_{vesi}} \quad (1)$$

jossa $\rho_{öljy}$ on öljyn tiheys [kg/m^3] ja ρ_{vesi} on veden tiheys [kg/m^3] 15,5 °C lämpötilassa (Fahim et al. 2010).

Bonifayn ja Marcillyn (2000) mukaan syötön ominaisuuksista ominaispainolla on selkeä korrelaatio tuotesaantoihin. Ominaispainon ollessa matala, ilmaisee se korkeaa vetypitoisuutta syötössä. Tämän perusteella voi päätellä, että syötöstä saadaan arvokkaita tuotejakeita, kuten bensiiniä ja nestekaasuja. Korkeamman ominaispainon omaavilla syöttöaineilla puolestaan on tyypillisesti korkea aromaattipitoisuus. (Bonifay & Marcilly 2000)

API-tiheydellä (The American Petroleum Institute gravity) saadaan tietoa syötön laatuun liittyen. API-tiheyttä käytetään yleisesti määrittämään kuinka kevyttä tai raskasta analysoitava hiilivety on verrattuna veteen. API-tiheys ilmoitetaan myös 15,5 °C (60 °F) lämpötilassa, kuten ominaispaino. API-tiheyden ja ominaispainon yhteys voidaan esittää yhtälöllä (2).

$$API - tiheys = \frac{141,5}{SG} - 131,5 \quad (2)$$

API-tiheys korostaa syötön tiheydessä tapahtuvia pieniä muutoksia. Esimerkiksi kahden numeron muutos API-tiheydessä voi vaikuttaa merkittävästi saantoihin. Sadeghbeigin (2020) mukaan, kun API-tiheyden arvo pienentyy yhdellä laskee konversio 2 %:lla. API-tiheys on kääntäen verrannollinen ominaispainoon. Mitä kevyempää näyte on, sitä korkeampi API-tiheys on. API-tiheyden muuttuessa muuttuu yleensä myös muut syötön ominaisuudet, kuten hiiltojäännös. (Sadeghbeigi 2020a)

3.1.2 Aniliinipiste

Öljytuotteiden, kuten FCC-yksikön syötön aromaattipitoisuutta analysoidaan aniliinin avulla, joka on aromaattinen amiini ($C_6H_5NH_2$). Käytettäessä aniliinia liuottimena alhaisissa lämpötiloissa on se selektiivinen aromaattisille molekyyleille. Korkeammilla lämpötiloilla aniliini on selektiivinen parafiineille ja nafteeneille. Aniliinipisteellä tarkoitetaan alhaisinta lämpötilaa, jossa öljynäyte liukenee täydellisesti aniliiniin. Analyysimenetelmässä ASTM D611 seos, joka sisältää puolet näytettä ja puolet aniliinia, kuumennetaan kunnes on jäljellä enää yksi faasi. Tämän jälkeen seos viilennetään. Aniliinipiste on se lämpötila, jossa seos muuttuu sameaksi. Analyysi tunnistaa liukoisuuden näytteen läpi kulkeutuvan valonlähteen kautta. (Sadeghbeigi 2020a).

Alhaisilla aromaattipitoisuuksilla aniliinipiste on korkea ja vastavuoroisesti korkeilla aromaattipitoisuuksilla aniliinipiste on matala. Matala aniliinipiste osoittaa myös korkeaa parafiinisuutta syötössä. Aniliinipisteen ollessa korkeampi kuin 93 °C (200 °F) ilmaisee se

tavallisesti parafiinisuutta ja alle 65 °C (150 °F) aniliinipiste ilmaisee aromaattisuutta. Aniliinipistettä käytetään myös arvioimaan esimerkiksi kaasuöljyn aromaattisuutta tietyissä korrelaatioissa. (Caeiro et al. 2007; Sadeghbeigi 2020a)

3.1.3 Taitekerroin RI

Kolmas analyysimenetelmä, joka korreloi aromaattipitoisuuden kanssa on taitekerroin (Refractive Index, RI). Mitä korkeampi taitekerroin on sitä enemmän näyte sisältää aromaatteja. Esimerkiksi, jos syötön RI on 1,5105 krakkautuu se huonommin kuin syöttö, jonka RI on 1,4990. Taitekerroin on mahdollista analysoida laboratoriossa tai ennustaa laskennallisen korrelaation avulla. Laboratorioanalyysissä RI analysoidaan refraktometrillä, jossa on valonlähde ja kaksi prismaa. Näyte levitetään molempien prismojen pinnoille refraktometrissä, jonka jälkeen näytteeseen suunnataan valo ja luetaan asteikko. Havaittu asteikko muutetaan lopuksi taitekertoimeksi taulukon avulla sekä korjataan näytteen lämpötilan perusteella. (Sadeghbeigi 2020a)

Nestemäistä hiilivetyinäytettä analysoidessa molemmat; RI ja aniliinipiste, analysoivat näytteen aromaattisuutta, kuitenkin näytteen ollessa viskoosi ja tumma on molemmilla analyysillä rajoitteensa. Aniliinipisteen analysointi on hieman tarkempi laajemman asteikon takia. Teollisuudessa ei kuitenkaan olla yhtä mieltä siitä kumpi analyysimenetelmistä on tarkempi. (Sadeghbeigi 2020a)

3.1.4 Bromi-indeksi ja bromiluku

Bromi-indeksillä ja bromiluvulla mitataan näytteen kaksois- ja/tai kolmoisidoksellisten hiilivetyjen määrä. Tyypillisimmin analyysillä määritetään olefiinien pitoisuus. (ASTM International 1998; Sadeghbeigi 2020a) Analyysissä bromi reagoi olefiinien kanssa ja tuloksia käytetään syötön olefiinipitoisuuden selvittämiseen. Bromi reagoi myös typpiyhdisteiden sekä joidenkin aromaattisten rikkijohdannaisten kanssa. Bromiluvulla tarkoitetaan bromin määrää grammoina, joka on reagoinut 100 g:n näyttemäärän kanssa. Sitä tulee käyttää raskaampien näytteiden analysointiin, kuten FCC-yksikön syötölle. Bromi-indeksillä tarkoitetaan taas bromin määrää milligrammoina, joka on reagoinut 100 g:n

näyttemäärän kanssa. Bromi-indeksiä käytetäänkin tyypillisesti analysoimaan näytteitä, joissa on alhainen olefiinipitoisuus. (Sadeghbeigi 2020a)

3.1.5 Hiiltojäännös

Hiiltojäännöksellä tarkoitetaan muodostunutta hiilipitoista jäännöstä näytteen kuumentamisen ja/tai tislauksen jälkeen. Yleisesti hiiltojäännöksen määrä vaihtelee syöttöaineen mukaan, tavanomaisella kaasuöljyllä hiiltojäännös on alle 0,5 %. Hiiltojäännösanalyysin tavoite on määrittellä syötön suhteellinen taipumus muodostaa koksia. Hiiltojäännös voidaan määrittää useamman analyysimenetelmän avulla. Tässä työssä käsitellään Conradsonin ja Ramsbottomin hiiltojäännökset. (Sadeghbeigi 2020a)

Conradsonin hiiltojäännöksen määrä korreloi suoraan koksen muodostumiseen sekä sen seurauksena regeneraattorin lämpötilaan (Bonifay & Marcilla 2000). Conradsonin hiiltojäännöksessä näytteen hiiltojäännös määritetään kuivatislauksella. Ensin näyte asetetaan punnittuun näyteastiaan, jonka jälkeen se kuumennetaan kunnes sinistä savua ei ole havaittavissa ja höyry lopettaa palamisen. Kuumentamisen jälkeen näyte viilennetään ja punnitaan, jotta voidaan laskea jäljelle jäänyt hiiltojäännös. (Sadeghbeigi 2020a)

Conradsonin hiiltojäännöksen lisäksi toinen suosittu hiiltojäännöksen analyysimenetelmä on Ramsbottomin hiiltojäännös. Ramsbottomin hiiltojäännöksen analysoinnissa esipunnittuun lasiastiaan laitetaan 4 g näytettä, jonka jälkeen näytettä kuumennetaan lämpöhauteessa 20 min. Lämpöhauteen lämpötila on 553 °C (1027 °F). Tämän jälkeen näyte viilennetään ja punnitaan. Ramsbottom on tarkempi analyysimenetelmä verrattuna Conradsoniin ja sen antamat tulokset ovat toistettavissa. Conradsonin hiiltojäännöksen analysointi on taas tyypillisesti subjektiivista eikä erityisemmin toistettavissa. (Sadeghbeigi 2020a)

3.1.6 Viskositeetti

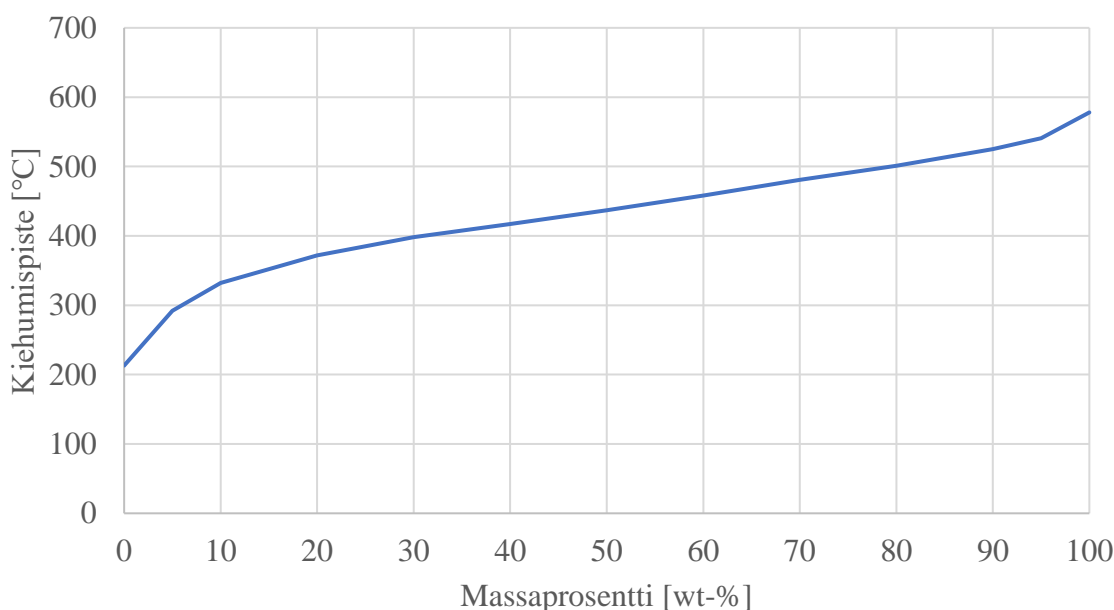
Viskositeetillä tarkoitetaan fluidin virtauksen vastustamista. Korkeamman viskositeetin syötöt sisältävät enemmän parafiinejä ja vetyä, kun taas alhaisemman viskositeetin fluideissa aromaattipitoisuus on korkeampi. Viskositeetti määritetään tyypillisesti lämpötiloissa 38 °C (100 °F) ja 99 °C (210 °F). Viskositeetti voidaan jakaa dynaamiseen viskositeettiin ja kineettiseen viskositeettiin. Dynaamisen viskositeetin yksikkö on poisi (P) ja sen

mittaaminen on hankalaa. Tämän takia määritetään tyypillisesti aineen kineettinen viskositeetti. Kineettisen viskositeetin yleisesti käytetty yksikkö on senttistoki (cSt) ja se määritetään mittaamalla tietyn virtauksen aika kapillaariputken läpi, jolla on tietty halkaisija ja pituus. Kineettinen viskositeetti ilmoitetaan myös yksikössä mm^2/s , yksi senttistoki on yhtä suuri kuin yksi mm^2/s . (Sadeghbeigi 2020a)

3.1.7 Tislauskäyrä

Tislauskäyrällä kuvataan tutkittavan hiilivetynäytteen haihtuvuutta. Sen avulla saadaan selville tilavuus- tai massaprosenteina tutkittavan näytteen eri komponenttien faasimuutos nesteestä kaasuksi suhteessa lämpötilaan. (Roussel & Boulet 1995b) Tislauskäyrää voidaan käyttää kuvaamaan esimerkiksi FCC:n syötön laatua ja koostumusta yhdessä muiden analyysimenetelmien kanssa. Tislauskäyrän avulla saadaan tietoa esimerkiksi alle 343 °C (650 °F) kiehumispisteen jakeista. Jakeilla tarkoitetaan kahden lämpötilan välistä aluetta tislauskäyrässä. Jakeita voivat olla esimerkiksi bensiini sekä kaasuöljy. Syötön sisältäessä kevyempiä jakeita tuotetaan prosessissa mahdollisesti enemmän kevyttä kaasuöljyä. Tyypillisesti tätä jaetta halutaan minimoida. Tislauskäyrän avulla saadaan myös tietoa raskaampien jakeiden (kiehumispiste yli 482 °C (900 °F)) osuudesta syötössä, joissa on tyypillisesti korkeampi pitoisuus epäpuhtauksia, kuten typpeä ja metalleja. Tämän lisäksi saadaan tietoa syötön taipumuksesta muodostaa koksia. Tislauskäyrää käytetään myös määrittämään FCC-yksikön syötön kemiallista koostumusta eri korrelaatioissa. (Sadeghbeigi 2020a)

Tyypilliset FCC-syötön tislauskäyrän määrittämiseen käytetyt ASTM menetelmät ovat D86, D1160, D2887 ja D7169. ASTM D86 menetelmässä tislauksen tapahtuu ilmanpaineessa. Menetelmää käytetään, kun näytteen tislauksen loppupiste on alle 400 °C (750 °F). FCC-yksiköiden syötöt ovat nykyisin liian raskaita ASTM D86 menetelmälle. ASTM D1160 menetelmässä tislauksen on tyhjötislausta ja sitä käytetäänkin raskaampien hiilivetynäytteiden analysointiin. Tislauksen tulokset muutetaan vastaamaan ilmanpainetta standardikorrelaatioiden perusteella. Sen rajoitteena on kuitenkin loppupisteen maksimilämpötila, joka on noin 538 °C (1000 °F) normaalissa ilmanpaineessa. (Sadeghbeigi 2020a) Esimerkki tislauksstandardin ASTM D2887 mukaan määritetty tislauskäyrä on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Esimerkki tislauksstandardin ASTMD2887 tislaukäyrästä.

Useat jalostamot käyttävät raskaampien jakeiden tislaukskäyrän selvittämiseen simuloitua tislauks (simulated distillation, SIMDIS). Näitä menetelmiä ovat ASTMD2887 ja ASTMD7169. SIMDIS menetelmällä näytteen kiehumisalueen jakautuminen massaprosentteina selvitetään kaasukromatografian avulla. Riippuen käytetystä menetelmästä, simuloitun tislauksen loppupisteen maksimilämpötila on joko noin 538 °C (1000 °F) tai 720 °C (1328 °F). (Sadeghbeigi 2020a)

3.1.8 K-kerroin

K-kerroin on yksi käytetyistä korrelaatioista esittämään syötön kemiallista koostumusta. K-kerroin avulla esitetään kuinka krakkautuvaa prosessiyksikön syöttö on. K-kerroin lasketaan tyypillisesti tislauks- ja tiheysdatan perusteella. K-kerroin lasketaan kiehumislämpötilan kuutiojuuren suhteena ominaispainoon. Sen laskemiseksi kaksi yleisimmin käytettyä menetelmää on K_{UOP} (UOP:n K-kerroin) ja K_W (Watsonin K-kerroin). K_{UOP} voidaan laskea joko kuutiokeskimääräisellä kiehumispisteellä tai tilavuuskeskimääräisellä kiehumispisteellä. K_W lasketaan taas keskimääräisen kiehumispisteen perusteella. Kummassakin menetelmässä lasketaan kiehumispisteen

kuutiojuuri suhteessa ominaispainoon SG. (Sadeghbeigi 2020a) Esimerkkinä K_W lasketaan yhtälön (3) mukaan.

$$K_W = \frac{(MeABP + 460)^{\frac{1}{3}}}{SG} \quad (3)$$

jossa $MeABP$ on keskimääräinen kiehumispiste (Mean Average Boiling Point) (°F).

K-kertoimella mitataan aromaattisuutta suhteessa parafiinisuuteen. K-kertoimen ollessa korkea on silloin syötössä korkea parafiinipitoisuus ja se on krakkautuvampaa. K-kertoimen arvon ollessa alle 11 ilmaisee se syötön olevan aromaattista ja arvon ollessa yli 12 syöttö on parafiinista. Korrelaatio ei kuitenkaan pysty erottamaan parafiinien, nafteenien ja aromaattiyhdisteiden suhteita kapealla välillä ($K=11.5-12$). Tämän lisäksi, K-kertoimen avulla ei saada tietoa parafiinien ja nafteenien suhteesta. Samalla K-kertoimen arvolla parafiininen ja nafteenien suhde voi vaihdella huomattavasti. (Sadeghbeigi 2020a)

3.2 Syötön epäpuhtaudet

Syötön mukana tulevia epäpuhtauksia ovat tyypillisesti rikki, typpi ja erilaiset metallit, kuten vanadiini ja nikkeli (Parkash 2003). Sadeghbeigi (2020) on maininnut tyypillisinä epäpuhtauksina edellä mainittujen lisäksi hiiltojäännöksen, raudan ja kalsiumin (Sadeghbeigi 2020a). Tässä kappaleessa käsitellään syötön epäpuhtauksista rikki, typpi sekä metalleista nikkeli ja vanadiini. Epäpuhtauksilla on negatiivisia vaikutuksia katalyytin aktiivisuuteen ja tätä kautta saantoihin ja tuotelaatuihin.

3.2.1 Rikki

Syötön mukana tuleva orgaaninen rikki on tyypillisesti merkaptaaneja, sulfideja sekä tiofeenejä (Sadeghbeigi 2020a). Rikkiyhdisteiden jakautuminen tuotejakeiden kesken on hyvin vaihtelevaa eikä siihen voi vaikuttaa katalyytillä tai operoinnilla. Jos syötössä on korkeampi rikkipitoisuus, näkyy se myös tuotejakeissa. (Parkash 2003) Esimerkiksi syötössä

oleva rikkipitoisuus vaikuttaa vahvasti bensiinijakeen rikkipitoisuuteen. Syötön rikkipitoisuuteen on mahdollista kuitenkin vaikuttaa syötön esikäsitteilyllä, jolloin myös tuotejakeiden rikkipitoisuus laskee. Syötössä oleva rikki vaikuttaa myös yleisesti operointikustannuksiin. Tuotejakeiden sekä syötön käsittelyyn tarvitaan erillisiä laitoksia, jotta tuotejakeiden laatuvaatimukset toteutuvat ja ympäristömääräyksiä noudatetaan. (Sadeghbeigi 2020a).

3.2.2 Typpi

Tavanomaisesti typpipitoisuus syötössä ilmoitetaan emäksisenä typpinä sekä kokonaistyppinä. Emäksisen typen määrä kokonaistyypistä vaihtelee tyypillisesti välillä 25–50 %. Loput kokonaistyypistä on ei-emäksistä typpeä. Emäksisiä typpiyhdisteitä ovat esimerkiksi pyridiini ja kinoliini. Emäksiset typpiyhdisteet reagoivat happojen kanssa neutralisoiden ne. FCC:ssä käytetyssä katalyytissä on happokohtia, joten ollessa kontaktissa emäksisten typpiyhdisteiden kanssa katalyytti deaktivoituu happokohtien neutralisoituessa. Katalyytin deaktivoitumisesta seuraa alhaisempi konversio. Katalyytistä on kerrottu tarkemmin kappaleessa 8.9. Emäksisen typen pitoisuutta syötössä analysoidaan tyypillisesti käyttämällä UOP:n 269 analyysimenetelmää, missä näyte sekoitetaan etikkahapon kanssa. Tämän jälkeen seos titrataan perkloorihapolla. (Sadeghbeigi 2020a)

Emäksisten typpiyhdisteiden aiheuttama katalyytin deaktivoituminen on kuitenkin väliaikaista. Katalyytin aktiivisuus palautuu, kun katalyytti poltetaan regeneraattorissa. Reaktorin lämpötilaa nostamalla vähennetään emäksisten typpiyhdisteiden vaikutuksia katalyyttiin. (Parkash 2003; Sadeghbeigi 2020a) Typpiyhdisteet voivat päätyä myös tuotejakeiden sekaan. Konversion ollessa alhaisempi, typpiyhdisteiden määrä kevyen kaasuöljyn jakeissa kasvaa ja katalyytissä vähenee. (Sadeghbeigi 2020a) Emäksisestä tyypistä on kerrottu enemmän kappaleessa 8.5.

3.2.3 Metallit: nikkeli ja vanadiini

Syötön epäpuhtauksista nikkelillä ja vanadiinilla on merkittävimmät vaikutukset katalyyttiin. Nikkeli lisää koksen sekä kaasujen saantoa. (Parkash 2003) Se suosii vedynpoistoreaktioita, jonka seurauksena muodostuu epävakaita olefiineja. Nämä olefiinit

voivat vastavuoroisesti muodostaa raskaita hiilivetyjä polymerisoinnin seurauksena. Koksen lisääntyessä myös regeneraattorin lämpötila nousee, minkä seurauksena katalyytti-öljysuhde pienenee ja konversio on alhaisempi. Korkeita nikkelpitoisuuksia esiintyy kuitenkin tavallisesti raskaammissa syötöissä. Tämän lisäksi on olemassa nikkelin passivaattoreita, joita on mahdollista käyttää nikkelin aiheuttaessa ongelmia prosessissa. (Sadeghbeigi 2020a)

Vanadiini puolestaan deaktivoi zeoliittipohjaista katalyyttiä, jonka takia tuorekatalyytin määrää joudutaan lisäämään (Parkash 2003). Vanadiini suosii nikkelin tavoin vedynpoistoreaktioita, mutta sen vaikutus on tavanomaisesti noin 20–50 % nikkelin vaikutuksesta. Vanadiini on kuitenkin merkittävämpi katalyyttimyrkky kuin nikkeli, sillä vanadiini tunkeutuu zeoliittikatalyytin sisäosaan tuhoten zeoliitin kiderakenteen. Tästä seuraa pysyvä katalyytin aktiivisuuden menetys. (Sadeghbeigi 2020a) Vanadiinista on kerrottu enemmän kappaleessa 8.5.

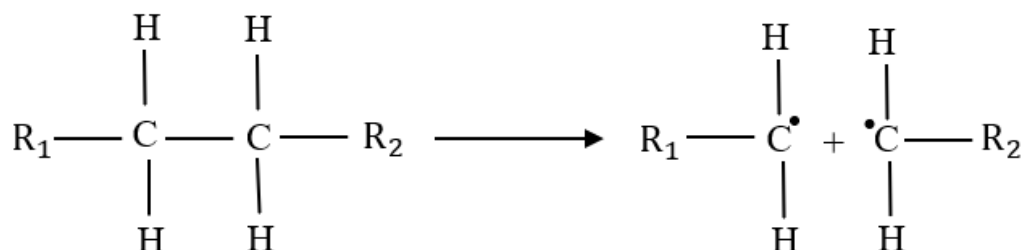
4 FCC:n reaktiokemia

FCC-yksikön tarkoitus on krakata eli pilkkoa pitkiä raskaita hiilivetyketjuja lyhyemmiksi ketjuiksi tuottaen näin arvokkaampia jakeita. FCC-yksikössä tapahtuu lämpökrakkausta ja katalyyttistä krakkausta. Lämpökrakkaus tapahtuu vapaiden radikaalien avulla (Letzsch 2015) ja katalyyttinen krakkautuminen karbeniumionien kautta. Katalyyttisellä krakkauksella on kolme erilaista pääreaktiota; hiili-hiili yhdisteiden krakkaus, isomerointi sekä vedyn siirtoreaktio. Näiden reaktioiden lisäksi muodostuu koksia ja tapahtuu vedynpoistoa. (Sadeghbeigi 2020a)

4.1 Lämpökrakkaus

Lämpökrakkausprosessi oli aiemmin käytetyin krakkausprosessi, kun haluttiin konvertoida vähempiarvoinen syöttö arvokkaammiksi jakeiksi. Lämpökrakkausreaktio tapahtuu, kun hiilivedyt altistetaan korkeille lämpötiloille, kuten välille 425–650 °C ilman katalyyttiä.

Vapaita radikaaleja muodostuu hiili-hiili sidosten katkeamisen seurauksena. Vapaiden radikaalien muodostuminen on esitetty kuvassa 5. (Sadeghbeigi 2020a).



Kuva 5. Vapaiden radikaalien muodostuminen (mukailtu Sadeghbeigi 2020a).

Vapaa radikaali tarkoittaa molekyyliä, jolla ei ole varausta ja elektroni on pariton. Ne ovat lyhytikäisiä sekä erittäin reaktiivisia. Vapaat radikaalit läpikäyvät joko polymeroinnin, alfa-leikkauksen tai beta-leikkauksen. Lämpökrakkauksen termodynamiikka ei kuitenkaan suosi alfa-leikkausta. Alfa-leikkauksessa hiilivetyketju katkaistaan yhden hiilen päästä vapaasta radikaalista ja beta-leikkauksessa hiilivetyketjun leikkaus tapahtuu kahden hiilen päästä vapaasta radikaalista. (Sadeghbeigi 2020a) Alfa- ja beta-leikkaus on esitetty tarkemmin kappaleessa 4.2.

Lämpökrakkauksella tuotetaan parafiiniyhdisteistä eniten C₂-yhdisteitä. C₁ ja C₃ yhdisteitä sekä C₄ ja C₁₆ olefiineja muodostuu myös runsaasti lämpökrakkauksessa. Nafteenit krakkautuvat hitaammin kuin parafiinit lämpökrakkauksessa. Lämpökrakkauksella on negatiivisia vaikutuksia tuotejakaumaan, sillä suurin osa välireaktioilla muodostuneista olefiineista polymerisoituvat ja kondensoituvat suoraan koksiksi. (Sadeghbeigi 2020a) Lämpökrakkaamista minimoidaan FCC-prosesseissa erilaisten menetelmien avulla, kuten radiaalisilla syöttösuuttimilla. (Sadeghbeigi 2020a; Letzsch 2015) Jos syöttöä ei höyrytetä ja sekoiteta katalyytin kanssa heti nousuputkessa, hallitsevat lämpökrakkausreaktiot (Chen 2006).

4.2 Katalyyttinen krakkaus

Katalyyttisessä krakkauksessa tapahtuu useita reaktioita samanaikaisesti, joista osa on endotermisiä reaktioita ja osa eksotermisiä. Prosessin nettoreaktio on kuitenkin endoterminen eksotermisistä reaktioista huolimatta. Katalyyttinen krakkaus perustuu karbokationeihin ja niiden kemiaan. Karbokationit ovat positiivisesti varautuneita ioneita ja ne luokitellaan kahdella eri tavalla, karboniumionit (CH_5^+) ja karbeniumionit (R-CH_2^+). Karbokationeiden muodostuminen ei ole suurta, sillä katalyytin happokohdat eivät ole tarpeeksi vahvoja eivätkä karbokationit ole stabiileja. (Sadeghbeigi 2020a; Khande et al. 2021)

Katalyyttisten krakkausreaktioiden kinetiikkaan vaikuttavat edellä mainitut ionit sekä katalyytin toiminta. Katalyytin happokohdat katalysoivat krakkausreaktioita. Tämän lisäksi reaktioiden suuntaa kontrolloi karbenium- ja karboniumioneiden kehittyminen sekä muodostuminen. (Van Landegheim et al. 1996) Karboniumionit muodostuvat kun katalyytin Bronsted-osa luovuttaa protonin (H^+) parafiiniseen molekyyliin. Tämä on esitetty yksinkertaistettuna yhtälössä (4). (Khande et al. 2021)

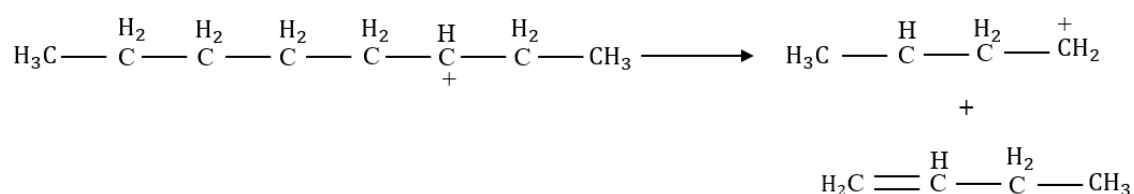


Karbeniumionin voi muodostaa joko katalyytin Bronsted-osalla lisäämällä protonin olefiinimolekyyliin tai Lewis-osalla poistamalla hydridin (H^-) parafiinimolekyylistä. Nämä reaktiot ovat esitetty yksinkertaistettuina yhtälöissä (5) ja (6). (Khande et al. 2021)



Khande et al. (2021) mukaan katalyyttiset krakkausreaktiot käyvät läpi kolme eri vaihetta, aloitus (Initiation), eteneminen (Propagation) ja päättyminen (Termination). Aloitusvaiheessa karbokationit muodostuvat, etenemisvaiheessa muodostuu lyhyempiä hiiliketjuja ja karbeniumioni karboniumionin hyökätessä pitkiin parafiinisiin hiilivetyketjuihin. Lopuksi tuotetaan lopputuotteena joko olefiineja tai isoparafiineja, jolloin ioniketjureaktio jatkuu. Olefiinit muodostetaan kun katalyytin Bronsted-happokohtaan palautetaan protoni karbeniumionista. Isoparafiinien muodostuminen sekä ioniketjureaktion jatkuminen tapahtuu Lewis-happokohdan palauttamisella hydridi-ionilla. (Khande et al. 2021)

Krakkausreaktion aikana katalyytin Bronsted- ja Lewis-kohdat käyvät läpi beta-leikkauksen. Beta-leikkauksessa hiili-hiili sidos katkeaa kahden hiilen päästä positiivisesta varauksesta. Tämän seurauksena muodostuu olefiini sekä karbeniumioni. (Khande et al. 2021) Sadeghbeigin (2020) mukaan edellä mainittu toiminto on ionisen krakkauksen pääominaisuus. Beta-leikkaukseen ei tarvita yhtä paljon energiaa kuin alfa-sidoksen eli positiivisen varauksen viereisen hiili-hiili sidoksen krakkaukseen. (Sadeghbeigi 2020a) Beta-leikkaus on esitetty kuvassa 6. (Khande et al. 2021).

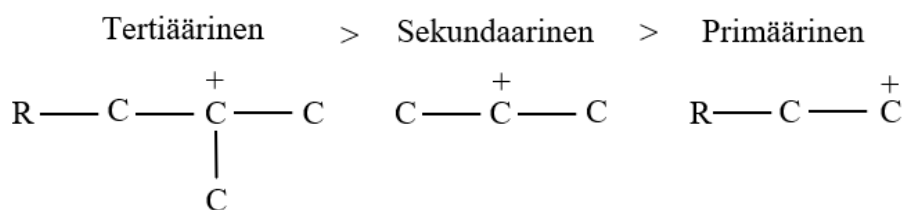


Kuva 6. Hiili-hiili sidoksen katkeaminen beta-leikkauksella (mukailtu Khande et al. 2021).

Kuten kuvassa 6 on esitetty, hiili-hiili sidos katkeaa kahden hiilivedyn päästä positiivisesti varautuneesta hiilestä. Kyseinen reaktio on endoterminen, joten korkeammilla reaktiolämmöillä saavutetaan suotuisimmat krakkausolosuhteet (Sadeghbeigi 2020a).

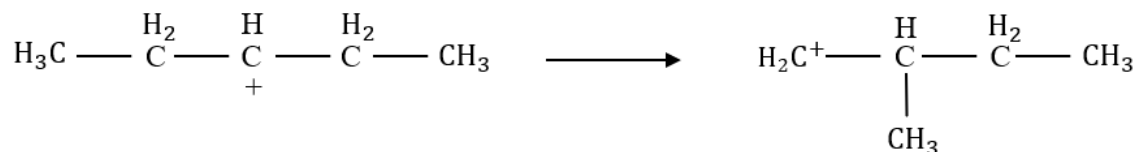
4.3 Isomerointi

Isomerointireaktioita tapahtuu tyypillisesti katalyyttisessä krakkauksessa. Lämpökrakkauksen aikana tapahtuva isomerointi on mahdollista, mutta harvempaa. Isomeroinnissa kuten krakkausreaktiossakin sidosten katkeaminen tapahtuu beta-leikkauksella. Krakkausreaktiosta poiketen isomeroinnissa muodostuu sekundaarisia ja primäärisia ioneja. Sekundaariset ja primääriset ionit krakkautuvat vielä haarautuviksi molekyyleiksi. Sekundaariset sekä primääriset ionit ovat epävakaampia kuin tertiääriset ionit, joita muodostuu katalyyttisessä krakkauksessa. (Sadeghbeigi 2020a) Ionien vakausjärjestys on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Ionien suhteellinen vakaus (mukailtu Sadeghbeigi 2020a).

Primääristen ionien jälkeen on vielä etyyli ja metyyli, metyylin ollessa epävakain. Sekundaarisilla sekä primäärisillä ioneilla on tyypillistä liikkua ympäriinsä ja muodostaa vakaampia tertiäärisiä ioneita. (Sadeghbeigi 2020a). Esimerkki isomerointireaktiosta on esitetty kuvassa 8.



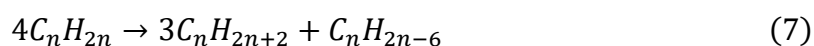
Kuva 8. Esimerkki isomerointireaktiosta (mukailtu Khande et al. 2021).

Kuten kuvassa 8 on esitetty, isomerointireaktiossa muodostuu haarautunut hiilivetyketju sekundaarisen ionin krakkautuessa. Isomerointireaktio vaikuttaa positiivisesti lopputuotteiden ominaisuuksiin, kuten nostamalla bensiinijakeen oktaanilukua (Sadeghbeigi 2020a). Oktaaniluvulla tarkoitetaan bensiinin ja ilman seoksen kykyä vastustaa spontaania syttymistä polttomoottorin sylinterissä ennen ajoitettua sytytystä. Korkeamman oktaaniluvun omaava bensiini vastustaa kyseistä tapahtumaa paremmin kuin alemman oktaaniluvun bensiini. Mitä korkeampi oktaaniluku on sitä paremmin bensiini vastustaa nakutusta. (Schaschke 2014; Britannica 2023). Moottorin puristussuhteeseen nähden liian matalaoktaanisen bensiinin aiheuttama itsesytyminen tunnetaan nakutuksena ja se voi mahdollisesti rikkoa moottorin (Lehikoinen 2023).

4.4 Vedyn siirtoreaktio

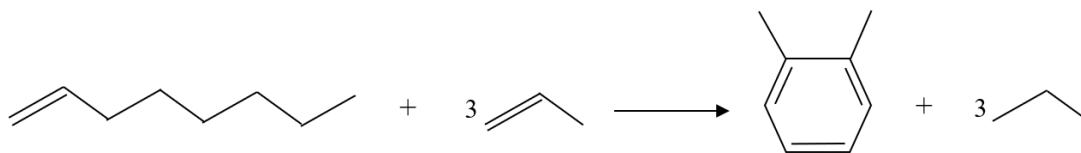
Vedyn siirtoreaktiossa olefiini on reagoiva yhdiste (Sadeghbeigi 2020a). Olefiineilla on useampia reaktiovaihtoehtoja. Olefiini voi reagoida nafteenien kanssa muodostaen aromaatteja ja parafiineja ja vedyn kanssa muodostaen parafiineja. Normaali-olefiinin reagoitessa muodostuu iso-olefiineja ja kahden olefiinin reagoitessa keskenään muodostuu suurempia olefiineja. (Letzsch 2015)

Esimerkin avulla käsitellään kahden olefiinin reaktio. Toinen olefiineista luovuttaa toiselle vedyn, jolloin muodostuu parafiini sekä syklo-olefiini. Tämän jälkeen syklo-olefiinista muodostuu syklo-diolefiini vedyn siirtoreaktiossa toisen olefiinin kanssa. Reaktiotuotteena saatava aromaatti muodostuu, kun muodostunut syklo-diolefiini järjestäytyy lopulta uudelleen. Yhtälössä (7) on esitetty kahden olefiinin välinen reaktio. (Sadeghbeigi 2020a; Khande et al. 2021)



jossa $4C_nH_{2n}$ on olefiiniyhdiste, $3C_nH_{2n+2}$ on parafiiniyhdiste ja C_nH_{2n-6} on aromaattiyhdiste. Alaindeksi n merkitsee hiilien sekä vetyjen määrää hiilivety-yhdisteessä.

Yhtälön (7) mukainen reaktio on havainnollistettu kuvassa 9 okteenin ja propeenin reagoitessa dimetyylibentseeniksi ja propaaniksi.



Kuva 9. Vedyn siirtoreaktio, jonka seurauksena muodostuu aromaattiyhdiste ja parafiini (mukailtu Kaiser et al. 2020).

Vedyn siirtoreaktiolla on positiivisia vaikutuksia bensiinijakeen ominaisuuksiin liittyen. Bensiinijakeen reaktiivisuus vähenee ja saanto kasvaa, sillä olefiineja muodostuu vähemmän vedyn siirtoreaktion seurauksena. Olefiinimäärän vähentyminen vaikuttaa myös negatiivisesti tuotejakeisiin. Jos olefiineja ei muodostu tarpeeksi, nestekaasujen kevyiden olefiinien määrä vähenee sekä bensiinin alkupään olefiinipitoisuus laskee. (Sadeghbeigi 2020a)

4.5 Koksin muodostuminen

Sadeghbeigi (2020) on todennut koksin muodostumisen kemian olevan monimutkaista eikä sitä tunneta erityisen hyvin. Reaktio on bimolekulaarinen ja se toimii karbenium ionien tai vapaiden radikaalien kautta. Teorian mukaan vedyn siirtonopeutta kasvatettaessa koksin määrä kasvaa. (Sadeghbeigi 2020a) Ancheytan (2011) mukaan koksi muodostuu luultavimmin dehydrauksen sekä polyaromaattien ja olefiinien tiivistymisen takia. Koksi deaktivoi katalyyttiä tukkimalla sen aktiiviset huokoset eikä sen muodostumista voi poistaa. (Ancheyta 2011)

Koksin muodostumiseen vaikuttaa myös zeoliitin happamuus. Koksin muodostuminen nopeutuu, kun happokohtia on tiheästi katalyytissä. Toinen merkittävä tekijä koksin muodostumiseen on zeoliitin huokoinen rakenne. Suuriin huokosiin muodostuu helpommin kookkaampia yhdisteitä. (Cerqueira et al. 2008) Koksi sisältää useita erilaisia kemiallisia yhdisteitä. Tyypillisimpiä yhdisteitä, joita koksi muodostaa poltettaessa ovat hiilivedyt sekä

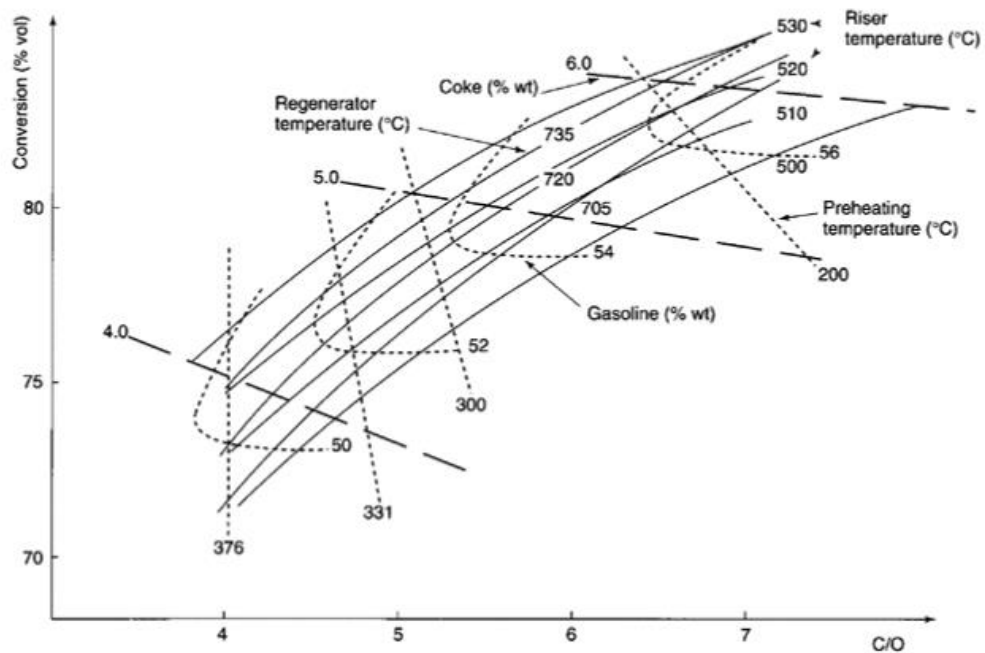
rikki- ja typpiyhdisteet, kuten SO_x , NO_x , CO , CO_2 sekä H_2O . (Han & Chung 2001; Cerqueira et al. 2008).

Sadeghbeigi (2020a) on listannut neljä alkuperää FCC-prosessissa muodostuvalle koksille: katalyyttinen koksi, katalyyttikiertokoksi, syötön jäännöskoksi sekä epäpuhtauksista peräisin oleva koksi. Katalyyttinen koksi on koksia, joka muodostuu krakkausreaktioiden aikana. Viipymäaika reaktorissa, katalyyttityyppi sekä konversio vaikuttavat katalyyttisen koksen saantoon. Katalyyttikierron koksilla tarkoitetaan koksia, joka sisältää hiilivetyjä. Hiilivetyjen määrään vaikutetaan reaktorissa tapahtuvalla strippauksella. Syötön jäännöskoksi muodostuu, kun syötön raskain osa kerrostuu katalyytin pinnalle. Conradsonin hiiltojäännösanalyysillä pystyy ennustamaan syötön jäännöskoksin saantoa. Epäpuhtauksista peräisin oleva koksi muodostuu emäksisen typen aiheuttaman deaktivoitumisen vaikutuksesta sekä metallien, kuten nikkelin ja vanadiinin katalyyttisen aktiivisuuden takia. (Sadeghbeigi 2020a)

Vaikka koksen muodostumiselta ei voi katalyyttisessä krakkauksessa välttyä, pystytään sitä vähentämään nousuputken lämpötilan optimoinnilla. Tyypillisessä FCC-prosessissa optimaalinen nousuputken lämpötila koksen minimointiin on $510\text{ }^\circ\text{C}$. Liian alhaisilla lämpötiloilla koksen muodostuminen kasvaa, sillä karbeniumionit eivät desorboidu. Liian korkeilla lämpötiloilla olefiinien polymerisointi aiheuttaa koksen määrän lisääntymistä. (Sadeghbeigi 2020a). Toisaalta korkea reaktiolämpötila saavutetaan kuumalla katalyytillä, jonka lämpöenergia tuotetaan koksen poltolla. Tämän takia koksen minimoinnissa tulee ottaa huomioon katalyytin lämpötila. Jos prosessissa maksimoidaan kevyiden tuotejakeiden määrää, tulee reaktiolämpötilan olla riittävän korkea.

5 Konversio

FCC-yksikön konversiota voidaan kuvailla operoinnin rajuuden vaikutuksella tuotesaantoihin suhteessa FCC-yksikön syöttöön. Operoinnin rajuudella vaikutetaan FCC-yksikön krakkauksen rajuuteen, joka vaikuttaa yksikön tuotejakaumaan ja sen seurauksena konversioon. Krakkausta tehostamalla myös konversio kasvaa. (Bonifay & Marcilly 2000; Sadeghbeigi 2020a) Kuvassa 10 on esitetty eri operointimuuttujien vaikutus konversioon.



Kuva 10. Mallinnuksen tuloksena tehty kuvaaja eri operointimuuttujien vaikutuksesta konversioon sekä bensiinin ja koksen saannot esitettynä suhteessa katalyytti–öljysuhteeseen (C/O) (Bonifay & Marcilly 2000).

Kuvassa 10 on esitetty miten eri operointimuuttujat, jotka tässä tapauksessa ovat nousuputken ulostulolämpötila ja syötön lämpötila, vaikuttavat konversioon sekä miten katalyytti–öljysuhde, regeneraattorin lämpötila sekä bensiinin ja koksen saannot muuttuvat operointimuuttujien vaikutuksesta. Esimerkiksi nostamalla syötön lämpötilaa samalla pitäen nousuputken ulostulolämpötila vakiona pienentyy katalyytti–öljysuhde sekä konversio (Bonifay & Marcilly 2000). Muita operointimuuttujia, joilla vaikutetaan operoinnin rajuuteen ja sitä kautta konversioon, ovat syöttötaso, reaktorin strippaushöyry sekä regeneraattoriin syötettävä ilma. FCC-prosessin operointimuuttujien ja -parametrien vaikutuksista konversioon kerrotaan tarkemmin kappaleessa 8.

Konversiolla tarkoitetaan bensiinin ja sitä kevyempien jakeiden tuoton suhdetta syöttöön tilavuus- tai massaprosentteina ilmaistuna. Konversion määritelmään kuuluu lisäksi tuotetun koksen määrä. Konversio määritellään tavallisesti yleisesti käytettyyn kiinteään tislauksikäyrän leikkauspisteeseen perustuen, joka on bensiinijakeelle todellisen kiehumispisteen (true boiling point, TBP) leikkauspiste 221 °C (430 °F) lämpötilassa. Toinen käytetty kiinteä tislauksikäyrän leikkauspiste on kevyelle kaasujöllylle 354 °C (670 °F) lämpötilassa. (Sadeghbeigi 2020a) Tässä työssä käytettävässä Petro-SIM mallissa konversio

lasketaan yleisesti käytetyn 221 °C leikkauspisteen mukaan. Yleisesti käytetyn leikkauspisteen mukaan laskettuna konversio on tasepäivästä toiseen vertailukelpoinen. (Määttä 2023)

6 FCC-yksikön tuotteet

Reaktorista lähtevä effluenttivirta sisältää kevyitä kaasuja, nestekaasuja, höyryä, inerttejä kaasuja, rikkivetyä sekä muita rikkiyhdisteitä, bensiiniä, kaasuöljyä sekä pohjaöljyä. Kevyisiin kaasuihin lukeutuu tyypillisesti vety, metaani, etaani sekä eteeni. Nestekaasuihin lukeutuu propaani, normaalibutaani, isobutaani, propeeni ja C₄-olefiineja. Inerttejä kaasuja ovat typpi, hiilimonoksidi, hiilidioksidi ja happi. Reaktoriosan jälkeisen tislausosan tehtävänä on erotella eri jakeet toisistaan tuotteiksi jatkojalostukseen. (Sadeghbeigi 2020a)

Kevyimmät jakeet erotetaan tislausosan jälkeen kaasun konsentrintiyksikössä savukaasuiksi, C₃–C₄ -jakeiksi ja bensiiniksi (Coker 2015). Nesteen porvoon jalostamalla kevyimmät jakeet erotetaan kaasujen talteenottoyksikössä (KTO3) ja KTO3-yksikön jälkeen olevassa nestekaasujen jakotislausyksikössä (NKJT). Porvoon jalostamon FCC-yksikkö tuottaa kevytkaasua, nestekaasua, bensiiniä (BE), petrolia (PE), kevyttä kaasuöljyä (KAK), kaasuöljyä (KA), pohjaöljyä (ÖP) sekä koksia (Paappanen, 2021).

Tuotteiden saannot ovat riippuvaisia syötön laadusta, operointiolosuhteista ja käytettävästä katalyytistä. FCC-yksikön päätarkoituksena on usein tuottaa mahdollisimman paljon bensiiniä. FCC-yksikössä on kuitenkin mahdollista maksimoida myös nestekaasuja tai keskitiskeitä. Näiden jakeiden maksimointi vähentää vastavuoroisesti bensiinijakeen tuotantoa. (Parkash 2003) Taulukossa 1 on esitetty esimerkki FCC-prosessin tuotejakaumasta.

Taulukko 1. FCC-prosessin tuotejakauma (mukailtu Fahim et al. 2010).

Tuotteet	Saanto (wt-%)
Kevytkaasu + H ₂ S	3–5
Nestekaasu	8–20
Bensiini	35–60
Kevyt kaasuöljy	12–20
Kaasuöljy + pohjaöljy	10–15
Koksi	3–5

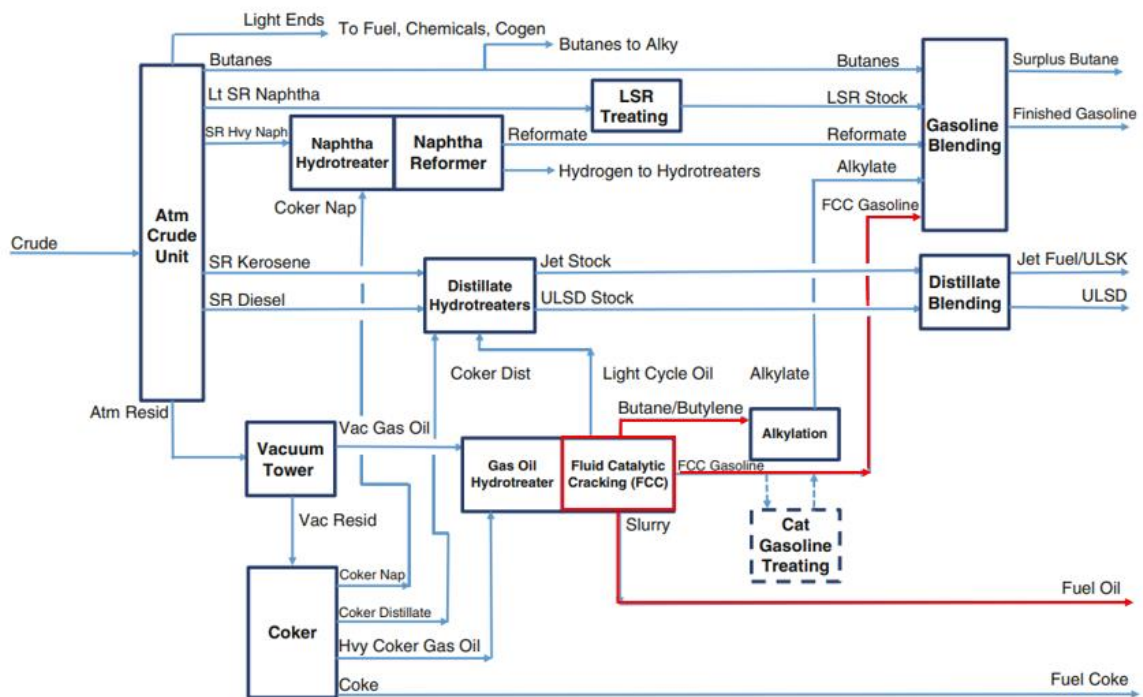
Tyypillisesti bensiinijaetta tuotetaan eniten, jonka jälkeen tulee kevyt kaasuöljy, nestekaasut, kaasuöljy ja FCC:n pohjaöljy. Pohjaöljyn saantoa pyritään minimoimaan mahdollisuuksien mukaan alhaisen hinnan takia (Sadeghbeigi 2020a).

7 FCC-yksikön rooli tuoteketjussa

FCC-yksikön rooli tuoteketjussa on krakata raskasta syöttöä, josta on poistettu rikki ja tuottaa siitä korkeaoktaanista bensiinijaetta (Fahim et al. 2010). Tästä syystä FCC-yksikkö on tärkeä osa jalostamon bensiiniketjua. FCC-yksikön tarkoituksena on yleensä maksimoida bensiinijakeen tuotantoa ja jo pienellä bensiinisaannon kasvattamisella voi jalostamon ekonomiaa parantaa. (Ancheyta 2011) FCC-yksikkö tuottaa myös olefiineja ja nestekaasuja. Olefiineja käytetään syöttöaineena alkyloinnissa ja MTBE:n tuotannossa. Vaikka FCC-yksikköä tyypillisesti käytetään bensiinin maksimointiin, on osa yksiköistä tarkoitettu petrokemikaalien tuotantoon. (Fahim et al. 2010).

Yleisesti ennen FCC-yksikköä syöttö esikäsitellään erotusprosessilla, kuten tislauksprosessilla tai katalyyttisellä erotusprosessilla. Tyypillisesti FCC-yksikön syötön esikäsitteily-yksiköitä ovat vetykäsitteily-yksikkö tai vetykrakkausyksikkö. Esikäsitteilyn tarkoituksena on poistaa syötön epäpuhtaudet, kuten nikkeli ja vanadiini. Esikäsitteilyllä pienennetään myös rikin, typen ja aromaattien pitoisuuksia syötössä. (Robinson & Hsu 2017; Khande et al. 2021) Nesteen Porvoon jalostamolla syöttö saadaan pääasiassa kaasuöljyn tislauksyksiköstä (KTY) ja vetykrakkausyksiköstä (MHC) (Paappanen 2021).

Kuvassa 11 on esitetty esimerkki useita eri prosessiyksiköitä sisältävän jalostamon konfiguraatiosta. Tällaisen jalostamon etuina on joustavuus tuottaa mahdollisimman paljon arvokkaita jakeita sivutuotteet minimoiden. Tämän lisäksi tuotteiden spesifikaatiot on mahdollista säätää tiukoiksi. (Jones & Treese 2015) FCC-yksikkö ja sen tuotejakeet on merkitty kuvaan punaisella.



Kuva 11. Esimerkki useita erilaisia prosessiyksiköitä sisältävän jalostamon konfiguraatiosta (mukailtu Jones & Treese 2015).

Kuvassa 11 esitetystä jalostamokonfiguraatiosta FCC-yksikkö saa syöttönsä kaasuöljyn vetykäsittely-yksiköstä. FCC-yksikössä tuotettu bensiinijae syötetään mahdollisen katalyyttisen bensiinin käsittelyn kautta bensiinin valmistukseen yhdessä muiden jalostamojakeiden kanssa. Olefiinirikas syöttö syötetään alkylointiyksikköön alkylaattituotantoon. Alkylaatti syötetään yhtenä bensiinikomponenttina bensiinin valmistukseen. FCC-yksikön jälkeen ja alkylointiyksikköä ennen on joissain jalostamoissa vielä MTBE-yksikkö tai selektiivinen hydrausprosessi. (Nafis et al. 2015)

Tyypillisesti alkylaattituotannon lisäksi nestekaasut joko myydään kemikaaleina ulos jalostamolta tai sekoitetaan bensiinin valmistukseen. Myytäessä eteenpäin nestekaasut erotetaan C₃- ja C₄-jakeiksi, jolloin C₃-jakeet myydään eteenpäin propeenina. Bensiinin

valmistuksessa C₄-yhdisteet sekoitetaan muiden bensiinikomponenttien sekaan parantamaan oktaanilukua ja säätämään höyrynpainetta. (Sadeghbeigi 2020a)

Nesteen Porvoon jalostamon konfiguraatio poikkeaa edellä mainitusta siten, että olefiinirikas syöttö syötetään ensin kaasujen talteenottoyksikköön (KTO3). KTO3-yksikön tarkoituksena on erotella FCC-yksikön tislauskolonnin ylimenosta tulevat hiilivetyjakeet sekä epäpuhtaudet. Kevyistä kaasuista erotetut nestekaasut syötetään nestekaasujen jakotislaukseen (NKJT) ja bensiini bensiinin jakotislaukseen (BEJT). (Adel 2023a) Nestekaasujen jakotislauksyksikön tislauskolonnista lähtevä tisle syötetään alkylointiyksikköön sekä myydään eteenpäin. Tislauskolonnin pohjatuote, joka sisältää C₄-yhdisteitä syötetään jatkojalostukseen MTBE-yksikköön. (Adel 2023b)

FCC-yksiköstä saatava pohjaöljy on mahdollista jalostaa polttoöljyksi, kuten kuvassa 11 on esitetty. Nesteen Porvoon jalostamolla pohjaöljy syötetään kaasuöljyllä ohennettuna pohjaöljy-yksikköön (PÖY) vähärikkisen laivapolttoaineen valmistukseen (Adel 2023c). Pohjaöljyn, bensiinin ja olefiinien lisäksi FCC-yksikkö tyypillisesti tuottaa kevyttä kaasuöljyä. Kevyt kaasuöljy on laajasti käytetty komponentti dieselin ja lämmitysöljyn valmistuksessa. (Sadeghbeigi 2020a). Porvoon jalostamolla kevyt kaasuöljy ja sitä kevyempi petrolijae syötetään tavallisesti jatkojalostukseen kaasuöljyn rikinpoistoyksikköön (KARP3) tai dieselin rikinpoistoyksikköön (SYRP) dieselin valmistukseen. (Paappanen 2021)

8 Operointimuuttujat ja -parametrit

FCC-prosessissa on useita operointimuuttujia ja -parametreja, joiden muutoksilla vaikutetaan prosessin etenemiseen. Operointimuuttujien ja -parametrien välillä on vahvoja vuorovaikutussuhteita FCC-yksikössä vallitsevan lämpötasapainon takia. Tästä johtuen yhden operointimuuttujan tai -parametrin vaikutus prosessiin on hankalampi erotella. (Bonifay & Marcilly 2000). FCC-yksikön vuorovaikutussuhteet tulee huomioida koulutussuunnitelmaa laatiessa.

Merkittävimmät operointimuuttujat prosessin kannalta ovat: syötön laatu, katalyytti-öljysuhde, reaktorin ja regeneraattorin välinen paine-ero, katalyytti ja katalyytin aktiivisuus sekä katalyytin sekaan lisättävä lisäaine ZSM-5. Merkittävimmät operointiparametrit prosessin kannalta ovat: syötön määrä, syötön esilämmitys, nousuputken ulostulolämpötila, strippaushöyryn määrä sekä regeneraattoriin syötettävä ilmamäärä.

8.1 Syöttötaso

Syöttötason muutoksella vaikutetaan prosessiyksikön saantoihin sekä konversioon. Nostamalla syöttötasoa ja sitä kautta syötön virtausnopeutta laskee vastavuoroisesti konversio ja keveiden jakeiden saannot. (Letzsch 2015). Syöttötasoa nostettaessa syötön massavirta suhteessa katalyytin massaan kasvaa. Tämä voidaan esittää WHSV:n (weight of hourly space velocity) avulla. WHSV voidaan laskea yhtälöllä (8).

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{s,tot}}{m_{k,tot}} \quad (8)$$

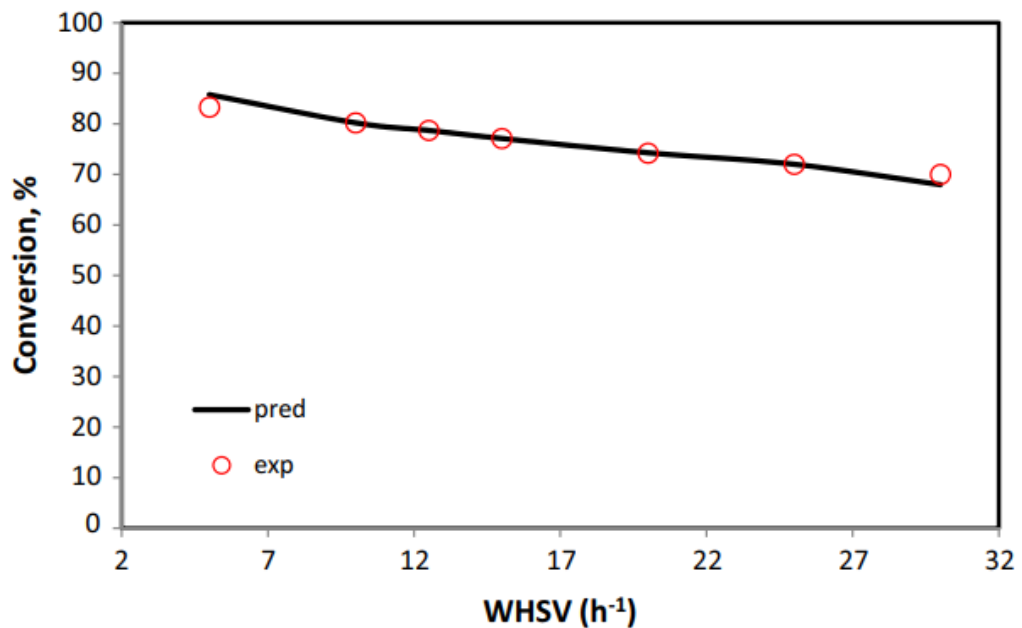
jossa $\dot{m}_{s,tot}$ on syötön kokonaismassavirta (kg/h) ja $m_{k,tot}$ on katalyytin kokonaismassa (kg). (Ancheyta 2011)

Toinen tapa laskea syötön suhdetta katalyyttiin nähden on laskea se syötön tilavuusvirran ja katalyytin kokonaistilavuuden perusteella (liquid hourly space velocity, LHSV). LHSV voidaan laskea yhtälöllä (9).

$$LHSV = \frac{Q_s}{V_{k,tot}} \quad (9)$$

jossa Q_s syötön kokonaistilavuusvirta (m^3/h) ja $V_{k,tot}$ on katalyytin kokonaistilavuus (m^3). (Ancheyta 2011)

Jarullah et al. (2017) totesivat tutkimuksensa perusteella, että korkeammalla WHSV:llä kevyiden jakeiden saannot laskevat. Tietyn pisteen jälkeen myös bensiinijakeen saanto laskee. Tämä johtuu lyhyemmästä kontaktiajasta katalyytin ja syötön välillä. Tutkimuksessa mallinnus ja simulointi on tehty käyttäen syöttönä tyhjökaasuöljyä. Keveiden jakeiden saantojen laskiessa myös konversio laskee. Kuvassa 12 on esitetty mallinnetun ennusteen ja kokeellisen datan perusteella WHSV:n vaikutus konversioon. (Jarullah et al. 2017)



Kuva 12. WHSV:n vaikutus konversioon, kun katalyytti-öljysuhde on 6 ja nousuputken ulostulolämpötila on 490 °C (Jarullah et al. 2017).

Syöttötaso on lisäksi yhteydessä katalyytti-öljysuhteeseen, pienentämällä syöttötasoa katalyytti-öljysuhde kasvaa (Liu 2018). Kaasuöljysyötön lisäksi nousuputkeen on mahdollista syöttää kierrätysyöttöä FCC-yksikön erotusosasta. Kierrätysyöttönä käytetään usein raskaampia jakeita, kuten raskasta kaasuöljyä. (Khande et al. 2021) Näin saadaan tuotettua enemmän arvokkaita jakeita, jotka muuten menisivät vähempiarvoisiin tuotejakeisiin. Kierrätysyötön määrän muutoksilla on mahdollista myös vaikuttaa kokonaissyötön reaktiivisuuteen korkeamman aromaattipitoisuuden takia. (Kaiser et al. 2020) Nesteen Porvoon jalostamolla on mahdollista kierrättää raskaampia jakeita takaisin nousuputkeen, mutta normaalissa ajotilanteessa näin ei tehdä (Paappanen 2021).

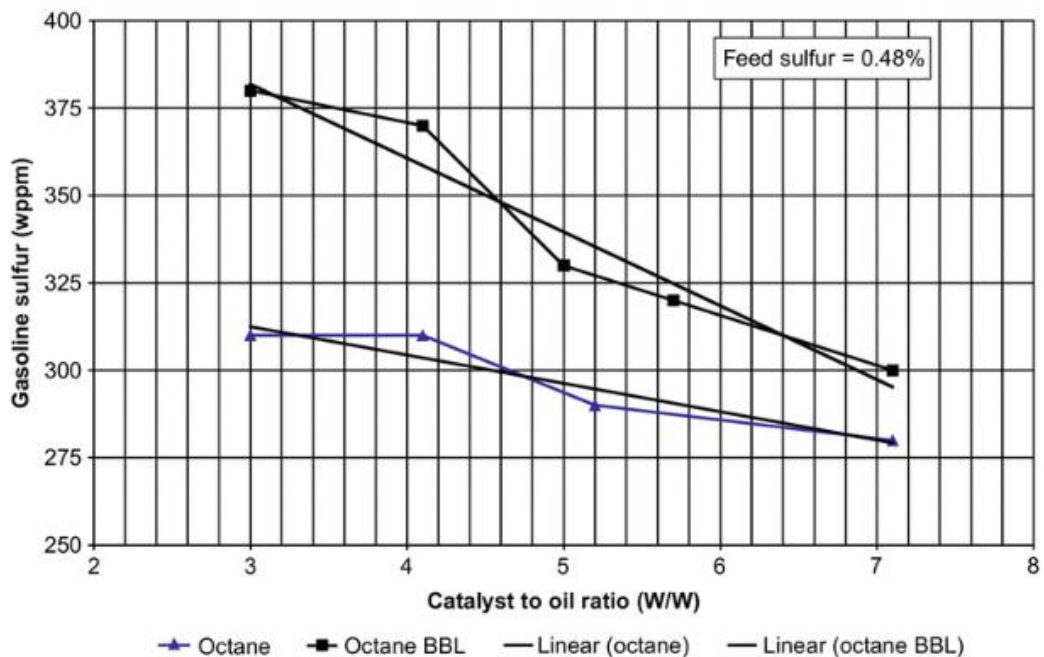
8.2 Katalyytti–öljysuhde

Katalyytti–öljysuhde on tärkeä parametri prosessin toiminnan kannalta. Sillä tarkoitetaan regeneraattorista syötettävän katalyytin ja syötön suhdetta nousuputken alussa (Sadeghbeigi 2020a). Katalyytti–öljysuhde voidaan laskea yhtälön (10) mukaan.

$$C/O - suhde = \frac{\dot{m}_{k,tot}}{\dot{m}_{s,tot}} \quad (10)$$

jossa on $\dot{m}_{k,tot}$ katalyytin massavirta (kg/h) (mukaiilu John et al. 2017).

Maya-Yescas et al. (2005) tutkimuksessa todettiin, että korkeammilla katalyytti–öljysuhteilla rikki­pitoisuus bensiinijakeessa laskee. Tietyn pisteen jälkeen myös bensiinijakeen saanto laskee, mikä on seurausta nousuputken ulostulolämpötilan noususta. (Maya-Yescas et al. 2005) Bensiinijakeen rikki­pitoisuuden muutos suhteessa katalyytti–öljysuhteeseen on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Katalyytti–öljysuhteen muutoksen vaikutus bensiinin rikki­pitoisuuteen (Sadeghbeigi 2020b).

Katalyytti–öljysuhteen muuttamisella vaikutetaan bensiinijakeen rikkipitoisuuden lisäksi bensiinijakeen bentseenipitoisuuteen. Katalyytti–öljysuhteen laskemisesta seuraa korkeampi bensiinijakeen bentseenipitoisuus. Bentseenipitoisuuden kasvattamiseen tarvitaan myös alhaisempi reaktiolämpötila. Katalyytti–öljysuhdetta on mahdollista nostaa useiden eri parametrien avulla. Syöttötason muuttamisen lisäksi esilämmityksen vähentäminen ja strippaushöyryn sekä syötön mukaan lisättävän höyryn määrän optimoinnilla on vaikutusta katalyytti–öljysuhteeseen. (Sadeghbeigi 2020a)

Katalyytti–öljysuhteen ja koksen saannolla määritetään tyypillisesti kuinka tehokasta koksen poltto on (Nag 2016). Kyseistä suhdetta kutsutaan Delta-koksiksi. Delta-koksilla tarkoitetaan koxsimäärän eroa regeneroidun katalyytin sekä käytetyn katalyytin välillä. Delta-koksen määritelmä voidaan esittää myös yhtälöllä (11). (Sadeghbeigi 2020a)

$$\text{Delta} - \text{koksi} = \frac{\text{koksisaa}nto \text{ (wt} - \%)}{\text{katalyytti} - \text{öljysuhde}} \quad (11)$$

Regeneraattorin lämpötilaa on mahdollista laskea delta-koksen arvoa laskemalla. Tästä seuraa korkeampi katalyytti–öljysuhde. Korkeammalla katalyytti–öljysuhteella tuotteiden selektiivisyys kasvaa sekä prosessin kyky prosessoida raskaampia syöttöaineita paranee. Vastavuoroisesti delta-koksen arvo pienenee korkeammalla katalyytti–öljysuhteella. Tämä on seurausta alhaisemmasta koksipitoisuudesta katalyyttipartikkeleissa, sillä syöttö levittyy useammalle katalyyttipartikkelille. (Sadeghbeigi 2020a).

8.3 Syötön esilämmitys

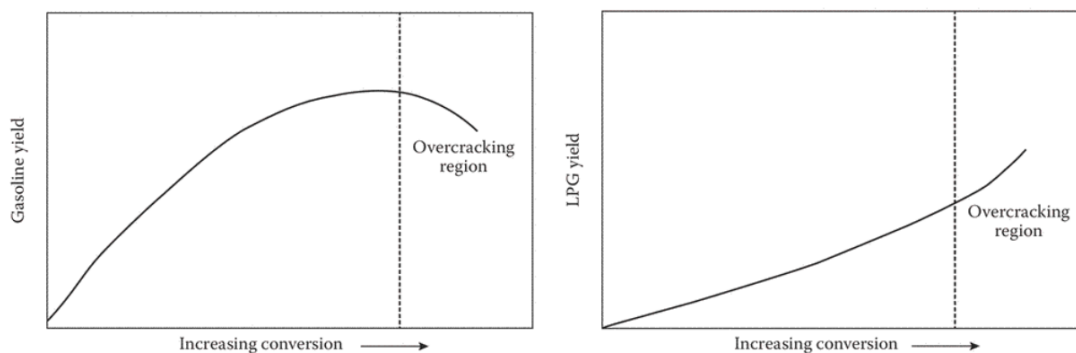
Ennen nousuputkeen menoa syöttö esilämmitetään tyypillisesti 149–400 °C välille. Syöttö pumpataan syöttösäiliöstä esilämmitysvaihtimille, joiden toisella puolella on tavanomaisesti kuumia tisleitä FCC-yksikön erotusosasta. Esilämmitysvaihtimien jälkeen syöttöä lämmitetään vielä uunissa. (Sadeghbeigi 2020a) Syötön lämpötilalla vaikutetaan energiamäärään, jota tarvitaan kuumentamaan syöttö reaktiolämpötilaan nousuputken sisäänmenossa kuumalla katalyytillä (Kaiser et al. 2020).

Muuttamalla syötön lämpötilaa vaikutetaan katalyytti–öljysuhteeseen, konversioon sekä koxsin saantoon. Vähentämällä syötön esilämmitystä ja pitämällä nousuputken ulostulolämpötila vakiona katalyytti–öljysuhde kasvaa katalyyttikierron määrän kasvaessa, jolloin konversio sekä koxsin saanto kasvaa. Katalyyttikierrolla säädetään nousuputken ulostulolämpötilaa, joten syötön esilämmitystä vähentämällä enemmän katalyyttiä virtaa nousuputkeen nostamaan nousuputken ulostulolämpötilan tavoitellulle tasolle. (Bonifay & Marcilly 2000) Korkeammalla katalyytti–öljysuhteella myös lämpökrakkausta saadaan minimoitua ja katalyyttista krakkausta tehostettua (Farshi et al. 2010). Kuten kappaleessa 4.1 on mainittu, yksi lämpökrakkauksen päätuotteista on C₂-jakeet ja prosessissa tapahtuvat lämpökrakkausreaktiot korreloivat kevytkaasun saannon kanssa. (Sadeghbeigi 2020a) Tämän perusteella, jos minimoidaan lämpökrakkausreaktioita on mahdollista minimoida kevytkaasun saantoa.

Nesteen Porvoon jalostamon FCC-yksikön syöttö koostuu kahdesta osasta: kylmä- ja kuumasyötöstä. Kylmäsyötön lämpötilaa nostetaan ensin sarjassa olevien esilämmitysvaihdinten avulla, jonka jälkeen kylmäsyöttö pumpataan uunille kuumennettavaksi. Kuumasyöttöä kuumennetaan taas toisilla sarjassa olevilla esilämmitysvaihtimilla ennen yhdistymistä kylmäsyötön kanssa. Uunin polttokaasun kulutusta optimoidaan syötön esilämmityksessä käytettävillä lämmönvaihtimilla. Käytettäessä enemmän lämmitystehoa kuumasyötön esilämmityksessä ja ottamalla lämpöenergiaa talteen kuumasyötön esilämmitysvaihtimilla, pystytään minimoimaan uunin polttokaasun kulutusta. (Paappanen 2021)

8.4 Nousuputken ulostulolämpötila

Mitä korkeampi nousuputken ulostulolämpötila on sitä enemmän tuotetaan keveitä jakeita, kuten kevytkaasua ja nestekaasuja (Sadeghbeigi 2020a). Nostettaessa nousuputken ulostulolämpötila välille 470–480 °C kasvatetaan bensiinijakeen saantoa. Yli 490 °C jälkeen alkavat toissijaiset krakkausreaktiot esiintyä enemmän, jolloin kaasumaisten tuotteiden saannot sekä koxsin määrä kasvaa. (Murzin 2015) Konversion vaikutus saantoihin on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Konversion vaikutus bensiinin ja nestekaasujen saantoihin (mukailtu Speight 2014).

Kuten kuvassa 14 on esitetty, FCC-yksiköllä on optimaalinen konversiopiste, kun operoidaan tasaisella tuoresyötön laadulla sekä tavoitellaan maksimaalista konversiota. Optimaalisen konversiopisteen ylittyessä lisääntyy nestekaasujen saanto ja vastavuoroisesti bensiinin saanto laskee. (Speight 2014) Nousuputken ulostulolämpötilan nostolla vaikutetaan myös bensiinijakeen oktaanilukuun. Oktaaniluku jaetaan tutkimusoktaanilukuun (Research Octane Number, RON) ja moottorioktaanilukuun (Motor Octane Number, MON). RON luku nousee likimäärin 1,0 yksikköä ja MON likimäärin 0,4 yksikköä, kun nousuputken ulostulolämpötilaa nostetaan 10 °C. (Sadeghbeigi 2020a)

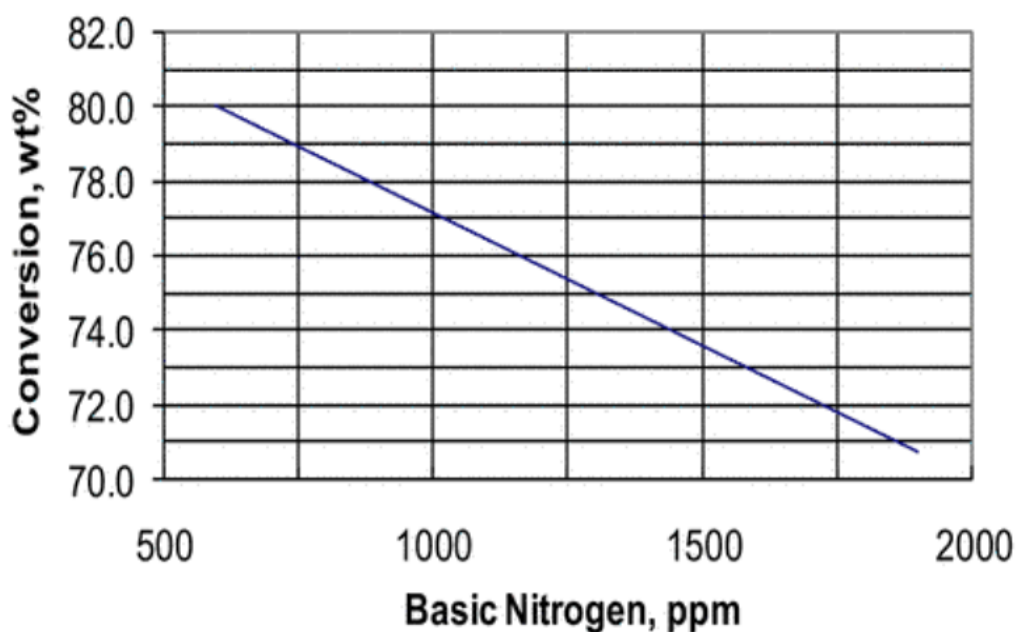
Nousuputken ulostulolämpötilaa säädetään haluttujen tuotejakeiden mukaan. Ulostulolämpötilan nostamisessa tulee huomioida katalyytti–öljysuhde, sillä suhde muuttuu lämpötilan kasvaessa. (Jiménez-García et al. 2011) Nousuputken ulostulolämpötilaa nostamalla pystytään kompensoimaan emäksisen typen aiheuttamaa katalyyttimyrkytystä. Reaktiolämpötilan nostamisella kevytkaasun saanto kuitenkin kasvaa. (Sadeghbeigi 2020a) Emäksisen typen aiheuttamasta katalyyttimyrkyksestä on kerrottu tarkemmin kappaleissa 3.2 ja 8.5. Kevyiden kaasujen määrä voi olla yksikköä rajoittava tekijä. Nousuputken ulostulolämpöä ei voi nostaa liikaa FCC-yksikön syöttötason ollessa maksimoitu. Suuri kevytkaasusaanto voi aiheuttaa kapasiteettiongelmia jatkoyksikössä, jonka vuoksi FCC-yksikön syöttötasoa täytyy rajoittaa. (Sadeghbeigi 2020a).

Porvoon jalostamon FCC-yksikössä nousuputken ulostulolämpötilaa nostettaessa täydellä syöttötasolla tulee huomioida petrolijaetta kevyempien jakeiden (kevytkaasu, nestekaasu ja bensiini) saannot. Liian korkeilla kevyiden jakeiden saannoilla prosessissa oleva

etaaninpoistokolonni voi tulvia. Nousuputken ulostulolämpötilaa laskiessa tulee taas huomoida typpipitoisuus kevytkaasussa. Porvoon jalostamalla kevytkaasulla on tietty sallittu typpipitoisuus. FCC-yksikön syötössä on tietty määrä typpiyhdisteitä, jotka nousevat kevyisiin jakeisiin. Nousuputken lämpötilan laskemisella typpipitoisuus kasvaa kevytkaasussa ja vastavuoroisesti, kun nousuputken lämpötilaa nostetaan typpipitoisuus laskee. (Adel 2023c)

8.5 Syötön laatu

Syötön laatu on merkittävä muuttuja FCC-prosessissa. Syötön epäpuhtaudet vaikuttavat konversioon, katalyytin aktiivisuuteen sekä tuotejakeiden koostumuksiin. Caeiro et al. (2007) tekemässä tutkimuksessa havainnointiin kuinka syötön emäksisen typen pitoisuus vaikuttaa kaasuöljyn katalyyttiseen krakkaukseen. Tutkimuksessa osaan näytteistä lisättiin kinoliinia lisäämään emäksisen typen pitoisuutta ja osassa näytteissä oli valmiiksi raakaöljyissä esiintyviä emäksisiä typpiyhdisteitä, kuten pyridiiniä, akridiinia sekä kinoliinia. Tutkimuksen perusteella emäksinen typpi syötössä huonontaa krakkausreaktion konversiota. Korkeilla emäksisen typen pitoisuuksilla myös bensiinisaanto laskee ja koxin saanto kasvaa. (Caeiro et al. 2007) Saman ilmiön on todennut Sadeghbeigi (2020). Emäksisen typen vaikutus konversioon on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Emäksisen typen vaikutus FCC-prosessin konversioon (Sadeghbeigi 2020a).

Kuvassa 15 Sadeghbeigi (2020) on havainnollistanut, kuinka pienikin muutos emäksisen typen määrässä vaikuttaa merkittävästi FCC-yksikön konversioon. Konversio laskee noin 1 wt-% emäksisen typen pitoisuuden noustessa 125 ppm. Toinen merkittävä syötön epäpuhtaus prosessin toimintaan liittyen on vanadiini. Vanadiini deaktivoi katalyyttiä sekä edistää vedynpoistoreaktioita, jolloin muodostuu epästabiileja olefiineja. Vanadiinin aiheuttamaan katalyytin myrkyttymisen vakavuuteen vaikuttaa usea eri tekijä, kuten vanadiinin pitoisuus, regeneraattorin lämpötila, regeneraattorin palamistila, syötön sisältämä natrium, höyry, katalyytin tyyppi sekä tuorekatalyytin lisäysnopeus. (Sadeghbeigi 2020a)

Regeneraattorin lämpötila vaikuttaa vanadiinioksidien liikkuvuuteen. Regeneraattorin lämpötilan ollessa yli 677 °C ylittyy vanadiinioksidien sulamispiste, lisäten niiden liikkuvuutta ja mahdollistaen vanadiinin päätyksen zeoliittiin. Syötössä oleva natrium taas laskee vanadiinin sulamispistettä reagoidessaan sen kanssa natrium vanadiitiksi. Jos taas regeneraattorilla tuotetaan mahdollisimman puhdasta katalyyttiä, muodostuu ylimäärähapen avulla enemmän vanadiinipentoksidia. Prosessiin syötettävän höyryn ja vanadiinioksidin (V_2O_5) reaktiossa muodostuu vanadiinihappoa, joka hydrolyysin seurauksena murtaa zeoliittikiteen. Näistä merkittävimpana myrkytyksen aiheuttajana pidetään vanadiinihapon

muodostumista. (Sadeghbeigi 2020a) Syötön metallien vaikutus näkyy kuitenkin vasta pidemmän aikavälin jälkeen. Nikkelin ja vanadiinin yhteispitoisuuden ylittäessä tasapainokatalyytissä 2000 ppm, vaikutus on selkeämmin nähtävissä. (Paappanen, 2021) Tasapainokatalyytti määritellään kappaleessa 8.11.

Kuten aikaisemmin kappaleessa 3 on todettu, epäpuhtauksien lisäksi syötön sisältämällä yhdisteillä on vaikutusta FCC-yksikön saantoihin ja tuotelaatuihin. Yksi tärkeä mittari ilmaisemaan bensiinin laatua on oktaaniluku. Suuremmilla parafiinipitoisuuksilla oktaaniluku bensiinissä on alhaisempi kun taas korkeilla syötön aromaattipitoisuuksilla oktaaniluku kasvaa. Korkeilla aromaattipitoisuuksilla konversio kuitenkin laskee huonon krakkautuvuuden takia. Samalla myös ei-toivotun kevytkaasun saanto kasvaa. Korkeilla parafiinipitoisuuksilla taas nestemäisten tuotteiden saanto on korkeimmillaan. (Sadeghbeigi 2020a)

Näiden lisäksi syötön koostumuksella on vaikutusta prosessin operointiin. Kevyemmällä ja vähärikkisemmällä syötöllä konversio on korkeampi, mutta koksen muodostuminen vähenee ja regeneraattorin lämpötila laskee. Regeneraattorin lämpötilan laskiessa tulee katalyyttikierron määrää nostaa, jotta nousuputken ulostulolämpötila pysyy vakiona. (Paappanen, 2021)

8.6 Strippaushöyryn määrä

Reaktoriin syötettävällä strippaushöyryllä stripataan käytetystä katalyytistä jäljelle jääneet hiilivedyt. Strippaushöyry syötetään reaktorissa olevan katalyyttipedin alapuolelta, jolloin hiilivedyt työnnetään pois pedin yläpuolelta. (Letzsch 2015) Strippaushöyryn tarkoituksena on syrjäyttää katalyytistä krakkausreaktioiden aikana katalyyttiin siirtyneet hiilivedyt. Mahdollisimman suuri osa hiilivedyistä tulee poistaa katalyytin pinnalta, jotta vain koksi siirtyy katalyytin mukana regeneraattoriin. Katalyytissä olevat hiilivedyt palavat regeneraattorissa koksen tavoin, joten niiden läsnäolo vaikuttaa prosessin lämpötasapainoon. Vedyn palamisreaktion takia regeneraattorin lämpötila nousee. Regeneraattorin lämpötilan ollessa liian korkea täytyy prosessin kapasiteettia rajoittaa syöttötasoa laskemalla. Näiden lisäksi katalyytissä olevat hiilivedyt ovat pois tuotteiden saannoista. (García-Dopico 2015; Sadeghbeigi 2012)

Liian tehokas strippaus puolestaan voi viilentää regeneraattoria liikaa. Viilentymistä tapahtuu erityisesti silloin, kun katalyytin viipymäaika kasvaa stripperissä katalyyttikierron pienentymisestä johtuen. Katalyyttikierron pienentyminen vähentää myös osaltaan koksen muodostumista. (Paappanen 2021) Viileämpää katalyyttiä tarvitaan enemmän nostamaan nousuputken ulostulolämpötila halutulle tasolle. Tämä nostaa konversiota sekä kevyempien jakeiden saantoa. Suuremmalla katalyytin massavirtauksella kuitenkin paine-ero regeneroidun katalyytin luistiventtiilin yli pienenee, sillä katalyyttikierron määrää säädetään regeneraattorin ja nousuputken välisellä luistiventtiilillä. (Sadeghbeigi 2020a) Paine-erosta on kerrottu kappaleessa 8.8.

Strippauksen tehokkuutta voidaan tarkastella myös lasketun vetypitoisuuden avulla. Korkea vetypitoisuus koksissa ilmaisee hiilivetyjen päättymisen reaktorin strippausosasta regeneraattoriin. (Nag 2016) Tehokkaalla strippauksella vetypitoisuus koksissa vaihtelee 4–5 wt-% välillä. Strippauksen tehokkuuden ollessa heikkoa koksen vetypitoisuus voi vaihdella 13–15 wt-% välillä. Tyypillisesti hyvin operoidussa FCC-yksikössä koksen vetypitoisuus vaihtelee 6–8 wt-% välillä. (Upson et al. 2004)

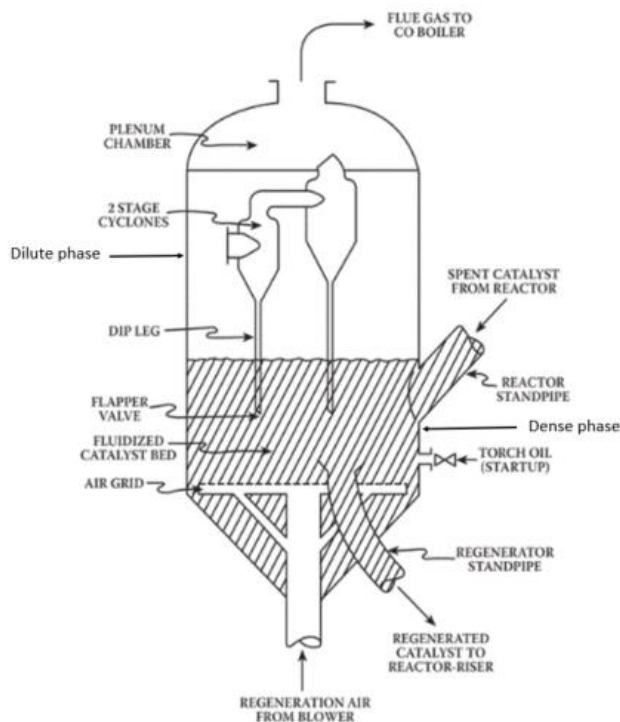
Strippaukseen tarvittavan höyryn määrä riippuu katalyytti–öljysuhteesta sekä höyryn syöttönopeudesta (Han & Chung 2001). Tyypillisesti tarvittava strippaushöyryn määrä on 2–5 kg höyryä 1000 kg katalyyttiä kohden. Höyryä ollessa liian vähän katalyyttimäärään verrattuna kantautuu höyryä katalyytin mukana, jolloin strippauksen tehokkuus heikkenee. Korkea lämpötila sekä höyryn yhdistelmä regeneraattorissa aiheuttaa katalyytin rakenteen hajoamisen, jolloin katalyytin aktiivisuus heikkenee. (Sadeghbeigi 2012; Murzin 2015)

8.7 Ilma regeneraattoriin

Tyypillisen FCC-yksikön regeneraattorin operointi perustuu koksen täydelliseen palamiseen, jolloin ilmamäärää säädetään regeneraattorista lähtevien savukaasujen happipitoisuudella. Happipitoisuuden tulisi olla savukaasuissa 0,5–2,0 %. (Bonifay & Marcilly 2000) Kaikkia hiilivetyjä ei ole mahdollista poistaa strippaushöyryllä, jolloin ne päätyvät katalyytin mukana regeneraattoriin muodostaen koksia. Tämä lisää ilman tarvetta regeneraattoriin, jotta mahdollisimman suuri määrä koksia saadaan poltettua katalyytin pinnalta. (Han & Chung 2001)

Regeneraattoriin syötettävä ilma on erityisen tärkeä koksien polttamisen ja sitä kautta katalyytin aktiivisuuden palauttamisen kannalta. Regeneraattoriin syötettävästä ilmasta saadaan happea koksien palamisreaktiota varten (Sadeghbeigi2020a). Katalyyttipedin tulee olla sopivalla korkeudella, jotta varmistetaan hyvä kontakti syötettävän ilman sekä koksien välillä. Näin mahdollistetaan tehokas koksien poltto katalyyttistä. Ilma kulkee katalyyttipedin läpi ja päättyy lopulta savukaasuihin nostaen savukaasujen happipitoisuutta. (Nag 2016)

Regeneraattori voidaan jakaa pedin harvempaan osaan (dilute phase) ja pedin tiheämpään osaan (dense phase). Pedin harvemmassa osalla tarkoitetaan tiheämmän pedin yläpuolista osaa, jossa on alhainen katalyyttipitoisuus. Pedin tiheämmällä osalla tarkoitetaan regeneraattorin katalyyttipetiä. (Sadeghbeigi 2020a). Pedin tiheämpi ja harvempi osa on merkitty kuvaan 16.



Kuva 16. Esimerkki FCC-yksikön regeneraattorista (mukailtu Kaiser et al. 2020).

Pedin tiheämmän osan ja harvemman osan lämpötilaero on tyypillisesti 15–20 °C välillä (Nag 2016). Regeneraattorin petien lämpötilaero eli jälkipalaminen on seurausta hiilimonoksidin palamisesta hiilidioksidiksi pedin harvemmassa osassa tai regeneraattorin

sykloneissa. Tämän takia koksen polton tapahtuminen pedin tiheämmässä osassa on tärkeää, jolloin palamisreaktiossa vapautuva lämpö absorboituisi katalyyttipetiin. Operoinnilla on mahdollista vaikuttaa jälkipalamiseen. Esimerkiksi savukaasun hapen ylimäärän sekä katalyytin sekaan lisättävän CO-lisäaineen käytön optimoinnilla on mahdollista vähentää jälkipalamista. (Sadeghbeigi 2020a)

CO-lisäaineella edistetään hiilimonoksidin palamista hiilidioksidiksi pedin tiheämmässä osassa, jolloin jälkipalamista pystytään kontrolloimaan. Tämän lisäksi CO-lisäaineella voidaan vaikuttaa jäännöskoksen määrään. Esimerkiksi ilman määrän vähentyessä koksia kerääntyy katalyytin pinnalle, jonka vuoksi katalyytin aktiivisuus heikkenee. Tavoiteltu määrä jäännöskoksia on tyypillisesti noin 0,02 wt-%. Näin alhaista määrää on usein hankala saavuttaa, joten katalyytin sekaan syötetään tavallisesti CO-lisäainetta. (Nag 2016)

8.8 Paine-ero reaktorin ja regeneraattorin välillä

Kuten kappaleessa 2 on kerrottu, regeneraattoria operoidaan korkeammassa paineessa kuin reaktoria. Paine-eron avulla katalyytti kiertää regeneraattorin ja reaktorin välillä oikeaan suuntaan. Reaktorin ja regeneraattorin välistä paine-eroa voidaan säätää regeneraattorin savukaasulinjassa olevalla venttiilillä. Savukaasulinjan venttiilillä säädetään myös regeneraattorin painetta. Reaktorin painetta säädetään puolestaan märkäkaasukompressorin imupaineella. (Sadeghbeigi 2020a; Letsch 2015) Paine-eron tulee olla oikeinpäin, sillä muuten katalyytti ja hiilivedyt virtaavat väärään suuntaan aiheuttaen ongelmia prosessissa (Kaiser et al. 2020; Sadeghbeigi 2020a).

Hiilivetyjen ja öljyisen katalyytin takaisinvirtauksesta regeneraattoriin seuraa hallitsematon jälkipalaminen regeneraattorissa. Jälkipalamisesta aiheutuva korkea lämpötila voi aiheuttaa laiterikon ja tuotantotappioita. Takaisinvirtaus on seurausta negatiivisesta paine-erosta regeneroidun katalyyttilinjan luistiventtiilin yli. Vastavuoroisesti, jos käytetyn katalyyttilinjan luistiventtiilin yli on negatiivinen paine-ero kuuma savukaasu virtaa takaisin reaktoriin ja tislaukolonniin aiheuttaen niissä mahdollisesti mekaanisia vaurioita. (Sadeghbeigi 2020a)

Regeneroidun katalyyttilinjan luistiventtiili ohjaa katalyyttikierron määrää nousuputkeen ja se on riippuvainen nousuputken ulostulolämpötilasta (Khande et al. 2021). Esimerkiksi,

katalyyttikierron määrän kasvaessa suureksi paine-ero regeneroidun katalyyttilinjan luistiventtiilin yli pienenee luistiventtiilin avauman kasvaessa (Sadeghbeigi 2020a). Käytetyn katalyyttilinjan luistiventtiili ohjaa käytetyn katalyytin virtausta reaktorista regeneraattoriin (Khande et al. 2021). Venttiilit regeneroidun katalyytin linjassa sekä käytetyn katalyytin linjassa ovat esitetty kuvassa 1 kappaleessa 2.

8.9 Katalyytti

FCC-prosessissa käytettävä katalyytti on koostumukseltaan hienoa jauhetta, joka leijutettuna käyttäytyy nesteen lailla. Keskimääräinen partikkelikoko tyypillisessä FCC-katalyytissä on noin 70 μm (Sadeghbeigi 2020a; Vogt & Weckhuysen 2015). Nykyisin käytettävä FCC-katalyytti koostuu pääsääntöisesti zeoliitista, sidosaineesta sekä aktiivisesta matriisista. Se sisältää pääasiassa piidioksidia ja alumiinioksidia sekä happamia kohtia, joiden avulla raskaita hiilivetyketjuja on mahdollista krakata kevyemmiksi jakeiksi ilman liiallista koksen muodostusta. (Parkash 2003; Sadeghbeigi 2020a) Tyypillisesti FCC-prosessissa suositaan kiteistä piidioksidi-alumiinioksidi zeoliittiyhdistettä, mistä on natrium poistettu (Letzsch 2015). Natrium halutaan poistaa mahdollisimman hyvin, sillä se deaktivoi zeoliittia ja vähentää hydrotermaalista stabiilisuutta sekä bensiinin oktaaneja. (Sadeghbeigi 2020a)

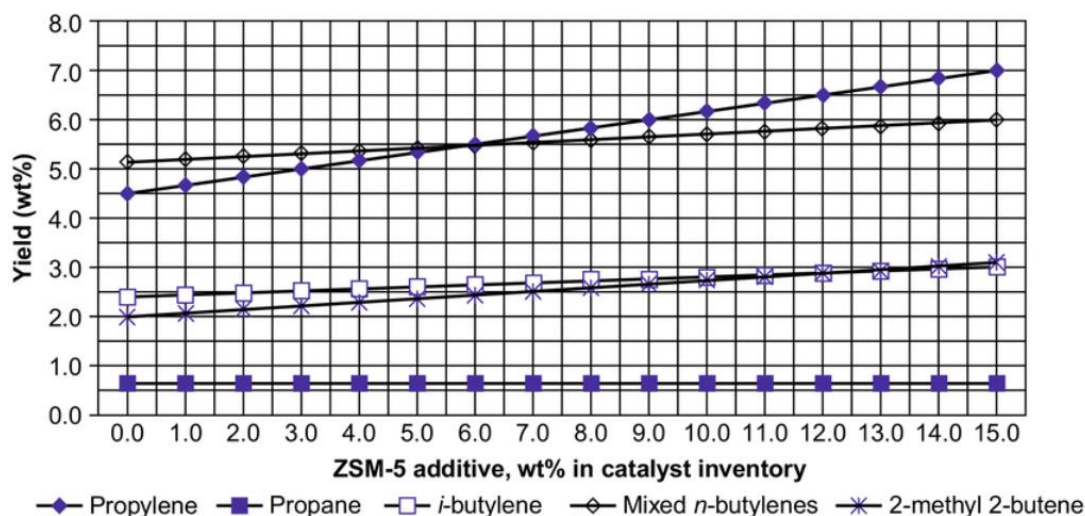
Zeoliitti on katalyytin pääasiallinen aktiivinen ainesosa (Vogt & Weckhuysen 2015). Katalyytin zeoliittipitoisuudella vaikutetaan FCC-prosessin tuotesaantoihin. Mitä enemmän katalyytissä on zeoliittia sitä vähemmän muodostuu koksia. Suuremmilla zeoliittipitoisuuksilla on myös havaittavissa merkittävää parannusta konversiossa parafiinisella syötöllä. (Parkash 2003) Täyteaineena FCC-katalyytissä käytetään savea, joka on tyypillisesti kaoliniittia $[\text{Al}_2(\text{OH})_2, \text{Si}_2\text{O}_5]$. Saven tarkoituksena on toimia sidosaineena sekä lämmönsiirto- ja leijutusväliaineena. (Sadeghbeigi 2020a; Vogt & Weckhuysen 2015)

Alumiinioksidilla ja piidioksidilla muodostetaan katalyyttiin matriisi, jonka rakenne on meso- sekä makrohuokoinen. Tämä mahdollistaa syötössä olevien suurten molekyylien esikrakkauksen. Matriisirakenteella vaikutetaan myös katalyyttiin tunkeutuvien hiilivetyjen strippautuvuuteen. Suuremmilla huokosilla hiilivetyjen strippautuvuus tehostuu. Näiden lisäksi katalyyttiin on mahdollista lisätä metalliansoja nikkelille ja vanadiinille. (Vogt & Weckhuysen 2015; Parkash 2003)

FCC-katalyytille tärkeitä ominaisuuksia ovat korkea stabiilisuus kuumille lämpötiloille sekä höyrylle, kolmiulotteinen rakenne, korkea aktiivisuus ja suuret huokokset. (Letzsch 2015) Vogt ja Weckhuysen (2015) ovat maininneet edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi kulumiskestävyyden, sietokyvyn metalleille ja fluidisaation. (Vogt & Weckhuysen 2015) Nykyisin käytettävät zeoliittikatalyytit ovat hyvin aktiivisia ja reaktioajat ovat nopeutuneet huomattavasti. Nykyisillä katalyyteillä reaktioajat ovat vain muutamia sekunteja. (Chen 2006) Katalyytin joustavan valmistustavan ansiosta jalostamot valitsevat katalyytin FCC-yksiköihin tarpeiden mukaan. Pääasiassa katalyytin sisältö pysyy samana, mutta jalostamon tarpeiden perusteella koostumus ja ominaisuudet vaihtelevat. (Sadeghbeigi 2020a)

8.10 ZSM-5 lisäaine

FCC-prosessissa käytettävän katalyytin sekaan lisätään usein erilaisia lisäaineita parantamaan katalyyttisen krakkauksen selektiivisyyttä (Sadeghbeigi 2020a). ZSM-5 on katalyytin sekaan lisättävä lisäaine, joka sisältää zeoliittia (Vogt & Weckhuysen 2015). ZSM-5 lisäaine suosii bensinijakeessa olevien pitkäketjuisten matalaoktaanisten C₇-C₁₀ normaaliparafiinien krakkausta kevyiksi C₃-C₅ olefiineiksi. ZSM-5 lisäaineen avulla saadaan siten nostettua bensinijakeen oktaanilukua sekä kevyiden olefiinijakeiden saantoa bensinisaannon kustannuksella. Lisäaineen pitoisuus katalyytin seassa tulisi olla yli 1 wt-%, jotta oktaaniluvussa esiintyy huomattavaa kasvua. (Sadeghbeigi 2020a) ZSM-5 avulla maksimoidaan tyypillisesti propeenin saantoa, jonka kysyntä on lisääntynyt vuosien saatossa (Vogt & Weckhuysen 2015). ZSM-5 lisäaineen vaikutus C₃ ja C₄ -jakeiden saantoihin on esitetty kuvassa 17.



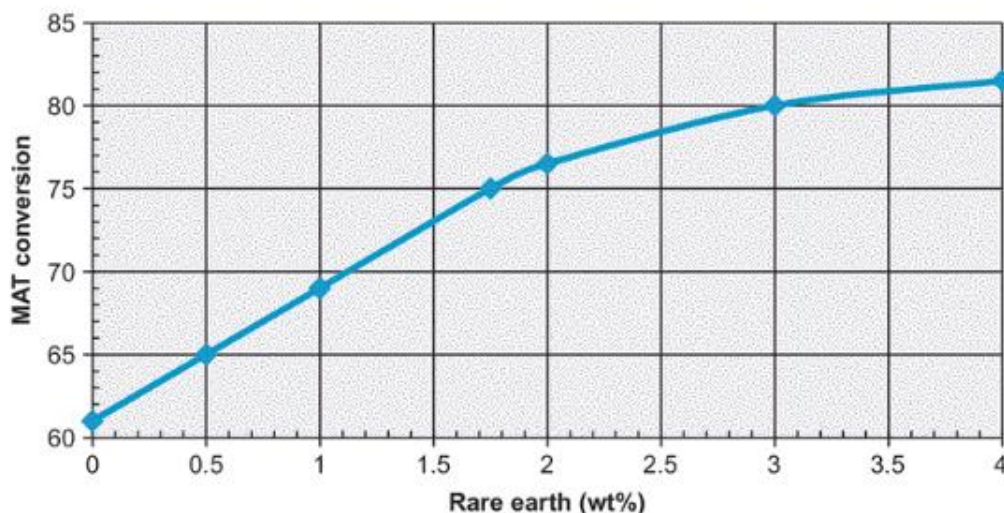
Kuva 17. ZSM-5 lisäaineen vaikutus C₃ ja C₄ -jakeiden saantoihin (Sadeghbeigi 2020c).

Kuvan 17 perusteella suurin vaikutus ZSM-5 lisäaineella on propeenin saantoon. Toiseksi suurin vaikutus ZSM-5:llä on *n*-buteeni ja 2-metyyli-2-buteeni saantoihin. ZSM-5 lisäaineella on erilainen huokosrakenne kuin pääasiallisesti katalyyttinä käytettävällä Y-zeoliitilla. Sillä on esimerkiksi pienempi huokoskoko kuin Y-zeoliitilla. ZSM-5 lisäaineen selektiivinen muoto suosii pitkien ja matalaoktaanisten parafiiniketjujen sekä joidenkin olefiinien krakkautumista. Tämän lisäksi matalaoktaanisista lineaarisista olefiineista muodostuu isomeroinnin seurauksena korkeaoktaanisista haarautuvia olefiineja. ZSM-5 lisäaineen toimintaan vaikuttavat syötön ominaisuudet. Lisäaineen käytöstä saa parhaimman hyödyn silloin, kun syöttö sisältää paljon parafiineja sekä syötön oktaaniluku on alhainen. ZSM-5 lisäaineen pitoisuus katalyytin seassa vaihtelee tyypillisesti 0,5–3,0 wt-% välillä. (Sadeghbeigi 2020a)

8.11 Katalyytin aktiivisuus

Katalyytin aktiivisuuteen vaikuttaa useampi tekijä, kuten katalyytin pinta-ala (m²/g), katalyytin natriumpitoisuus (wt-%) ja maametallien pitoisuus (wt-%). Katalyytin pinta-alalla tarkoitetaan zeoliitin ja matriisin pinta-alojen summaa. Natriumpitoisuus katalyytissä tulee olla mahdollisimman alhainen, sillä se deaktivoi zeoliittia sekä alentaa oktaaneja

bensiinjakeessa. Maametalleilla taas lisätään katalyytin aktiivisuutta. Katalyytin aktiivisuutta analysoidaan mikroaktiivisuustestillä (MAT). Maametallien vaikutus katalyytin aktiivisuuteen on esitetty kuvassa 18. (Sadeghbeigi 2020a)



Kuva 18. Katalyytin aktiivisuus suhteessa maametallipitoisuuteen (Sadeghbeigi 2012).

Maametallien pitoisuus katalyytissä voi vaihdella laajasti jalostamon tavoitteiden perusteella (Sadeghbeigi 2012). Prosessissa kiertävää katalyyttiä kutsutaan tasapainokatalyytiksi (E-cat). Se sisältää tuoretta aktiivista katalyyttiä sekä vanhaa katalyyttiä, millä on alhainen aktiivisuus. (Pinheiro et al. 2012) Tasapainokatalyytin mikroaktiivisuustestillä analysoitu aktiivisuus vaihtelee tyypillisesti 65–70 % välillä (Nag 2016).

Katalyytin deaktivoitumiseen vaikuttaa usea eri tekijä, kuten syötön epäpuhtaudet, prosessiolosuhteet sekä koksi. Syötön epäpuhtauksien, prosessiolosuhteiden ja koxin vaikutus katalyytin aktiivisuuteen on käsitelty kappaleissa 3.2, 4.5, 8.5, 8.6 sekä 8.7. Katalyyttipartikkeleiden hajoaminen katalyyttikierron (reaktio–erotus–regenerointi kierto) seurauksena on todettu myös heikentävän katalyyttiä. Lisäksi katalyyttipartikkeleiden hajoaminen aiheuttaa hiukkaspäästöjä. Katalyytin aktiivisuuden heikentymistä kompensoidaan tuorekatalyytin lisäyksellä. (Pinheiro et al. 2012)

Tuorekatalyytin lisäämisessä tulee huomioida tasapainokatalyytin aktiivisuus. Optimaalisen aktiivisuuden ylityksestä aiheutuu korkeampi delta koxin arvo. Tämä johtaa regeneraattorin lämpötilan nousemiseen ja katalyyttikierron vähenemiseen, joka puolestaan aiheuttaa

alhaisemman katalyytti–öljysuhteen. (Sadeghbeigi 2020a) Katalyytin kunnon sekä aktiivisuustason seuranta on tärkeää prosessin toiminnan kannalta. Jalostamoilta lähetetään tasapainokatalyyttistä tasaisin väliajoin näyte, joka analysoidaan katalyyttitoimittajan toimesta. Katalyyttistä tehtävät analysoinnit jaetaan kemiallisiin analyysihin, fysikaalisiin ominaisuuksiin sekä katalyyttisiin ominaisuuksiin. (Sadeghbeigi 2020a)

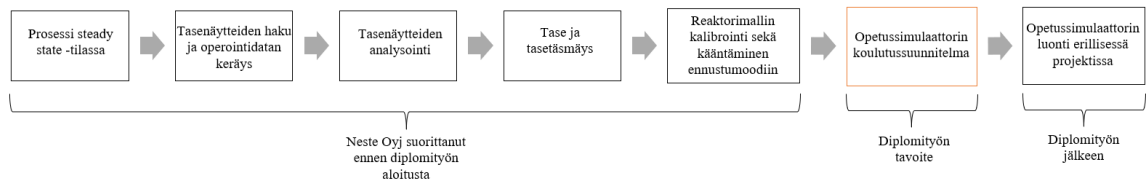
SOVELTAVA OSA

9 Petro-Sim simulointimalli

Soveltavassa osassa luodaan opetussimulaattoria varten erilaisia opetusharjoitteita Petro-SIMin FCC-SIM steady-state mallin avulla, joka on kalibroitu vastaamaan Porvoon jalostamon FCC-yksikön suorituskykyä. Petro-SIM on kaupallinen simulointiohjelmisto, joka on tarkoitettu käytettäväksi öljyn, kaasun ja petrokemikaalien jalostuksen monitoroinnissa sekä optimoinnissa. Petro-SIMillä voidaan mallintaa yksittäisiä prosessiyksiköitä sekä yhdistää yksittäiset mallinnetut prosessiyksiköt laajemmiksi tuotantoketjuiksi. (KBC A Yokogawa Company 2023a; KBC A Yokogawa Company 2023d).

Petro-SIM simulointiohjelmistossa käytettävä FCC-SIM malli on tarkoitettu leijukatalyyttisten krakkausyksiköiden mallintamiseen. FCC-SIM malliin on sisällytetty FCC-yksikön eri osa-alueet, joita ovat reaktori-regeneraattori osa, päätislauskolonni sekä kaasun konsentrintiysikkö. FCC-SIM malliin on lisätty useamman lisensorin konfiguraatiot FCC-yksiköstä. FCC-SIM mallin etuina on FCC-yksikön käyttäytymisen, kuten syy-seuraussuhteiden ja eri syöttöjen helppo testaaminen. Sillä pystytään monitoroimaan prosessiyksikön suorituskykyä seuraamalla massa- ja energiatasetta sekä muita tärkeimpiä prosessin mittareita. Näiden lisäksi FCC-SIM simulointimallia voidaan hyödyntää FCC-yksikön henkilökunnan koulutuksessa. (KBC A Yokogawa Company 2023b; KBC A Yokogawa Company 2023c)

Tässä työssä simulointimallin pohjana käytetään valmiiksi valittua tasepäivää. Kuvassa 19 on esitetty työn eri vaiheet ennen diplomityötä, diplomityön aikana sekä diplomityön jälkeen.



Kuva 19. Prosessimallin kehityksen vaiheet ennen diplomityötä, diplomityön aikana sekä diplomityön jälkeen.

Porvoon jalostamon FCC-yksikössä on ennalta sovittuja tasepäiviä, jolloin syötöstä sekä tuotteista haetaan tase näytteet ja kerätään operointidataa ennakkoon sovituilta aikaväliltä. Ennen tase näytteiden hakemista ja analysointia tulee prosessin olla steady-state -tilassa. Tällä varmistetaan, että tulokset ovat mahdollisimman luotettavia ja edustavia. (Määttä 2023)

Näytteiden analysoinnin jälkeen analyysitulokset ja tarvittava operointidata viedään tase työkaluun, jossa tase data esikäsittellään. Esikäsittelyn jälkeen muodostetaan FCC-yksikön tase ja suoritetaan tasetäsmäys. Tasetäsmäyksen jälkeen FCC reaktorimallin kinetiikka kalibroidaan vastaamaan tase päivän suorituskykyä, jonka jälkeen malli voidaan kääntää ennustumoodiin. Ennustumoodissa reaktorimallin syöttöä sekä operointiparametreja voidaan muuttaa ja simuloida niiden vaikutuksia FCC-yksikön toimintaan. (Määttä 2023) Opetussimulaattorin koulutus suunnitelman laatimisen jälkeen simulointitiedostot sekä diplomityö annetaan erilliselle projektille. Projekti laati diplomityön pohjalta FCC-yksikön opetussimulaattorin.

10 Harjoitustehtävät

Tässä kappaleessa muodostetaan opetussimulaattorin koulutussuunnitelma. Koulutussuunnitelma koostuu yhdeksästä aiheesta kirjallisuusosaan perustuen, joiden pohjalta on laadittu opetusharjoitteet. Koulutussuunnitelman järjestyksessä on huomioitu operointiparametrien vuorovaikutukset keskenään. Tarkoitus on opettaa yhden muuttujan vaikutukset kerrallaan niin, että koulutussuunnitelman päätteeksi opetussimulaattorin käyttäjällä on kattava kuva FCC-yksikön toiminnasta. Opetussimulaattoria varten laadittujen opetusharjoitteiden tarkoituksena on opettaa käyttäjälle FCC-yksikön operointimuuttujien ja -parametrien vaikutukset FCC-prosessissa sekä FCC-yksikön kemialla.

Opetussimulaattorilla käyttäjän on mahdollista muuttaa operointiparametrejä yhtäaikaaisesti sekä yksittäin. Näin pystytään tutkimaan ja ymmärtämään FCC-yksikön parametrien vuorovaikutuksia keskenään sekä miten muutokset vaikuttavat tuotelaatuihin ja saantoihin. Jokaiselle opetusharjoitteelle on laadittu oppimistavoite, joka tulisi saavuttaa. Oppimistavoitteelle on etsitty ratkaisu eli tavoiteltu operointipiste sekä hyväksymisrajat. Hyväksymisrajojen tulee olla sopivat, jotta tehtävä ei ole liian helposti tai liian vaikeasti ratkaistavissa. Muuttujien arvojen ollessa hyväksymisrajojen sisällä saa harjoitteesta arvosanaksi 1 ja opetusharjoite katsotaan ratkaistuksi. Muussa tapauksessa arvosana on 0. Näiden lisäksi opetusharjoitteille etsitään aloituspiste, operointirajat sekä operointimuuttujan minimiaskel.

Laadituissa opetusharjoitteissa käsitellään syötön lämpötilaa ja sen merkitystä prosessissa, nousuputken ulostulolämpötilan vaikutusta saantorakenteeseen ja opetetaan konversion käsite. Näiden jälkeen opetetaan katalyytti-öljysuhteen käsite syötön ja katalyyttikierron kautta sekä katalyytti-öljysuhteen ja syötön lämpötilan yhteisvaikutus konversioon. Tämän jälkeen opetetaan syötön koostumuksen vaikutus tuotelaatuihin ja saantoihin. Lisäksi opetetaan regeneraattoriin syötettävän ilman merkitys, reaktoriin syötettävän strippaushöyryn vaikutus prosessiin sekä regeneraattorin ja reaktorin välisen paine-eron merkitys prosessissa. Viimeisessä opetusharjoitteessa opetetaan katalyytin sekaan lisättävän ZSM-5 lisäaineen vaikutus FCC-yksikön saantorakenteeseen. Laadituissa opetusharjoitteissa pidetään muut operointimuuttujat ja -parametrit vakioina ellei toisin mainita. Laadittujen opetusharjoitteiden jälkeen lopulliseen opetussimulaattoriin

rakennetaan kymmenes opetusharjoite, missä on kaikki työssä esitetyt operointimuuttujat ja -parametrit käytössä samanaikaisesti. Koostetaulukko opetusharjoitteista on esitetty liitteessä 1.

10.1 Syöttö

Ensimmäisen opetusharjoitteen oppimistavoitteena on opettaa kuuma- ja kylmäsyötön merkitykset prosessissa. Prosessiyksikössä syöttö on jaettu suunnitteluvaiheessa lämpötilojen perusteella kuuma- ja kylmäsyötöksi, jotka ennen nousuputkeen menoa yhdistetään yhteiseksi prosessivirraksi. Ennen syöttöjen yhdistämistä kuumasyöttöä lämmitetään lämmönvaihdinsarjalla ja kylmäsyöttöä toisella lämmönvaihdinsarjalla sekä uunilla. (Paappanen 2021) Yhdistetyn prosessivirran lämpötila on tärkeä prosessiyksikön operoinnin kannalta. FCC-yksikön syötön esilämmityksestä on kerrottu enemmän kappaleessa 8.3. Oppimistavoite saavutetaan opetusharjoitteilla 1.1 ja 1.2.

Harjoitteen 1.1 oppimistavoite on opettaa kylmäsyötön tarkoitus prosessissa ja kuinka sillä vaikutetaan syötön kokonaislämpötilaan. Oppimistavoite harjoitteessa 1.1 saavutetaan nostamalla kylmäsyötön lämpötilaa niin, että syötön kokonaislämpötila nousee samalla huomioiden polttokaasun kulutus uunilla.

Harjoitteen 1.2 oppimistavoite on opettaa syötön kokonaislämpötilan vaikutus prosessiin. Oppimistavoite harjoitteessa 1.2 saavutetaan laskemalla kokonaissyötön lämpötilaa niin, että katalyyttikierron määrä muuttuu. Samalla huomioidaan savukaasun määrä ja sitä kautta lämmöntalteenottokattilan höyryntuotanto. Lämmöntalteenottokattilassa BF-2401 hyödynnetään regeneraattorissa muodostunutta kuumaa savukaasua korkeapaineisen höyryn tuotannossa (Paappanen 2021). Tässä harjoitteessa nousuputken ulostulolämpötila pidetään vakiona.

Harjoite 1.1: Kylmäsyötön lämpötilan vaikutus kokonaissyötön lämpötilaan

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa FCC-yksikössä olevan kylmäsyötön tarkoitus. Kokonaissyötön lämpötilaan vaikutetaan merkittävimmin kylmäsyötön lämpötilalla, jota lämmitetään lämmönvaihdinsarjan jälkeisellä prosessiuunilla.

Oppimistavoite saavutetaan muuttamalla kylmäsyötön lämpötilaa niin, että kokonaisyötön lämpötila nousee 20 °C. Samalla opetusharjoitteessa kiinnitetään huomiota uunin polttokaasun kulutukseen. Harjoitteessa tulee pohtia kuinka paljon on uusi polttokaasun kulutus, kun kylmäsyötön lämpötilaa on muutettu. Kuvassa 20 on esitetty harjoitteen alkutilanne.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kylmäsyötön lämpötila	285,17 C	324,20 C	327,50 C	
3	2,000	Kuumasyötön lämpötila	293,91 C	293,80 C	294,00 C	1,000
4	3,000	Syötön lämpötila yhteensä	289,57 C	309,09 C	310,80 C	0,0000
5	4,000	Polttokaasun kulutus	353,7565 kg/h			

Kuva 20. Harjoitteen 1.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Kuvan 20 taulukko on tehty harjoitteen simulointitiedostoon ja sen avulla ohjataan varsinaista reaktorimallia. Taulukkoon on tuotu myös harjoitteeseen liittyvät tulokset ja sen avulla seurataan milloin kyseinen harjoite on suoritettu hyväksytysti. Hyväksymisrajat on esitetty min ja max sarakkeissa. Syötön kokonaislämpötilan ollessa hyväksymisrajojen sisällä on harjoite hyväksytty arvosanalla 1, muussa tapauksessa arvosana on 0. Samaa rakennetta käytetään muissakin opetusharjoitteissa.

Kuumasyötölle on tehty ohjausmuuttuja tehtävää varten, jotta on mahdollista kokeilla myös kuumasyötön lämpötilan muutoksen vaikutusta prosessiin. Kuumasyötön lämpötilalle on laitettu kapea hyväksymisraja. Tämän avulla arvoa ei tarvitse saada täysin samaan alkupisteeseen, jos kuumasyötön lämpötilaa on muutettu ennen harjoitteen ratkaisemista. Samaa toimintatapaa käytetään muissakin harjoitteissa, joissa harjoite ratkaistaan vain toisen syötön muutoksen avulla. Esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 21.

=IF(C4>=D4 AND C4<=E4;1;0)						
	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kylmäsyötön lämpötila	325,60 C	324,20 C	327,50 C	
3	2,000	Kuumasyötön lämpötila	293,91 C	293,80 C	294,00 C	1,000
4	3,000	Syötön lämpötila yhteensä	309,80 C	309,09 C	310,80 C	1,000
5	4,000	Polttokaasun kulutus	711,2412 kg/h			

Kuva 21. Esimerkki harjoitteen 1.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Kuvassa 21 on esitetty myös arvosanan laskentayhtälö. Samaa laskentatapaa käytetään muissakin harjoitteissa. Harjoitteen avulla ymmärretään miten kylmäsyötön lämpötilan muutoksella vaikutetaan syötön kokonaislämpötilaan sekä polttokaasun kulutukseen. Mitä enemmän kuumennetaan kylmäsyöttöä uunilla sitä enemmän kulutetaan polttokaasua. Opetusharjoitteelle on myös etsitty operointiaskeleita sekä operointirajat. Operointiaskeleeksi on ehdotettu 0,1 °C ja operointirajaksi 260–400 °C.

Harjoite 1.2: Syötön lämpötilan muutoksen vaikutus katalyyttikiertoon

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa kokonaissyötön lämpötilan vaikutus katalyyttikierron määrään sekä katalyyttikierron merkitys nousuputken ulostulolämpötilan säädössä. Samalla huomioidaan miten katalyyttikierron muutoksella vaikutetaan savukaasujen määrään, joka puolestaan vaikuttaa lämmöntalteenottokattilan BF-2401 höyryntuotantoon. Lämmöntalteenottokattilassa kuuma savukaasu höyrystää ja tulistaa kattilaan syötetyn kattilaveden.

Oppimistavoite saavutetaan laskemalla kokonaissyötön lämpötilaa kylmäsyötön avulla niin, että katalyyttikierron määrä muuttuu 70000 kg/h alkuperäisestä arvosta. Samalla selvitetään miten koksen määrä muuttuu, minkä seurauksena savukaasujen määrä sekä lämmöntalteenottokattilan BF-2401 höyryntuotanto muuttuu. Opetusharjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 22 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 23.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kylmäsyötön lämpötila	298,50 C	267,00 C	270,50 C	
3	2,000	Kuumasyötön lämpötila	293,91 C	293,80 C	294,00 C	1,000
4	3,000	Syötön lämpötila yhteensä	296,20 C			
5	4,000	Katalyyttikierto	2200062 kg/h	2276927 kg/h	2268674 kg/h	0,0000
6	5,000	Koksi	12227,26 kg/h			
7	6,000	Savukaasu	184734,3 kg/h			
8	7,000	BF-2401 höyryn tuotanto	43778,85 kg/h			

Kuva 22. Harjoitteessa 1.2 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kylmäsyötön lämpötila	268,50 C	267,00 C	270,50 C	
3	2,000	Kuumasyötön lämpötila	293,91 C	293,80 C	294,00 C	1,000
4	3,000	Syötön lämpötila yhteensä	281,36 C			
5	4,000	Katalyyttikierto	2273391 kg/h	2276927 kg/h	2268674 kg/h	1,000
6	5,000	Koksi	12579,87 kg/h			
7	6,000	Savukaasu	190063,3 kg/h			
8	7,000	BF-2401 höyryn tuotanto	44446,89 kg/h			
9						

Kuva 23. Esimerkki harjoitteen 1.2 ratkaisusta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana ymmärretään miten syötön lämpötilan laskiessa katalyyttikierron määrä nousee, sillä sen avulla nostetaan nousuputken ulostulolämpötila halutulle tasolle lämpötasapainoon perustuen. Vastavuoroisesti nostaessa syötön lämpötilaa laskee katalyyttikierron määrä. Syötön lämpötila nousuputken sisäänmenossa vaikuttaa tarvittavaan energiamäärään, joka siirtyy katalyyttistä syöttöön tavoitellun reaktiolämpötilan saavuttamiseksi. Samalla harjoitteessa tulee huomioida kuinka höyryn tuotanto kasvaa jätelämpökattilalla, sillä sinne syötetään enemmän savukaasuja. Savukaasuja muodostuu regeneraattorissa enemmän katalyyttikierron määrän kasvamisen takia. Suuremmalla katalyyttikierron määrällä muodostuu enemmän koksia, joka poltetaan regeneraattorissa. Suuremmalla savukaasumäärällä on mahdollista höyrystää enemmän kattilavettä, jolloin höyryntuotanto kasvaa.

Höyryn tuotantoon liittyen ei ole asetettu hyväksymisrajoja, mutta harjoitteessa esitetään kysymyksenä kuinka paljon enemmän saadaan tuotettua höyryä syötön lämpötilan muutoksen seurauksena ja mikä siihen todellisuudessa vaikuttaa. Opetusharjoitetta laatiessa havaittiin, että malli ennustaa samoilla kylmäsyötön arvoilla eri höyryn määriä. Vaihteluväli ei ole suuri, joten tämä voi liittyä höyryn lämpötilan säätömoduuliin ja sen iterointiin sekä mallin toleransseihin. Oppimistavoite saavutetaan silti, vaikka höyryn määrässä on vaihtelua. Tämä on kuitenkin hyvä huomioida opetussimulaattorin rakennusvaiheessa. Opetusharjoitteen kylmäsyötön lämpötilan operointirajaksi on ehdotettu 260–310 °C ja operointiaskeleeksi 0,1 °C. Operointirajan maksimia on alennettu höyryn lämpötilan säätömoduulin iteroinnin takia.

10.2 Nousuputken ulostulolämpötilan vaikutus

Toisen opetusharjoitteen oppimistavoite on opettaa nousuputken ulostulolämpötilan vaikutus prosessiin ja saantorakenteeseen sekä konversion käsite. Oppimistavoitteet saavutetaan opetusharjoitteilla 2.1 ja 2.2. Opetusharjoitteissa 2.1 ja 2.2 oletetaan, että erotustehokkuus ja leikkauspisteet simulointimallin tislauskolonneilla pysyy vakiona. Harjoitetta tehdessä on hyvä huomioida FCC-yksikön katalyytin seassa oleva ZSM-5 lisäaine, joka vaikuttaa FCC-yksikön saantorakenteeseen. ZSM-5 lisäaineen vaikutus prosessiin opetetaan harjoitteessa 10.9.

Harjoitteen 2.1 oppimistavoite on opettaa ensisijaisesti miten nousuputken ulostulolämpötila vaikuttaa prosessiin ja sen saantorakenteeseen. Toissijainen oppimistavoite on opettaa konversion käsite. Nousuputken ulostulolämpötilalla vaikutetaan prosessin saantorakenteeseen ja sitä kautta konversioon. Nousuputken ulostulolämpötilaa nostettaessa pidemmät hiilivedyt krakkautuvat lyhyemmiksi ja kevyemmiksi hiilivetyketjuiksi, jolloin myös FCC-yksikön konversio kasvaa. FCC-yksikön konversio määritellään tuotejakeiden perusteella, joiden kiehumispiste on alle 221 °C. (Sadehbeigi 2020a) Nousuputken ulostulolämpötilan vaikutuksesta on kerrottu tarkemmin kappaleessa 8.4. Konversion käsitteestä on kerrottu tarkemmin kappaleessa 5. FCC-yksikössä tapahtuvista pääreaktioista on kerrottu tarkemmin kappaleessa 4. Oppimistavoite harjoitteessa 2.1 saavutetaan nostamalla nousuputken ulostulolämpötilaa niin, että konversio muuttuu sekä erikoiskuvaajalla.

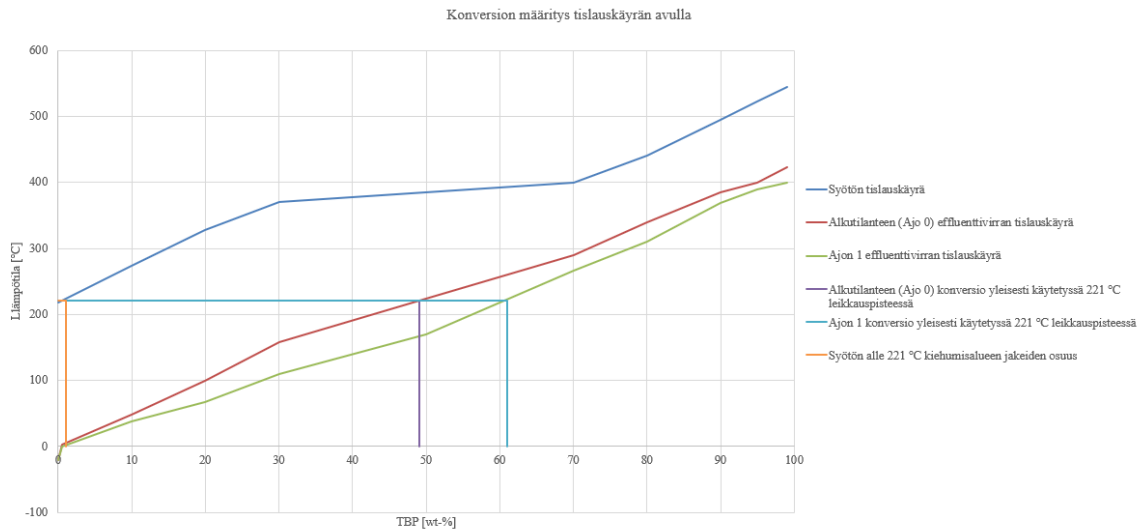
Harjoitteessa 2.2 oppimistavoite on opettaa toissijaisten krakkausreaktioiden merkitys FCC-prosessissa. FCC-prosessissa bensiinijakeella on tietty maksimisaanto. Nostamalla nousuputken ulostulolämpötilaa tämän yli alkavat toissijaiset krakkausreaktiot, jolloin bensiinijakeen saanto alkaa vähentyä. (Murzin 2014; Speight 2014) Toissijaisista krakkausreaktioista on kerrottu tarkemmin kappaleessa 8.4. Oppimistavoite harjoitteessa 2.2 saavutetaan nostamalla nousuputken ulostulolämpötilaa niin, että löydetään bensiinijakeen maksimisaanto.

Harjoite 2.1: Nousuputken ulostulolämpötilan vaikutus saantorakenteeseen ja konversion käsite

Harjoitteen ensisijainen oppimistavoite on opettaa miten nousuputken ulostulolämpötilalla vaikutetaan FCC-yksikön saantorakenteeseen. Harjoitteen toissijainen oppimistavoite on opettaa konversion käsite ja miten konversio määritellään reaktorin effluenttivirran tislaukkyäyrän ja konversiokäsitteeseen liittyvän yleisesti käytetyn 221 °C leikkauspisteen perusteella. Kuten kappaleessa 8.4 on kerrottu nostettaessa nousuputken ulostulolämpötilaa tuotetaan enemmän arvokkaampia kevyempiä jakeita.

Ensisijainen oppimistavoite saavutetaan nostamalla nousuputken ulostulolämpötilaa niin, että konversio muuttuu 10 wt-% alkuperäisestä arvosta. Samalla huomioidaan miten bensiinijae sekä sitä kevyemmät jakeet käyttäytyvät nousuputken ulostulolämpötilan muutoksen vaikutuksesta. Harjoitteen alkutilanteessa nousuputken ulostulolämpötila on asetettu mahdollisimman alas, jotta lämpötilaa operoitaisiin useamman operointipisteen kautta.

Toissijainen oppimistavoite saavutetaan lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetulla kuvaajalla, missä on esitetty syötön ja reaktorin effluenttivirran alkutilanteen tislaukkyäyrät, konversiokäsitteeseen liittyvä yleisesti käytetty 221 °C leikkauspiste sekä reaktorin effluenttivirran tislaukkyäyrä opetussimulaattorin käyttäjän syöttämissä eri operointipisteissä. Esimerkki kuvaajasta on esitetty kuvassa 24. Tyypillisesti FCC-yksikön syötön kiehumisalue on välillä 330–550 °C (Sadeghbeigi 2020a). Tätä kiehumisaluetta on sovellettu kuvan 24 datan määrittämisessä.



Kuva 24. Esimerkki opetussimulaattoriin muodostuvasta kuvaajasta konversion määrittämisen opettamiseksi.

Kuvassa 24 syötön ja reaktorin effluenttivirtojen tislauksikäyrien kiehumispisteet on esitetty todellisen kiehumispisteen (TBP) mukaan massaprosentteina. Esimerkiksi alkutilanteessa effluentin tislauksikäyrän perusteella 10 wt-% effluenttivirrasta kiehuu noin 50 °C lämpötilassa. Näiden lisäksi kuvassa on esitetty konversiokäsitteen yleisesti käytetty 221 °C leikkauspiste. Konversio määritellään syötön ja tuotteiden todellisten kiehumispisteiden (TBP) massaosuuksien erotuksen perusteella lämpötilassa 221 °C. Syötön sisältäessä 1 wt-% alle 221 °C kiehumispisteen jakeita kuvan 24 alkutilanteen (ajo 0) konversio on tällä periaatteella $48 - 1 = 47$ wt-% ja ajon 1 uusi konversio $61 - 1 = 60$ wt-%. Opetussimulaattoriin muodostuvaa kuvaa tulkittaessa käyttäjän tulee huomioida, että tulokset pätevät harjoitteen olosuhteilla. Eri olosuhteissa tulokset ovat mahdollisesti toisenlaisia, esimerkiksi syötön laatu vaikuttaa syötön ja reaktorin effluenttivirran tislauksikäyriin. Tästä esitetään maininta kuvan alla ja samaa rakennetta käytetään muissakin opetussimulaattoriin rakennettavissa kuvaajissa. Kuvassa 25 on esitetty harjoitteen alkutilanne ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 26.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	475,00 C	529,90 C	535,00 C	
3	2,000	Konversio	65,4171336 wt %	75,0000000 wt %	75,76000 kg/h	0,0000
4	3,000	BE	106683,4 kg/h			
5	4,000	C3C4	39498,72 kg/h			
6	5,000	Kevytkaasu	5191,313 kg/h			

Kuva 25. Harjoitteen 2.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	531,30 C	529,90 C	535,00 C	
3	2,000	Konversio	75,2120540 wt %	75,0000000 wt %	75,76000 kg/h	1,000
4	3,000	BE	117679,8 kg/h			
5	4,000	C3C4	51731,26 kg/h			
6	5,000	Kevytkaasu	7036,224 kg/h			

Kuva 26. Esimerkki harjoitteen 2.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Tuotekäkeiden massavirroille ei ole etsitty hyväksymisrajoja, mutta harjoitteessa esitetään kysymyksenä mitä tuotekäkeiden saannoille tapahtuu nousuputken ulostulolämpötilan muuttuessa ja miten tämä on yhteydessä konversioon. Konversio kasvaa mitä enemmän alle 221 °C kiehumispisteen jakeita tuotetaan. Nousuputken ulostulolämpötilaa nostaessa tuotetaan enemmän kevyitä jakeita krakkausreaktioiden tehostuessa.

Nousuputken ulostulolämpötilan operointirajoiksi on ehdotettu väliä 450–570 °C. Tyypillisesti nousuputken ulostulolämpötilaa operoidaan välillä 496–565 °C. Opetussimulaattorilla mahdollistetaan laajempi säätöväli lämpötilalle, jotta lämpötilan muutoksen vaikutuksia pystytään tutkimaan eri ääripäissä. Operointiaskeleeksi on ehdotettu 0,1 °C.

Harjoite 2.2: Bensiinijakeen maksimisaanto

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa miten bensiinijakeen saanto muuttuu nousuputken ulostulolämpötilan vaikutuksesta. Kuten kappaleessa 8.4 on todettu, tiettyyn nousuputken ulostulolämpötilaan asti on mahdollista maksimoida bensiinijakeen saantoa. Tämän pisteen

ylittyessä alkavat toissijaiset krakkausreaktiot, jolloin kevytkaasun ja nestekaasun sekä kaksin saannot kasvavat ja vastavuoroisesti bensiinijakeen saanto lähtee laskuun.

Oppimistavoite saavutetaan nostamalla nousuputken ulostulolämpötilaa alkuperäisestä arvosta niin, että löydetään bensiinijakeen maksimisaanto 1 kg/h tarkkuudella. Samalla selvitetään millä konversion arvolla bensiinijakeen maksimisaanto saavutetaan.

Lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetaan myös kuvaaja, jossa näytetään nousuputken ulostulolämpötilan vaikutus bensiini-, nestekaasu- ja kevytkaasujakeiden saantoihin. Kuvaajan avulla on mahdollista esittää miten bensiinijakeen saannolla on tietty huippu, jonka jälkeen saanto lähtee laskuun toissijaisten krakkausreaktioiden takia. Harjoitteen alkutilanteessa nousuputken ulostulolämpötila on asetettu mahdollisimman alas, jotta lämpötilaa operoitaisiin useamman operointipisteen kautta. Useammasta operointipisteestä muodostuvasta kuvaajasta tulee selkeämpi, jolloin tapahtuvan ilmiön ymmärtäminen on helpompaa. Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 27 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 28.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	490,00 C	548,50 C	548,90 C	
3	2,000	BE	110802,0 kg/h	118306,3 kg/h	118306,1 kg/h	0,0000
4	3,000	Konversio	68,3333727 wt %			
5	4,000	C3C4	42412,78 kg/h			
6	5,000	Kevytkaasu	5502,660 kg/h			
7	6,000	Koksi	10533,76 kg/h			

Kuva 27. Harjoitteen 2.2 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	548,60 C	548,50 C	548,90 C	
3	2,000	BE	118306,3 kg/h	118306,3 kg/h	118306,1 kg/h	1,000
4	3,000	Konversio	77,7053394 wt %			
5	4,000	C3C4	56320,13 kg/h			
6	5,000	Kevytkaasu	8409,172 kg/h			
7	6,000	Koksi	12939,02 kg/h			

Kuva 28. Esimerkki harjoitteen 2.2 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Konversiolle sekä muille tuotekäytöiden massavirroille ei ole etsitty hyväksymisrajoja. Harjoitteessa esitetään kysymyksenä mikä on konversio, kun saavutetaan bensiinijakeen maksimikohta. Tämän lisäksi harjoitteessa kysytään mitkä ovat nestekaasun ja kevytkaasun saannot ja miten toissijaiset krakkausreaktiot vaikuttavat niihin. Nousuputken

ulostulolämpötilan operointi-ikkunaksi ja operointiaskeleeksi on ehdotettu samat arvot kuin harjoitteessa 2.1.

10.3 Katalyytti–öljysuhde

Kolmannen opetusharjoitteen oppimistavoite on opettaa katalyytti–öljysuhteen määritelmä sekä miten katalyytti–öljysuhteen muutos vaikuttaa prosessissa. Katalyytti–öljysuhteella tarkoitetaan katalyytin ja syötön suhdetta nousuputken sisäänmenossa. (Sadeghbeigi 2020a) Muuttamalla suhdetta joko katalyytin määrän tai syötön määrän muutoksella vaikutetaan prosessin saantorakenteeseen sekä konversioon. Katalyytti–öljysuhteesta on kerrottu tarkemmin kappaleessa 8.2. Oppimistavoite saavutetaan harjoitteilla 3.1 ja 3.2.

Harjoitteen 3.1 oppimistavoite on opettaa syöttötason vaikutus katalyytti–öljysuhteeseen. Oppimistavoite harjoitteessa 3.1 saavutetaan muuttamalla syöttötasoa niin, että saavutetaan haluttu konversio sekä katalyytti–öljysuhde. Samalla esitetään katalyytti–öljysuhteen kaava sekä erikoiskuvaaja.

Harjoitteen 3.2 oppimistavoite on opettaa katalyyttikierron määrän vaikutus katalyytti–öljysuhteeseen. Oppimistavoite harjoitteessa 3.2 saavutetaan muuttamalla katalyyttikierron määrää, jotta tavoiteltu konversio saavutetaan. Kummassakin harjoitteessa tavoitellaan samaa konversiota, jotta ymmärretään syöttötason muutoksen ja katalyyttikierron määrän muutoksen ero. Molemmissa harjoitteissa syötön lämpötila nousuputkeen pidetään vakiona.

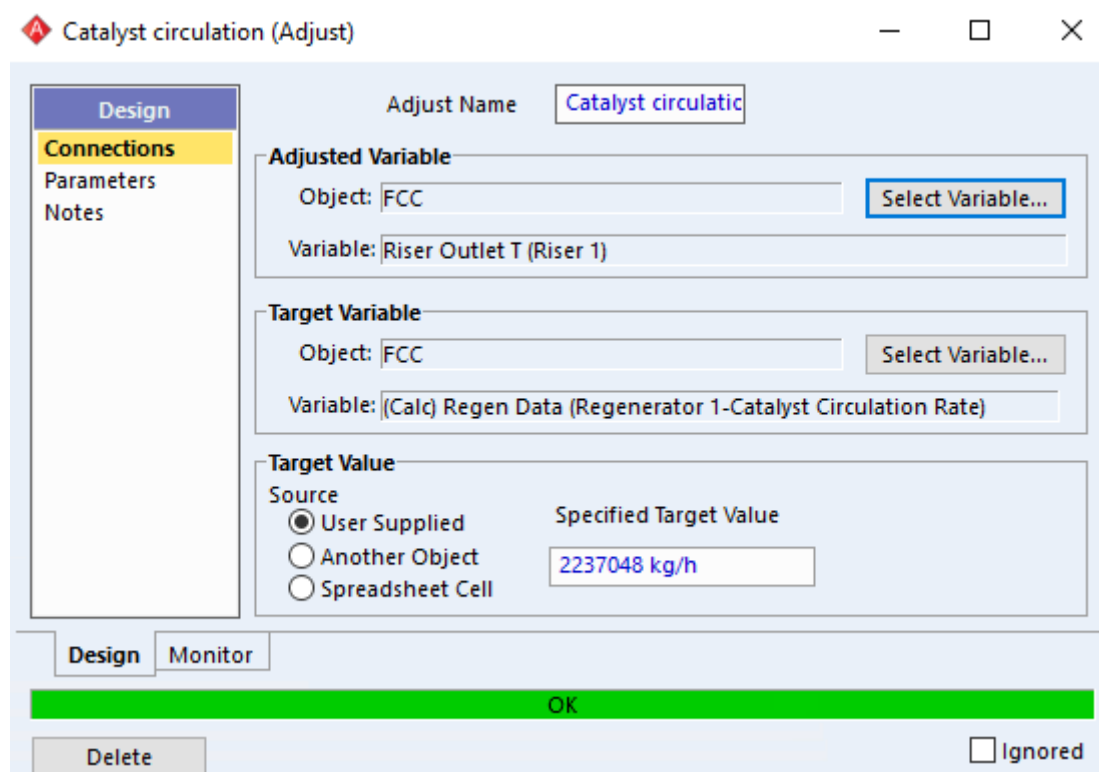
Harjoite 3.1: Syöttötason muutoksen vaikutus konversioon

Harjoitteen ensisijainen oppimistavoite on opettaa katalyytti–öljysuhteen määritelmä. Harjoitteen toissijainen oppimistavoite on opettaa syöttötason, katalyytti–öljysuhteen sekä nousuputken ulostulolämpötilan yhteisvuorovaikutusta prosessiin.

Ensisijainen oppimistavoite saavutetaan esittämällä harjoitteessa katalyytti–öljysuhteen kaava avattuna (yhtälö 10 kappaleessa 8.2) sekä kuvaaja, jossa on esitetty katalyytti–öljysuhteen vaikutus nousuputken ulostulolämpötilaan sekä konversioon. Toissijainen oppimistavoite saavutetaan muuttamalla yhteissyötön määrää niin, että saavutetaan 80 wt-% konversio sekä 9,4 wt/wt katalyytti–öljysuhde. Kahdella kohdemuuttujalla varmistetaan, että

harjoitteessa muutetaan syöttötasoa eikä nousuputken ulostulolämpötilaa tehtävän ratkaisemiseksi.

Tässä harjoitteessa katalyyttikierron määrä pidetään vakiona. Katalyyttikierron määrän ollessa vakio, syöttötasoa pienentämällä katalyytti–öljysuhde kasvaa. Tämän seurauksena nousuputken ulostulolämpötila sekä konversio kasvavat, sillä katalyyttiä on enemmän suhteessa syöttöön. Todellisessa prosessissa katalyyttikierto on välillinen muuttuja, joka muuttuu lämpötasapainon mukaan eikä sen määrää ole mahdollista pitää vakiona. Katalyyttikierron määrän pitämiseksi vakiona on simulointimalliin lisätty Petro-SIMin Adjuster-toiminto, joka on linkitetty FCC-malliin. Adjuster toimii säätömoduulina, mihin asetetaan säädettävä muuttuja sekä säädettävää muuttujaa ohjaava kohdemuuttuja. Adjusterissa säädettäväksi muuttujaksi on valittu nousuputken ulostulolämpötila ja kohdemuuttujaksi katalyyttikierto. Kohdemuuttujan tavoitearvoksi on syötetty alkutilanteen katalyyttikierron määrä (2237048 kg/h). Kuvassa 29 on esitetty opetusharjoitteessa käytetty Adjuster-toiminto.



Kuva 29. Opetusharjoitteessa 3.1 käytetty Adjuster (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Tässä harjoitteessa muutetaan kokonaissyötön määrää, jolloin yksittäisten kuuma- ja kylmäsyöttövirtojen määrät muuttuvat niin, että niiden suhde toisiinsa pysyy samana kuin harjoitteen alkutilanteessa. Harjoitteen aikana tulee huomioida myös nousuputken ulostulolämpötilan muutos katalyytti–öljysuhteen muuttuessa. Opetusharjoituksen alkutilanne on esitetty kuvassa 30 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 31. Yhtälö kylmäsyötön massavirran laskemisesta ohjausmuuttujan avulla on esitetty kuvassa 30. Soluissa B11 ja B12 on laskettu syöttöjen massavirtojen suhteet alkutilanteen massavirroilla.

=C4/(1+B12)							
	A	B	C	D	E	F	
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana	
2	1,000	Kylmäsyötön massavirtaus	129329,7 kg/h	117888,9 kg/h	118883,9 kg/h		
3	2,000	Kuumasyötön massavirtaus	130670,2 kg/h	119110,8 kg/h	120116,1 kg/h		
4	3,000	Syötön massavirtaus (Ohjausmuuttuja)	260000,0 kg/h	237000,0 kg/h	239003,0 kg/h		
5	4,000	Nousuputken ulostulolämpötila	536,89 C				
6	5,000	katalyytti-öljysuhde	8,6040316 wt/wt	9,4390300 wt/wt	9,3599000 wt/wt	0,0000	
7	6,000	Konversio	76,0093436 wt %	80,3847000 wt %	80,0288000 wt %	0,0000	
8							
9							
10		Syötön massavirtojen suhde:					
11	KY/KU	0,9897					
12	KU/KY	1,010					

Kuva 30. Harjoitteen 3.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

=IF(C7<=D7 AND C7>=E7;1;0)							
	A	B	C	D	E	F	
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana	
2	1,000	Kylmäsyötön massavirtaus	118168,1 kg/h	117888,9 kg/h	118883,9 kg/h		
3	2,000	Kuumasyötön massavirtaus	119392,9 kg/h	119110,8 kg/h	120116,1 kg/h		
4	3,000	Syötön massavirtaus (Ohjausmuuttuja)	237561,0 kg/h	237000,0 kg/h	239003,0 kg/h		
5	4,000	Nousuputken ulostulolämpötila	560,03 C				
6	5,000	katalyytti-öljysuhde	9,4167318 wt/wt	9,4390300 wt/wt	9,3599000 wt/wt	1,000	
7	6,000	Konversio	80,2853533 wt %	80,3847000 wt %	80,0288000 wt %	1,000	
8							

Kuva 31. Esimerkki harjoitteen 3.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Nousuputken ulostulolämpötilalle ei ole arvosanaa. Harjoitteessa esitetään kuitenkin kysymyksenä mitä nousuputken ulostulolämpötilalle tapahtuu syöttötasoa muutettaessa, kun katalyyttikierto pidetään vakiona. Nousuputken ulostulolämpötila kasvaa mitä enemmän pienennetään syöttötasoa, sillä vähemmän lämpöenergiaa siirtyy katalyyttistä syöttöön ja enemmän energiaa jää katalyyttiin. Todellisessa prosessissa syöttötason muutoksen seurauksena myös katalyyttikierron määrä muuttuu, koska nousuputken ulostulolämpötila pidetään vakiona. Suuremmalla syöttömäärällä tarvitaan suurempi katalyyttikierron määrä siirtämään tarvittava energia syöttöön, jotta saavutetaan nousuputkessa tavoiteltu

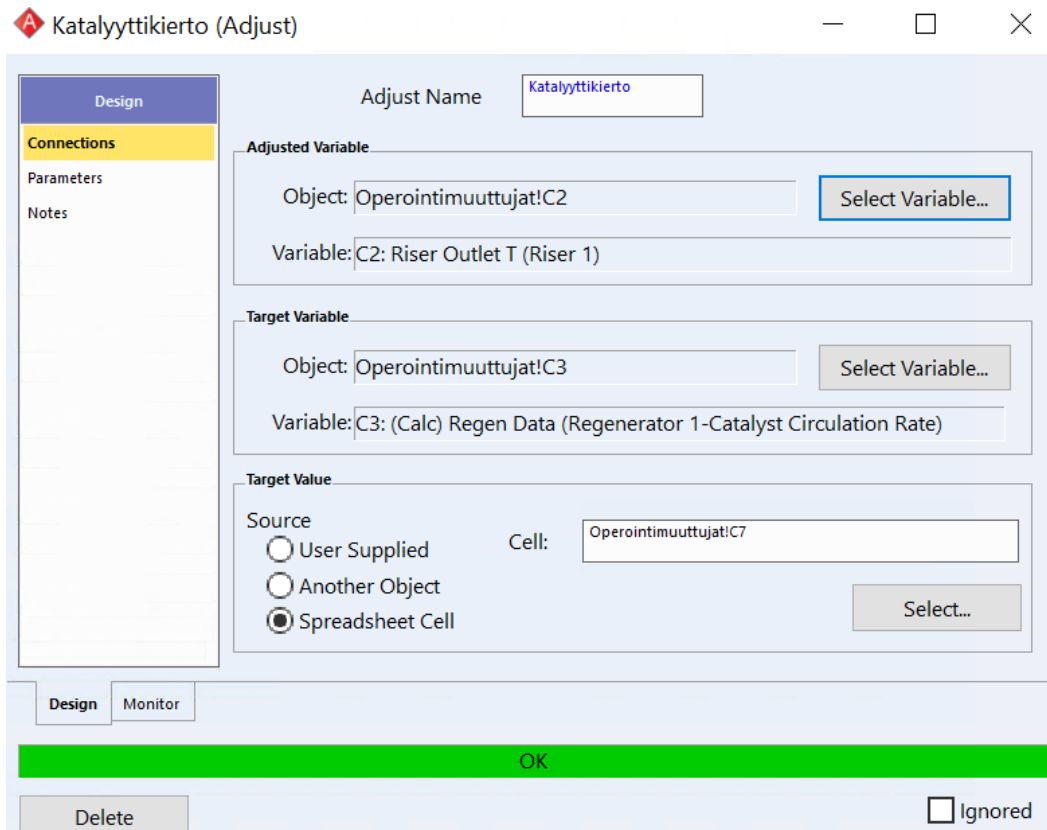
reaktiolämpötila. Samalla prosessin konversio kasvaa katalyyttisen krakkauksen tehostuessa, jolloin tuotetaan enemmän kevyitä tuotejakeita. Opetusharjoittelelle on etsitty myös operointiaskelet sekä operointirajat. Operointiaskeleeksi on ehdotettu 1 kg/h. Operointirajaksi syötön massavirtauksen ohjausmuuttujalle on ehdotettu 200000–280000 kg/h.

Harjoite 3.2: Katalyyttikierron muutoksen vaikutus konversioon

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa katalyyttikierron sekä nousuputken ulostulolämpötilan ja konversion yhteisvuorovaikutusta muuttamalla katalyyttikierron määrää.

Oppimistavoite saavutetaan muuttamalla katalyyttikiertoa niin, että saavutetaan 80 wt-% konversio. Edellisessä harjoitteessa tavoitteena oli nostaa katalyytti–öljysuhde arvoon 9,4 wt/wt. Tässä harjoitteessa tulee selvittää mikä on uusi katalyytti–öljysuhde, kun 80 wt-% konversio saavutetaan katalyyttikiertoa muuttamalla. Samalla huomioidaan nousuputken ulostulolämpötilan muutos. Katalyyttikierron määrää muutettaessa annetaan samalla nousuputken ulostulolämpötilan muuttua. Syöttötaso on sama kuin harjoitteen 3.1 lähtötilanteessa (260000 kg/h).

Tähän harjoitteeseen on luotu ohjausmuuttuja katalyyttikierrolle, joka muuttaa Adjusterin välityksellä katalyyttikierron määrää. Adjusterissa säädettäväksi muuttujaksi on valittu nousuputken ulostulolämpötila ja kohdemuuttujaksi katalyyttikierto. Kohdemuuttujan tavoitearvoksi on asetettu taulukon solu (C7), mihin asetetaan haluttu katalyyttikierron arvo. Adjuster-toiminto on esitetty kuvassa 32.



Kuva 32. Adjuster-toiminto opetusharjoitteessa 3.2 (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Katalyyttikierron määrän muuttuessa muuttuu vastavuoroisesti nousuputken ulostulolämpötila. Näin pystytään esittämään miten katalyyttikierron muutos vaikuttaa nousuputken ulostulolämpötilaan sekä katalyytti–öljysuhteeseen. Harjoitteen 3.2 alkutilanne on esitetty kuvassa 33 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 34.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	536,90 C			
3	2,000	Katalyyttikierto	2237339 kg/h	2474716 kg/h	2476166 kg/h	
4	3,000	Katalyytti-öljysuhde	8,6051501 wt/wt			
5	4,000	Konversio	76,0140335 wt %	80,0000000 wt %	80,0200000 wt %	0,0000
6						
7		Katalyyttikierron ohjausmuuttuja	2237339 kg/h			

Kuva 33. Harjoitteen 3.2 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	565,61 C			
3	2,000	Katalyyttikierto	2475683 kg/h	2474716 kg/h	2476166 kg/h	
4	3,000	Katalyytti-öljysuhde	9,5218575 wt/wt			
5	4,000	Konversio	80,0133370 wt %	80,0000000 wt %	80,0200000 wt %	1,000
6						
7		Katalyyttikierron ohjausmuuttuja	2475683 kg/h			

Kuva 34. Esimerkki harjoitteen 3.2 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana opitaan miten katalyyttikierron määrää nostamalla kasvatetaan konversiota, sillä kontaktaika katalyytin ja syötön välillä kasvaa. Kuten kuvasta 34 nähdään myös nousuputken ulostulolämpötila nousee kuuman katalyytin takia, joka vaikuttaa myös konversion kasvuun. Syöttötason pysyessä vakiona sekä nostamalla katalyyttikierron määrää siirtyy nousuputkeen enemmän energiaa mitä tarvitaan syötön kuumentamiseksi reaktiolämpötilaan, jonka seurauksena nousuputken ulostulolämpötila nousee.

Harjoitteelle on etsitty myös operointirajat ja operointiaskel. Operointiaskeleeksi on ehdotettu 2 kg/h. Operointirajaksi on ehdotettu 1700000–2530000 kg/h. Operointirajoja laadittaessa on huomioitu nousuputken ulostulolämpötilan muutos katalyyttikierron määrän muuttuessa. Operointirajan maksimiarvolla nousuputken ulostulolämpötila on noin 570 °C, mikä on myös operointirajana nousuputken ulostulolämpötilan ohjausmuuttujalle.

10.4 Nousuputken sisäänmenolämpötilan vaikutus katalyytti-öljysuhteeseen

Neljännän opetusharjoitteen oppimistavoitteena on opettaa miten katalyytti-öljysuhde, syötön lämpötila nousuputken sisäänmenossa sekä nousuputken ulostulolämpötila ovat yhteydessä FCC-yksikön saantorakenteeseen. Ennen tätä harjoitetta on opittu katalyytti-öljysuhteen ja konversion käsitteet ja syötön esilämmityksen tarkoitus.

Kuten kappaleessa 8.3 on todettu, syötön lämpötilaa vähentämällä on mahdollista maksimoida katalyytti-öljysuhdetta, jonka seurauksena on mahdollista minimoida lämpökrakkausreaktioita ja tehostaa katalyyttistä krakkausta. Katalyytti-öljysuhteen noston seurauksena pystytään maksimoimaan arvokkaampaa C₃-jaetta samalla minimoiden vähemmän arvokasta kevytkaasua. Harjoitteessa on hyvä huomioida, että katalyytin seassa oleva ZSM-5 lisäaine vaikuttaa FCC-yksikön saantorakenteeseen.

Oppimistavoite saavutetaan harjoitteella 4.1 maksimoimalla C₃-jakeen tuotantoa niin, että kevytkaasun saanto huomioidaan. Todellisessa prosessissa liian suuri keveiden jakeiden määrä aiheuttaa ongelmia jatkoyksikössä. Tyypillisesti FCC-yksikössä maksimoidaan C₃-jaetta ja sen propeenisaantoa. Samalla opetusharjoitteessa huomioidaan konversion muutos.

Harjoite 4.1: C₃-jakeen maksimointi

Harjoitteen 4.1 oppimistavoite on opettaa miten syötön lämpötilaa laskemalla on mahdollista nostaa katalyytti–öljysuhdetta, minkä seurauksena katalyyttinen krakkaus tehostuu ja lämpökrakkausreaktiot vähenevät. Tämän avulla C₃-jakeen saantoa saadaan nostettua ja vastavuoroisesti kevytkaasun saantoa laskettua. Kuten harjoitteessa 10.2 on opittu, C₃-jakeen saantoa on mahdollista kasvattaa myös pelkällä nousuputken ulostulolämpötilan nostolla, mutta silloin myös kevytkaasun määrä kasvaa.

Oppimistavoite saavutetaan nostamalla nousuputken ulostulolämpötilaa niin, että saavutetaan 80 wt-% konversio. Tämän jälkeen säädetään kylmäsyötön lämpötilalla kokonaissyötön lämpötilaa niin, että tuotetaan 23150 kg/h C₃-jaetta ja 10600 kg/h kevytkaasua.

Harjoitteessa tulee samalla huomioida mitä katalyytti–öljysuhteelle tapahtuu syötön lämpötilaa muuttamalla. Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 35 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta kuvassa 36.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kylmäsyötön lämpötila	285,17 C			
3	2,000	Kuumasyötön lämpötila	293,91 C	293,80 C	294,00 C	1,000
4	3,000	Syötön lämpötila yhteensä	289,57 C			
5	4,000	Nousuputken ulostulolämpötila	536,90 C			
6	5,000	Konversio	76,0365702 wt %	80,0800000 wt %	80,4000000 wt %	0,0000
7	6,000	C3	20143,80 kg/h	23140,00 kg/h	23180,00 kg/h	0,0000
8	7,000	Kevytkaasu	7411,579 kg/h	10598,00 kg/h	10640,00 kg/h	0,0000
9	8,000	C/O-suhde	8,6060657 wt/wt			

Kuva 35. Harjoitteen 4.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kylmäsyötön lämpötila	265,00 C			
3	2,000	Kuumasyötön lämpötila	293,91 C	293,80 C	294,00 C	1,000
4	3,000	Syötön lämpötila yhteensä	279,64 C			
5	4,000	Nousuputken ulostulolämpötila	566,20 C			
6	5,000	Konversio	80,3797300 wt %	80,0800000 wt %	80,4000000 wt %	1,000
7	6,000	C3	23167,17 kg/h	23140,00 kg/h	23180,00 kg/h	1,000
8	7,000	Kevytkaasu	10635,77 kg/h	10598,00 kg/h	10640,00 kg/h	1,000
9	8,000	C/O-suhde	9,7280436 wt/wt			

Kuva 36. Esimerkki harjoitteen 4.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Kylmäsyötön lämpötilalle tai nousuputken ulostulolämpötilalle ei ole asetettu hyväksymisrajoja. Tässä harjoitteessa ei ole tarkasti määritelty miten muuttujia muutetaan vaan harjoite on hyväksytty kunhan kohdemuuttujat ovat hyväksymisrajojen sisällä. Harjoitteen avulla opitaan miten on mahdollista säästää energiaa syötön esilämmityksessä sekä samalla nostaa katalyytti–öljysuhdetta, jonka seurauksena saavutetaan korkeampi konversio. Syötön lämpötilaa laskemalla kasvatetaan katalyyttikierron määrää, sillä tarvitaan enemmän katalyyttiä siirtämään tarvittava energia syöttöön reaktiolämpötilan saavuttamiseksi. Samalla tulisi ymmärtää miten korkealla konversiolla operoitaessa syötön lämpötilaa voi käyttää operointiparametrina C₃-jakeen maksimoinnissa samalla pienentäen kevytkaasun saantoa.

10.5 Syötön koostumus

Viidennessä opetusharjoitteessa oppimistavoitteena on opettaa syötön eri laadulliset ominaisuudet ja näiden ominaisuuksien vaikutus tuotesaantoihin ja tuoteominaisuuksiin. Ennen tätä opetusharjoitetta on opittu konversion käsite. Oppimistavoite saavutetaan opetusharjoitteilla 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 ja 5.6.

Harjoitteen 5.1 oppimistavoite on opettaa syötön tiheyden vaikutus syötön koostumukseen ja tuotesaantoihin. Syötön tiheys on yhteydessä ominaispainoon sekä API-tiheyteen. Kuten kappaleessa 3.1.1 on todettu, ominaispaino on kääntäen verrannollinen API-tiheyden kanssa, joten API-tiheyden kasvaessa ominaispaino laskee. Korkeammalla API-tiheydellä syöttö on tyypillisesti kevyempää sekä helpommin krakattavissa. Oppimistavoite harjoitteessa 5.1 saavutetaan muuttamalla syötön API-tiheyttä ja ominaispainoa syötön tiheyttä muuttamalla

niin, että yksikön konversio saavuttaa annetun tavoitteen. Samalla huomioidaan syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuus sekä keveiden jakeiden saannot. Harjoitteen tarkoituksena on opettaa yleisesti miten syötössä olevat aromaatti- ja nafteeniyhdisteet vaikuttavat FCC-yksikön saantorakenteeseen.

Harjoitteen 5.2 oppimistavoite on opettaa miten syötön tislaukkyrällä vaikutetaan syötön karakterisointiin sekä tuotejakaumaan. Kuten harjoitteessa 5.1 opitaan, syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuudet vaikuttavat syötön krakkautuvuuteen. Tiheyden sekä tislaukkyrän muutokset korreloivat syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuuksien muutosten kanssa. Näiden lisäksi tislaukkyrällä saadaan tietoa mitä eri kiehumispisteen jakeita syöttö sisältää, jonka perusteella saadaan tietoa mahdollisesta saantorakenteesta. Harjoitteen 5.2 oppimistavoite saavutetaan nostamalla tasaisesti kuuma- ja kylmäsyötön tislaukkyrien kiehumispisteiden lämpötiloja niin, että bensiinijakeen määrä nousee tavoiteltuun arvoon. Verrattuna harjoitteeseen 5.1, tässä harjoitteessa keskitytään tarkemmin aromaatti- ja nafteenipitoisuuksien karakterisointiin sekä esitetään miten ne voidaan määrittää rengasytimien kautta.

Harjoitteen 5.3 oppimistavoite on opettaa edelleen tislaukkyrän vaikutusta tuotesaantoihin ja prosessiin. Tässä harjoitteessa syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuudet pidetään vakioina, sillä todellisessa prosessissa syötön ollessa raskaampaa on sen seassa tyypillisesti enemmän aromaattisia yhdisteitä. Harjoitteen 5.3 oppimistavoite saavutetaan nostamalla tasaisesti kuuma- ja kylmäsyötön tislaukkyrien kiehumispisteiden lämpötiloja niin, että bensiinijakeen määrä laskee tavoiteltuun arvoon. Harjoitteen tarkoituksena on esittää miten tislaukkyrää muuttamalla näissä olosuhteissa ilmiö on päinvastainen harjoitteeseen 5.2 verrattuna.

Harjoitteen 5.4 oppimistavoite on opettaa kokonaistypen ja emäksisen typen merkitys prosessin toiminnan kannalta. FCC-yksikön syötön tyypipitoisuus ilmoitetaan kokonaistyyppipitoisuutena sekä emäksisen typen pitoisuutena, joka on osa kokonaistyyppipitoisuutta. Emäksinen tyyppi neutraloi katalyytin happokohtia, jolloin yksikön konversio laskee. (Sadeghbeigi 2020a) Harjoitteen 5.4 oppimistavoite saavutetaan nostamalla emäksisen typen määrää syötössä niin, että konversio laskee annettuun tavoitteeseen.

Harjoitteen 5.5 oppimistavoite on opettaa todelliseen prosessiin liittyvällä esimerkillä kevyemmän syötön vaikutus prosessiin. Kuten kappaleessa 7 on kerrottu, osa Nesteen Porvoon jalostamon FCC-yksikön syötöstä tulee MHC-yksiköstä. Tämä syöttövirta on kevyempää sekä puhtaampaa verrattuna muuhun FCC-yksikön syöttöön, jolloin sillä on vaikutusta FCC-yksikön lämpötasapainoon ja konversioon (Paappanen 2021). Harjoitteen 5.5. oppimistavoite saavutetaan muuttamalla MHC-yksiköstä saatavan ÖP-virran määrää niin, että tavoiteltu konversio saavutetaan. Syötön ominaisuuksista on kerrottu tarkemmin kappaleissa 8.5. Tässä harjoitteessa nousuputken ulostulolämpötila pidetään vakiona.

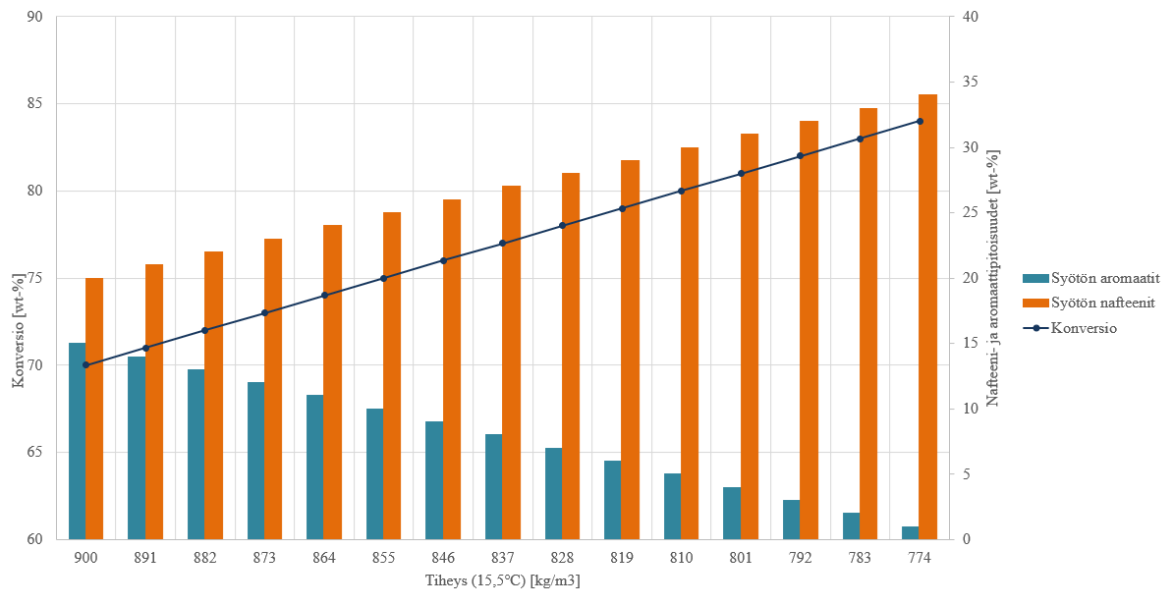
Harjoitteen 5.6 oppimistavoite on opettaa kevyemmän syötön ja operoinnin yhteisvaikutusta prosessiin. Harjoitteessa 5.5 opittiin miten prosessi käyttäytyy kevyemmän syötön vaikutuksesta, kun muut operoitavat parametrit pidetään vakiona. Tässä harjoitteessa halutaan pitää konversio vakiona. Harjoitteen 5.6 oppimistavoite saavutetaan nostamalla MHC-yksikön ÖP-jakeen määrä annettuun tavoitteeseen samalla säätäen nousuputken ulostulolämpötilaa niin, että konversio pysyy vakiona.

Harjoite 5.1: Syötön tiheyden vaikutus prosessiin

Harjoitteen ensisijainen oppimistavoite on opettaa syötön tiheyden muutoksen vaikutus syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuuksiin sekä tuotesaantoihin ja konversioon. Syötön tiheys esitetään tyypillisesti laboratoriossa mitatulla tiheydellä 15,5 °C (60 °F) lämpötilassa. Tämän lisäksi syötön tiheyden käsitteeseen sisältyvät ominaispaino ja API-tiheys. Harjoitteen toissijainen oppimistavoite on opettaa tiheyden, API-tiheyden ja ominaispainon ero. API-tiheys on kääntäen verrannollinen ominaispainoon, kasvattamalla API-tiheyttä laskee ominaispaino (Sadeghbeigi 2020a). Ominaispainon ollessa korkeampi on syötössä enemmän aromaatteja, jolloin se on hankalammin krakattavissa (Bonifay & Marcilly 2000).

FCC-yksikön syötön aromaattipitoisuudesta kertoo useampi syötön koostumusta kuvaileva suure. Tiheyden lisäksi tyypillisiä menetelmiä määrittää FCC-yksikön syötön aromaattipitoisuus on analysoida syötön taitekerroin tai aniliinipiste. Näiden lisäksi myös viskositeetillä voidaan määrittää syötön aromaattisuutta. (Sadeghbeigi 2020a) Syötön aromaattisuudesta on kerrottu enemmän kappaleissa 3, 3.1 ja 8.5. Syötön tiheydestä ja sen yhteydestä syötön aromaattisuuteen on kerrottu enemmän kappaleessa 3.1.1.

Ensisijainen oppimistavoite saavutetaan muuttamalla syötön tiheyttä niin, että konversio nousee 80 wt-%:iin samalla huomioiden syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuudet sekä kevyiden jakeiden määrä. Muuttamalla syötön tiheyttä muuttuu samalla API-tiheys ja ominaispaino. Lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetaan kuvaaja, missä on esitetty tiheyden muutoksen vaikutukset syötön aromaattisuuteen, nafteenisuuteen ja konversioon. Toissijainen oppimistavoite saavutetaan kuvaajan alapuolella esitetyllä taulukolla, missä on avattu ominaispainon ja API-tiheyden kaavat (yhtälöt 1 ja 2 kappaleessa 3.1.1) sekä laskettu arvot näkyville. Esimerkki mahdollisesta kuvaajan rakenteesta on esitetty kuvassa 37. Kuvaajaan 37 käytetty data on keksittyä ja sen tarkoituksena on vain havainnollistaa opetussimulaattoriin rakennettavan kuvaajan rakennetta.



Kuva 37. Esimerkki harjoitteeseen 5.1 rakennettavasta kuvaajasta. Kuvaajassa käytetty data on keksittyä.

Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 38 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 39.

=C15+C12						
	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Syötön tiheys	905,6 kg/m ³	892,2 kg/m ³	890,8 kg/m ³	
3	2,000	Syötön API-tiheys	24,43			
4	3,000	Syötön ominaispaino	0,9075			
5	4,000	Syötön aromaattipitoisuus	13,0300503 wt %			
6	5,000	Syötön nafteenipitoisuus	42,1741285 wt %			
7	6,000	Konversio	76,0338443 wt %	80,0000000 wt %	80,5000000 wt %	0,0000
8	7,000	Kevytkaasu	7410,817 kg/h			
9	8,000	C3C4	53185,91 kg/h			
10	9,000	BE	118004,2 kg/h			
11						
12		Ohjausmuuttuja	0,0000	-13,40	-14,80	
13		Tiheydet ohjausmuuttujan kanssa				
14		KU tiheys (laskettu)	905,5 kg/m ³	KY tiheys (laskettu)	905,7 kg/m ³	
15		KU tiheys alussa	905,5	KY tiheys alussa	905,7	

Kuva 38. Harjoitteen 5.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Syötön tiheys	891,4 kg/m ³	892,2 kg/m ³	890,8 kg/m ³	
3	2,000	Syötön API-tiheys	26,92			
4	3,000	Syötön ominaispaino	0,8932			
5	4,000	Syötön aromaattipitoisuus	8,2203861 wt %			
6	5,000	Syötön nafteenipitoisuus	44,6227587 wt %			
7	6,000	Konversio	80,2839501 wt %	80,0000000 wt %	80,5000000 wt %	1,000
8	7,000	Kevytkaasu	5699,178 kg/h			
9	8,000	C3C4	57643,20 kg/h			
10	9,000	BE	126722,3 kg/h			
11						
12		Ohjausmuuttuja	-14,20	-13,40	-14,80	

Kuva 39. Esimerkki harjoitteen 5.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana ymmärretään miten tiheyttä laskemalla syötön aromaattipitoisuus sekä ominaispaino laskevat ja vastavuoroisesti API-tiheys kasvaa. Ominaispainon laskiessa ja API-tiheyden kasvaessa syöttö on kevyempää ja aromaattipitoisuus on alhaisempi, jolloin se on helpommin krakattavissa arvokkaammiksi tuotejakeiksi. Harjoitteen aikana huomioidaan myös, että syötön nafteenipitoisuus kasvaa tiheyden laskiessa. Näiden seurauksena bensiinin ja nestekaasujen saannot kasvavat, jolloin myös konversio kasvaa. Vastavuoroisesti kevytkaasun saanto laskee syötön aromaattipitoisuuden laskiessa. Tähän pohdintaan johdattelemiseksi harjoitteessa esitetään kysymyksenä miten saantorakenne muuttuu syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuuksien muutoksen seurauksena. Syötön tiheydelle on ehdotettu operointirajoiksi 880–930 kg/m³ ja operointiaskeleeksi 0,1 kg/m³.

Harjoite 5.2: Tislauskäyrän vaikutus syötön koostumukseen ja prosessiin

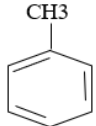
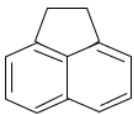
Harjoitteen ensisijainen oppimistavoite on opettaa miten syötön tislausikäyrällä vaikutetaan syötön karakterisointiin sekä miten tislausikäyrällä on vaikutusta FCC-yksikön saantorakenteeseen. Harjoitteessa 5.1 on opittu miten syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuudet vaikuttavat syötön krakkautuvuuteen ja miten niiden pitoisuuksiin vaikutetaan syötön tiheydellä. Tässä harjoitteessa opetetaan lisäksi miten syötön tislauskäyrällä on välillinen vaikutus syötön karakterisointiin, jonka perusteella simulointimalli määrittelee aromaatti- ja nafteenipitoisuudet.

Harjoitteen toissijainen oppimistavoite on opettaa miten syötön aromaattipitoisuus voidaan määrittää rengasytimien pitoisuuksina, jolloin saadaan selville krakkautumattomien yhdisteiden määrä. Kuten kappaleessa 3.1 on todettu alhaisemmalla aromaattipitoisuudella syöttö krakkaantuu paremmin, sillä syötössä on vähemmän hajoamattomia aromaattiyhdisteiden rengasytimiä eli bentseenirenkaita. Tämän takia on tärkeä tietää kuinka paljon aromaattiytimiä syöttö sisältää. Työssä käytetyllä FCC-SIM mallilla on mahdollista karakterisoida aromaattiytimien jakaumaa syötössä (KBC A Yokogawa Company 2023c). Samaa periaatetta käytetään myös nafteenipitoisuuden karakterisoinnissa. Työssä käytetyssä simulointimallissa syötön aromaatti- ja nafteenipitoisuuksien määrittämiseen hyödynnetään ominaispainoa, viskositeettiä sekä K-kerrointa. Tässä harjoitteessa ominaispaino, tiheys sekä viskositeetti pysyvät vakioina.

Syötön tislauskäyrää muutettaessa muuttuu syötön keskimääräinen kiehumispiste. Keskimääräistä kiehumispistettä sekä ominaispainoa käytetään K-kertoimen laskentaan, joka vastavuoroisesti ilmaisee syötön kemiallista koostumusta. Esimerkkinä K-kertoimen ollessa alle 11 on syöttö aromaattisempaa. (Sadeghbeigi 2020a) Näiden lisäksi syötön tislauskäyrästä saadaan suoraa tietoa miten eri kiehumisalueen jakeet jakautuvat syötössä tilavuus- tai massaprosentteina. Esimerkiksi syötön sisältäessä enemmän alle 343 °C kiehumispisteen jakeita konversio on alhaisempi ja tuotetaan usein enemmän kaasuöljyä. (Sadeghbeigi 2020a) Tislauskäyrästä on kerrottu enemmän kappaleessa 3.1.7 ja K-kertoimesta kappaleessa 3.1.8.

Ensisijainen oppimistavoite saavutetaan säätämällä syötön tislauskäyrän 50 wt-% pisteen lämpötilaa niin, että bensiinijakeen määrä nousee 1500 kg/h alkuperäisestä arvosta. Samalla huomioidaan K-kertoimen arvo, syötön aromaatti- ja nafteeniytimien pitoisuudet sekä

bensiinjaetta kevyempien tuotejakeiden saannot ja konversio. Toissijainen oppimistavoite saavutetaan harjoitteen alussa avautuvalla taulukolla, missä esitetään eri aromaattiyhdisteitä sekä lyhyellä selityksellä aromaattiyhdisteiden jakamisesta hiiliatomittain. Esimerkki harjoitteessa mahdollisesti esitettävästä taulukosta on esitetty kuvassa 40.

Yhdiste	Aromaattisten hiilten pitoisuus	Parafiinisten hiilten pitoisuus	Nafteenisten hiilten pitoisuus
 Tolueneeni (C ₇ H ₈)	$6/7 = 0,86$	$1/7 = 0,17$	0
 Asenafteneeni (C ₁₂ H ₈)	$10/12 = 0,83$	0	$2/12 = 0,17$

Kuva 40. Esimerkki harjoitteeseen 5.2 laadittavasta taulukosta selkeyttämään aromaattisten yhdisteiden jakamisesta hiiliatomittain (Lehikoinen 2023).

Muutettaessa tislaukskäyrän 50 wt-% pisteen lämpötilaa muuttuu samalla tasaisesti tislaukskäyrän 5, 10, 30, 70, 90 ja 95 wt-% pisteiden lämpötilat. Lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetaan kuvaaja, missä on esitetty tislaukskäyrän 50 wt-% pisteen muutoksen vaikutus aromaatti- ja nafteeniytimien pitoisuuksiin ja konversioon käyttäjän asettamissa operointipisteissä. Kylmä- ja kuumasyötölle laaditaan omat kuvaajat selkeyden takia. Kuva noudattaa samaa rakennetta kuin harjoitteeseen 5.1 rakennettava kuvaaja (kuva 37). Kuvan alapuolella on esitetty myös taulukko, missä on avattu K-kertoimen kaava (yhtälö 3 kappaleessa 3.1.8). Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 41 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta kuvassa 42.

=C16-C12						
	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kuumasyöttö TBP wt_50	440,12 C	455,72 C	457,12 C	
3	2,000	Kylmäsyöttö TBP wt_50	441,78 C	457,38 C	458,78 C	
4	3,000	K-kerroin	11,87			
5	4,000	Aromaattiytimien pitoisuus	13,0300503 wt %			
6	5,000	Nafteeniytimien pitoisuus	42,1741285 wt %			
7	7,000	Konversio	76,0338443 wt %			
8	8,000	Kevytkaasu	7410,817 kg/h			
9	9,000	C3C4	53185,91 kg/h			
10	10,00	BE	118004,2 kg/h	119504,0 kg/h	119668,0 kg/h	0,0000
11						
12		Ohjausmuuttuja	0,0000	15,60	17,00	
13						
14		Alkutilanne:				
15		Kuumasyöttö TBP wt_50	440,1			
16		Kylmäsyöttö TBP wt_50	441,8			

Kuva 41. Harjoitteen 5.2 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kuumasyöttö TBP wt_50	455,92 C	455,72 C	457,12 C	
3	2,000	Kylmäsyöttö TBP wt_50	457,58 C	457,38 C	458,78 C	
4	3,000	K-kerroin	11,95			
5	4,000	Aromaattiytimien pitoisuus	10,8122977 wt %			
6	5,000	Nafteeniytimien pitoisuus	44,3918811 wt %			
7	7,000	Konversio	76,7166333 wt %			
8	8,000	Kevytkaasu	6855,518 kg/h			
9	9,000	C3C4	53798,29 kg/h			
10	10,00	BE	119527,7 kg/h	119504,0 kg/h	119668,0 kg/h	1,000
11						
12		Ohjausmuuttuja	15,80	15,60	17,00	

Kuva 42. Esimerkki harjoitteen 5.2 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana ymmärretään miten muuttamalla syötön tislauksikäyrän kiehumispistealuetta syötön keskimääräinen kiehumispiste kasvaa. Tämän seurauksena syötön karakterisoinnissa käytetty K-kertoimen arvo nousee, sillä ominaispaino pysyy vakiona. K-kertoimen noustessa ilmaisee se syötössä olevan enemmän parafiineja ja nafteeneja kuin aromaatteja. Simulointimalli karakterisoi näiden tietojen perusteella syötössä olevan vähemmän aromaattiyhdisteiden rengasytimiä ja enemmän

nafteenyhdisteiden rengasytimiä. Naftienipitoisuuden kasvaessa myös bensiinisaanto kasvaa syötön ollessa helpommin krakattavissa.

Tämän lisäksi syötössä on vähemmän alhaisemman kiehumispisteen jakeita, jotka vaikuttavat negatiivisesti prosessiyksikön konversioon tuottamalla esimerkiksi enemmän kaasuöljyä. Samalla kevytkaasun saanto vähenee syötön aromaattipitoisuuden laskiessa. Tästä johtuen konversiossa tapahtuva muutos on hyvin pieni, vaikka bensiiniä sekä C₃- ja C₄-jakeita tuotetaan enemmän. Kuumasyötön operointirajoiksi on ehdotettu väliä 430–465 °C ja kylmäsyötön operointirajoiksi 430–467 °C. Operointiaskeleeksi kummallekin syötölle on ehdotettu 0,1 °C.

Harjoite 5.3: Tislauskäyrän muutoksen vaikutus prosessiin syötön aromaatti- ja naftienipitoisuuksien ollessa vakioita

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa miten tislauskäyrän kiehumispisteiden nostaminen vaikuttaa tuotejakaumaan ja konversioon, kun syötön aromaatti- ja naftienipitoisuudet pidetään vakiona. Harjoitteissa 5.1 ja 5.2 on opittu miten syötön ominaisuuksien muutoksilla vaikutetaan syötön aromaatti- ja naftienipitoisuuksiin, jotka vastavuoroisesti vaikuttavat saantorakenteeseen sekä konversioon. Todellisessa prosessissa tyypillisesti syötön ollessa raskaampaa sisältää se myös enemmän korkean kiehumispisteen omaavia aromaattiyhdisteitä. Tämän lisäksi syötön sisältäessä korkeamman kiehumispisteen jakeita saadaan tietoa syötön taipumuksesta muodostaa koksia. Yli 482 °C kiehumispisteen jakeet sisältävät tyypillisesti enemmän epäpuhtauksia, kuten metalleja, jotka tehostavat koksien sekä kevytkaasun muodostusta ja deaktivoivat katalyyttiä. (Sadeghbeigi 2020a)

Oppimistavoite saavutetaan muuttamalla syötön tislauskäyrän 50 wt-% pisteen lämpötilaa niin, että bensiinijakeen määrä laskee 3000 kg/h alkuperäisestä arvosta. Samalla huomioidaan konversio sekä bensiinijaetta kevyempien jakeiden määrät. Näiden lisäksi huomioidaan koksien muodostuminen sekä siitä aiheutuvat seuraukset. Muutettaessa tislauskäyrän 50 wt-% pistettä muuttuu samalla tasaisesti tislauskäyrän 5, 10, 30, 70, 90 ja 95 wt-% kiehumispisteiden lämpötilat. Harjoitteessa esitetään miten aromaatti- ja naftienipitoisuuksien ollessa vakioita syötön tislauskäyrän kiehumispisteiden muutoksen vaikutus on päinvastainen harjoitteen 5.2 verrattuna. Syötön ominaispaine, tiheys sekä viskositeetti pysyvät myös tässä harjoitteessa vakioina.

Lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetaan myös kuvaaja, missä on esitetty tislauskäyrän 50 wt-% pisteen muutoksen vaikutus kevyiden jakeiden saantoihin ja konversioon käyttäjän asettamissa operointipisteissä. Kylmä- ja kuumasyötölle laaditaan omat kuvaajat selkeyden takia. Kuva noudattaa samanlaista rakennetta kuin harjoitteeseen 5.1 rakennettava kuvaaja (kuva 37). Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 43 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta kuvassa 44.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kuumasyöttö TBP wt_50	440,12 C	456,91 C	457,91 C	
3	2,000	Kylmäsyöttö TBP wt_50	441,78 C	458,57 C	459,56 C	
4	3,000	Aromaattiytimien pitoisuus	13,0300503 wt %			
5	4,000	Nafteeniytimien pitoisuus	42,1741285 wt %			
6	5,000	Koksi	12386,03 kg/h			
7	6,000	Katalyyttikierto	2232973 kg/h			
8	7,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	693,64 C			
9	8,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	683,55 C			
10	9,000	Konversio	76,0338443 wt %			
11	10,00	Kevytkaasu	7410,817 kg/h			
12	11,00	C3C4	53185,91 kg/h			
13	12,00	BE	118004,2 kg/h	115104,0 kg/h	114931,0 kg/h	0,0000
14						
15		Ohjausmuuttuja	0,0000	16,80	17,80	

Kuva 43. Harjoitteen 5.3 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Kuumasyöttö TBP wt_50	457,22 C	456,91 C	457,91 C	
3	2,000	Kylmäsyöttö TBP wt_50	458,88 C	458,57 C	459,56 C	
4	3,000	Aromaattiytimien pitoisuus	13,0300503 wt %			
5	4,000	Nafteeniytimien pitoisuus	42,1741285 wt %			
6	5,000	Koksi	12429,14 kg/h			
7	6,000	Katalyyttikierto	2126256 kg/h			
8	7,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	700,02 C			
9	8,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	690,80 C			
10	9,000	Konversio	74,9193039 wt %			
11	10,00	Kevytkaasu	7804,289 kg/h			
12	11,00	C3C4	52640,68 kg/h			
13	12,00	BE	115053,5 kg/h	115104,0 kg/h	114931,0 kg/h	1,000
14						
15		Ohjausmuuttuja	17,10	16,80	17,80	

Kuva 44. Esimerkki harjoitteen 5.3 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana ymmärretään miten syötön tislauskäyrän kiehumisalueen nostamisella samalla pitäen aromaatti- ja nafteenipitoisuudet vakioina bensiniä ja C₃- ja C₄-jakeita

tuotetaan vähemmän eli vaikutus on päinvastainen kuin harjoitteessa 5.2. Verrattuna harjoitteeseen 5.2, korkeammalla aromaattipitoisuudella sekä raskaammalla syötön kiehumispistealueella syöttö krakkautuu huonommin. Samalla myös kevytkaasun saanto kasvaa aromaattipitoisuudesta johtuen. Näiden lisäksi koksia muodostuu enemmän raskaamman syötön takia, jonka seurauksena regeneraattorin petien lämpötilat nousevat huomattavasti vähentäen katalyyttikierron määrää. Tämä vaikuttaa myös syötön krakkautuvuuteen ja kevyempien jakeiden tuotantoon sekä konversion alenemiseen. Tämän yhteyden ymmärtämistä varten harjoitteessa esitetään kysymyksenä miten prosessin saantorakenne muuttuu yleisesti tislauskäyrän muutoksen seurauksena ja kuinka kocsin määrän muutos vaikuttaa siihen. Kuuma- ja kylmäsyötön operointirajoiksi ja operointiaskeleeksi on ehdotettu samoja arvoja kuin harjoitteessa 5.2.

Harjoite 5.4: Emäksisen typen vaikutus konversioon

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa syötön kokonaistyyppipitoisuuden määritelmä sekä kokonaistyypeen sisältyvän emäksisen typen vaikutus FCC-yksikön katalyyttiin. FCC-yksikön syötössä on tyyppiä, joka tyypillisesti jaetaan emäksiseen ja ei-emäksiseen tyypeen. Emäksinen tyyppi neutraloi katalyytin happokohtia, jonka seurauksena katalyytti deaktivoituu ja FCC-yksikön konversio alenee. Deaktivoituminen ei ole kuitenkaan pysyvää vaan katalyytin aktiivisuus saadaan palautettua regeneroinnin aikana. (Sadeghbeigi 2020a) Kokonaistypestä ja emäksisestä tyypestä on kerrottu tarkemmin kappaleissa 3.2. ja 8.5.

Oppimistavoite saavutetaan muuttamalla kuuma- ja kylmäsyötön emäksisen typen pitoisuutta niin, että konversio laskee 5 wt-% alkuperäisestä arvosta. Harjoitteen aikana tulee huomioida regeneraattorin petien lämpötilat sekä katalyyttikierron määrää. Lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetaan kuvaaja, missä esitetään kokonaistypen ja emäksisen typen määrä sekä konversio alkutilanteessa ja käyttäjän asettamissa eri operointipisteissä. Kuvaajan alla esitetään myös emäksisen typen osuus kokonaistypestä. Samalla avautuu lyhyt kuvaus kokonaistypestä sekä emäksisestä tyypestä, missä on myös esitetty esimerkkejä emäksisen typen yhdisteitä.

Harjoitetta varten nousuputken ulostulolämpötilaa on nostettu, jotta alkutilanteen konversio on korkeampi ja emäksisen typen vaikutus on selkeämmin havaittavissa. Kuuma- ja kylmäsyötön kokonaistyyppiä ja emäksistä tyyppiä varten on tehty ohjausmuuttuja.

Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 45 ja esimerkki harjoitteen hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 46. Kuvassa 45 on myös esitetty emäksisen typen laskentakaava kuumasyötölle (KU). Kylmäsyötön (KY) sekä kummankin syötön kokonaistyyppipitoisuus lasketaan samalla tavalla.

=C17+C12						
	A	B	C	D	E	F
	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
1	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	543,60 C			
2	2,000	Kylmäsyötön kokonaistyyppi	0,0898030 wt %			
3	3,000	Kylmäsyötön emäksinen tyyppi	0,0203860 wt %			
4	4,000	Kuumasyötön kokonaistyyppi	0,0931090 wt %			
5	5,000	Kuumasyötön emäksinen tyyppi	0,0206170 wt %			
6	6,000	Konversio	77,0001805 wt %	75,4000000 wt %	75,0000000 wt %	0,0000
7	7,000	Katalyyttikierto	2282883 kg/h			
8	8,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	698,49 C			
9	9,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	689,96 C			
10						
11						
12		Ohjausmuuttuja	0,0000	0,05000	0,06000	
13		Aikutilanne:				
14		Kokonaistyyppi KY	0,08980			
15		Emäksinen tyyppi KY	0,02039			
16		Kokonaistyyppi KU	0,09311			
17		Emäksinen tyyppi KU	0,02062			

Kuva 45. Harjoitteen 5.4 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
1	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	543,60 C			
2	2,000	Kylmäsyötön kokonaistyyppi	0,1398030 wt %			
3	3,000	Kylmäsyötön emäksinen tyyppi	0,0703860 wt %			
4	4,000	Kuumasyötön kokonaistyyppi	0,1431090 wt %			
5	5,000	Kuumasyötön emäksinen tyyppi	0,0706170 wt %			
6	6,000	Konversio	75,3845310 wt %	75,4000000 wt %	75,0000000 wt %	1,000
7	7,000	Katalyyttikierto	2239899 kg/h			
8	8,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	700,56 C			
9	9,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	692,03 C			
10						
11						
12		Ohjausmuuttuja	0,05000	0,05000	0,06000	

Kuva 46. Esimerkki harjoitteen 5.4 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana ymmärretään miksi emäksisen typen pitoisuuden kasvaessa syötössä konversio laskee. Emäksisen typen pitoisuuden kasvaessa syötössä katalyytin aktiivisuus heikkenee emäksisen typen neutraloidessa katalyytin happokohtia. Katalyytin deaktivoitumisen seurauksena prosessin konversio laskee. Regeneraattorin lämpötilaa nostamalla on mahdollista vähentää emäksisen typen vaikutusta katalyyttiin. Regeneraattorin peticen lämpötilan nousu kuitenkin pienentää katalyyttikierron määrää, sillä

tarvitaan vähemmän katalyyttiä nostamaan syötön lämpötila haluttuun reaktiolämpötilaan. Tämä vaikuttaa myös osaltaan konversion laskuun. Kuuma- ja kylmäsyötön emäksisen typen pitoisuuksille on ehdotettu operointiaskeleeksi ja operointirajoiksi väliä 0–0,1 wt-% ja operointiaskeleeksi 0,01 wt-%, sillä emäksisen typen vaikutus näkyy jo pienillä pitoisuuksilla.

Harjoite 5.5: Kevyemmän syötön vaikutus

Harjoitteen oppimistavoitteena on opettaa kevyemmän syötön vaikutus prosessiin. Kuten kappaleessa 7 on todettu, FCC-yksikkö saa osan syötöstä MHC-yksiköstä. MHC-yksiköstä tuleva syöttö on kevyempää ja vaikuttaa näin FCC-yksikön lämpötasapainoon. Kuten kappaleessa 8.5 on kerrottu kevyemmän syötön seurauksena koksia pitäisi muodostua vähemmän, jolloin regeneraattorin petien lämpötilat laskevat. Tästä johtuen katalyyttikierron määrä kasvaa, kun pidetään nousuputken ulostulolämpötila vakiona. Samalla myös FCC-yksikön konversio kasvaa.

Oppimistavoite saavutetaan muuttamalla kevyemmän syötön määrää niin, että 77,5 wt-% konversio saavutetaan. Samalla harjoitteessa tulee huomioida mitä koksien määrälle, regeneraattorin petien lämpötiloille sekä katalyyttikierrolle tapahtuu. MHC-yksikön ÖP-jae syötetään FCC-yksikössä kylmäsyötön sekaan, joten MHC-yksikön ÖP-jaetta lisättäessä tulee saman verran poistaa kylmäsyötön massavirrasta. Harjoitteen alussa avautuu myös syöttövirroista koostettu taulukko, minkä avulla on mahdollista vertailla syöttöjen koostumuksia keskenään. Tämän perusteella nähdään kevyemmän syötön sisältävän esimerkiksi vähemmän aromaatteja sekä syötön epäpuhtauksia, joilla on vaikutusta konversioon ja koksien muodostumiseen. Tässä harjoitteessa nousuputken ulostulolämpötila pidetään vakiona. Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 47 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta kuvassa 48.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	MHC ÖP	0,000000 kg/h	36690,00 kg/h	37030,00 kg/h	
3	2,000	Kylmäsyöttö	129077,6 kg/h			
4	3,000	Koksi	12386,03 kg/h			
5	4,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	693,64 C			
6	5,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	683,55 C			
7	6,000	Katalyyttikierto	2232973 kg/h			
8	7,000	Konversio	76,0338443 wt %	77,5000000 wt %	77,5140000 wt %	0,0000
9						
10		Alkutilanne kylmäsyöttö	1,291e+05			

Kuva 47. Harjoitteen 5.5 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	MHC ÖP	36755,00 kg/h	36690,00 kg/h	37030,00 kg/h	
3	2,000	Kylmäsyöttö	92322,56 kg/h			
4	3,000	Koksi	12387,78 kg/h			
5	4,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	689,70 C			
6	5,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	679,51 C			
7	6,000	Katalyyttikierto	2309947 kg/h			
8	7,000	Konversio	77,5026822 wt %	77,5000000 wt %	77,5140000 wt %	1,000

Kuva 48. Esimerkki harjoitteen 5.5 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana ymmärretään miten kevyemmän syötön takia regeneraattorin petien lämpötilat laskevat, jonka seurauksena katalyyttikierron määrä kasvaa. Samalla myös konversio kasvaa kevyemmän syötön sekä katalyyttikierron määrän takia. Teoriassa kevyemmällä syötöllä, jonka hiiltojäännös sekä aromaattipitoisuus on alhaisempi syötön tulisi olla krakkautuvampaa ja koksen muodostumisen tulisi vähentyä. Tässä harjoitteessa simulointimallin ennustamien tuloksien perusteella koksen määrä nousee marginaalisesti ja käytännössä pysyy melkein vakiona. Tähän mahdollisesti vaikuttaa muut raskaammat syöttöaineet. Kuumasyöttöä ja kylmäsyöttöä on suhteessa enemmän kuin MHC-yksikön ÖP-jaetta, jolloin kevyemmän syötön osuus jää alhaisemmaksi. Kevyemmän syötön vaikutukset kuitenkin näkyvät selkeästi regeneraattorin lämpötiloissa, katalyyttikierrossa sekä konversiossa.

Näiden lisäksi operoinnin vaikutusta kevyemmän syötön vaikutuksiin ei ole huomioitu vaan se tehdään harjoitteessa 5.6. Tätä varten harjoitteen ohjeistuksessa kehoitetaan ottamaan

hyväksytystä harjoitteesta tulokset ylös esimerkiksi kuvakaappauksen tai excel-tiedoston avulla, sillä niitä tarvitaan harjoitteessa 5.6 tuloksien vertailussa. Harjoitteen operointirajaksi on ehdotettu 0-45000 kg/h ja operointiaskeleeksi 1 kg/h.

Harjoite 5.6: Operoinnin ja kevyemmän syötön yhteisvaikutus prosessiin

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa miten operointi ja kevyempi syöttö yhteisvaikuttavat prosessiin. Harjoitteessa 5.5 opittiin miten kevyemmällä syötöllä ja vakio prosessiolosuhteilla regeneraattorin petien lämpötilat laskivat ja katalyyttikierron määrä kasvoi regeneraattorin alhaisemman lämpötilan takia. Samalla myös konversio kasvoi. Tässä harjoitteessa konversio pidetään vakiona ja selvitetään miten kevyempi syöttö vaikuttaa prosessiin.

Oppimistavoite saavutetaan nostamalla MHC-yksikön ÖP-jakeen määrä 35000 kg/h samalla säätäen nousuputken ulostulolämpötilaa niin, että konversio pysyy vakiona. Samalla huomioidaan koksen määrä, regeneraattorin petien lämpötilat sekä katalyyttikierron määrä. Kuten harjoitteessa 5.5 kylmäsyötön määrästä vähennetään ÖP-jakeen määrä, jolloin kokonaissyötön määrä pysyy vakiona. Kuten harjoitteessa 5.5. harjoitteen alussa avautuu myös syöttövirroista koostettu taulukko. Harjoite on hyväksytty, kun ÖP-jakeen määrä ja konversio ovat tavoitearvoissaan. Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 49 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta kuvassa 50.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	536,89 C	526,80 C	527,00 C	
3	2,000	MHC ÖP	0,0000000 kg/h	35000,00 kg/h	35000,00 kg/h	0,0000
4	3,000	Kylmäsyöttö	129077,6 kg/h			
5	4,000	Koksi	12386,03 kg/h			
6	5,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	693,64 C			
7	6,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	683,55 C			
8	7,000	Katalyyttikierto	2232973 kg/h			
9	8,000	Konversio	76,0338443 wt %	76,0000000 wt %	76,0400000 wt %	1,000

Kuva 49. Harjoitteen 5.6 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	526,90 C	526,80 C	527,00 C	
3	2,000	MHC ÖP	35000,00 kg/h	35000,00 kg/h	35000,00 kg/h	1,000
4	3,000	Kylmäsyöttö	94077,56 kg/h			
5	4,000	Koksi	11965,28 kg/h			
6	5,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	682,58 C			
7	6,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	670,02 C			
8	7,000	Katalyyttikierto	2236870 kg/h			
9	8,000	Konversio	76,0187503 wt %	76,0000000 wt %	76,0400000 wt %	1,000

Kuva 50. Esimerkki harjoitteen 5.6 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana ymmärretään millainen yhteisvaikutus operoinnilla ja kevyemmällä syötöllä on prosessiin. Kevyemmällä syötöllä reaktiolämpötilan ei tarvitse olla yhtä korkea kuin raskaammalla syötöllä, jotta saavutetaan sama konversio. Kevyempi syöttö on helpommin krakattavissa arvokkaammiksi tuotejakeiksi korkeamman nafteni- ja parafiinipitoisuuden sekä alhaisemman aromaattipitoisuuden takia. Samalla myös koksen määrä vähenee, sillä alhaisemman reaktiolämpötilan sekä kevyemmän syötön takia koksia muodostuu vähemmän. Tämä vaikuttaa osaltaan yksikön lämpötasapainoon. Tuotettaessa vähemmän koksia laskee myös regeneraattorin petien lämpötilat. Tämän seurauksena katalyyttikierron määrän tulisi nousta, mutta alhaisemman reaktiolämpötilan takia katalyyttiä tarvitaan vähemmän verrattuna esimerkiksi harjoitteen 5.5 tilanteeseen.

Oppimistavoitteen ymmärtämisen helpottamiseksi harjoitteen ohjeistuksessa kehoitetaan ottamaan esille harjoitteen 5.5 tulokset ja vertailemaan näitä keskenään. Tämän avulla esitetään operoinnin ja kevyen syötön yhteisvaikutus koksen muodostukseen sekä konversioon. Tässä harjoitteessa ÖP-jakeen määrä nostetaan lähelle 5.5 harjoitteen ÖP-jakeen määrää, jotta tuloksia on mahdollista verrata keskenään

10.6 Regeneraattoriin syötettävä ilma

Kuudennen opetusharjoituksen oppimistavoite on opettaa regeneraattoriin syötettävän ilman tarkoitus. Regeneraattoriin syötetään ilmaa koksen polttamista varten. Tyypillisesti syötettävää ilmamäärää säädetään savukaasujen happipitoisuuden perusteella, kun

regeneraattorin operoinnilla tavoitellaan kaksin täydellistä palamista (Bonifay & Marcilly 2000). Regeneraattoriin syötettävästä ilmasta on kerrottu tarkemmin kappaleessa 8.7. Oppimistavoite saavutetaan harjoitteella 6.1. muuttamalla regeneraattoriin syötettävän ilman määrää niin, että tavoiteltu happipitoisuus saavutetaan.

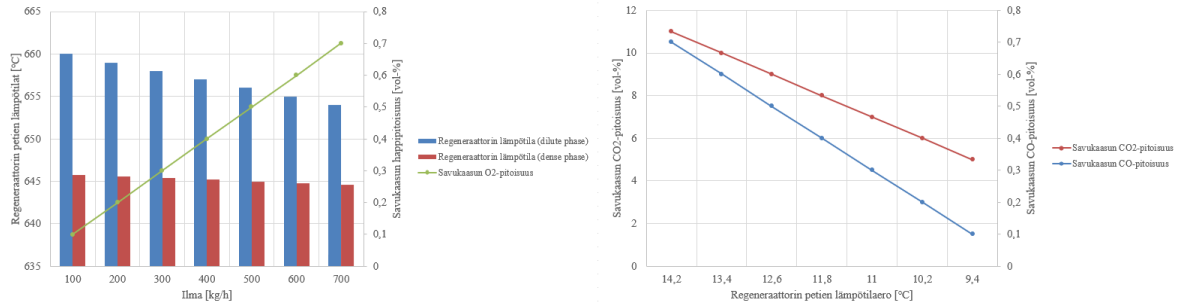
Harjoite 6.1: Regeneraattoriin syötettävä ilma

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa regeneraattoriin syötettävän ilman tarkoitus ja miten se vaikuttaa prosessiin. Kuten kappaleessa 8.7 on todettu, regeneraattoriin syötettävän ilman avulla katalyyttiin muodostunut koksi poltetaan pois. Regeneraattoria operoitaessa kaksin kokonaispoltolla säädetään ilman määrää pääasiallisesti regeneraattorista lähtevien savukaasujen happipitoisuuden perusteella (Bonifay & Marcilly 2000). Todellisessa prosessissa happipitoisuuden ollessa liian alhainen tulee ilman määrää nostaa. Tämän seurauksena jäännöskoksin määrä katalyytin pinnalla vähenee. Alhaisemmalla jäännöskoksin määrällä katalyytin aktiivisuus on korkeampi, jolloin myös yksikön konversio nousee. Näiden lisäksi ilman määrä vaikuttaa regeneraattorissa tapahtuvaan jälkipalamiseen, mikä on seurausta hiilimonoksidin palamisesta hiilidioksidiksi pedin harvemmassa osassa. (Sadeghbeigi 2020a) Jälkipalamisen suuruus nähdään puolestaan regeneraattorin tiheämmän ja harvemman pedin osan lämpötilaerosta (Nag 2016).

Oppimistavoite saavutetaan muuttamalla regeneraattoriin syötettävää ilmamäärää niin, että savukaasujen happipitoisuus nousee 1,9 vol-%:iin. Samalla harjoitteessa tulee selvittää mitä tapahtuu savukaasun koostumukselle, katalyyttikierrolle sekä regeneraattorin petien lämpötiloille kun ilman määrää säädetään. Näiden lisäksi huomioidaan koksipitoisuus katalyytissä regeneraattorin jälkeen sekä savukaasun lämpötila.

Lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetaan lisäksi kaksi kuvaajaa. Ensimmäisessä kuvaajassa esitetään savukaasun happipitoisuus ja regeneraattorin petien lämpötilat ilmamäärän muutoksen vaikutuksesta käyttäjän asettamissa eri operointipisteissä. Toisessa kuvaajassa esitetään savukaasun CO- ja CO₂-pitoisuuksien muutos regeneraattorin petien lämpötilaeron muuttuessa ilmamäärän muutoksen seurauksena. Kuvaajan alla kerrotaan myös lyhyesti mitä jälkipalaminen on ja miten CO- ja CO₂-pitoisuudet liittyvät siihen helpottamaan aiheen ymmärtämistä. Ehdotus opetussimulaattoriin rakennettavista

kuvaajista on esitetty kuvassa 51. Kuvaajiin käytetty data on keksittyä ja niiden tarkoituksena on esittää opetussimulaattoriin rakennettavien kuvaajien rakennetta.



Kuva 51. Esimerkit opetussimulaattoriin rakennettavista kuvaajista.

Ilman massavirralle on luotu ohjausmuuttuja Adjusterin avulla, jolloin harjoitteessa on mahdollista muuttaa ilman massavirtaa tilavuusvirran sijasta. Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 52 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta kuvassa 53.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttujat	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Ilma	137,658 kn_m3/h			
3	2,000	Ilman massavirta	176574,5 kg/h	186955,0 kg/h	187138,0 kg/h	
4	3,000	Savukaasun happi	0,9381 vol %	1,9000 vol %	1,9100 vol %	0,0000
5	4,000	Katalyyttikierto	2233616 kg/h			
6	5,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	693,59 C			
7	6,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	683,50 C			
8	7,000	Regeneraattorin pienen lämpötilaero	10,10 C			
9	8,000	Jäännöskoksin pitoisuus katalyytissä (CRC)	0,0200196 wt %			
10	9,000	Savukaasun lämpötila	710,45 C			
11	10,00	Savukaasun CO-pitoisuus	0,0059 vol %			
12	11,00	Savukaasun CO2-pitoisuus	16,1586 vol %			
13	12,00	CO/CO2-suhde	0,0003634 vol/vol			
14						
15		Ilman ohjausmuuttuja	176574,5 kg/h			

Kuva 52. Harjoitteen 6.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttujat	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Ilma	145,756 kn _m 3/h			
3	2,000	Ilman massavirta	186960,0 kg/h	186955,0 kg/h	187138,0 kg/h	
4	3,000	Savukaasun happi	1,9005 vol %	1,9000 vol %	1,9100 vol %	1,000
5	4,000	Katalyyttikierto	2255560 kg/h			
6	5,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute)	688,79 C			
7	6,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense)	682,01 C			
8	7,000	Regeneraattorin petien lämpötilaero	6,78 C			
9	8,000	Jäännöskoksin pitoisuus katalyytissä (CRC)	0,0183243 wt %			
10	9,000	Savukaasun lämpötila	705,62 C			
11	10,00	Savukaasun CO-pitoisuus	0,0015 vol %			
12	11,00	Savukaasun CO ₂ -pitoisuus	15,3856 vol %			
13	12,00	CO/CO ₂ -suhde	0,0001004 vol/vol			
14						
15		Ilman ohjausmuuttuja	186960,0 kg/h			

Kuva 53. Esimerkki harjoitteen 6.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana ymmärretään ilman vaikutus savukaasun koostumukseen, prosessiyksikön lämpötasapainoon sekä katalyytin aktiivisuuteen. Harjoitteessa opitaan miten ilmamäärää kasvattamalla savukaasun happipitoisuus nousee, sillä happea on ylimäärin palamisreaktiota varten. Samalla myös savukaasun CO- ja CO₂-pitoisuudet pienenevät. Pedin tiheämmässä osassa on mahdollisesti tapahtunut enemmän hiilimonoksidin palamista hiilidioksidiksi, jolloin savukaasun CO-pitoisuus on alhaisempi. Tämän lisäksi pedin tiheämmän osan jälkeen tapahtuu vähemmän hiilimonoksidin palamista hiilidioksidiksi, jolloin myös savukaasun CO₂-pitoisuus on alhaisempi. Näiden lisäksi regeneraattorin petien lämpötilaero pienenee sekä savukaasun lämpötila on alhaisempi ilman määrää lisättäessä, mikä myös viittaa jälkipalamisen vähentymiseen.

Näiden lisäksi regeneraattorin petien lämpötilat viilenevät, sillä syöttötason pysyessä vakiona ei ilman ylimäärällä ole tarpeeksi koksia poltettavaksi. Regeneraattorin petien viiletessä myös katalyyttikierron määrä kasvaa, sillä tarvitaan enemmän katalyyttiä siirtämään tarvittava energiamäärä syöttöön halutun reaktiolämpötilan saavuttamiseksi nousuputkessa. Ilman ylimäärän seurauksena myös jäännöskoksin pitoisuus vähenee katalyytissä, jolloin katalyytin aktiivisuus hieman voimistuu. Ilman määrälle on ehdotettu operointirajaksi 169317–192407 kg/h ja operointiaskeleeksi 1 kg/h. Operointiraja on sidottu syöttötasoon.

10.7 Stripaushöyry reaktoriin

Seitsemännen opetusharjoitteen tavoitteena on opettaa stripaushöyryn tarkoitus reaktorissa. Stripaushöyryn avulla katalyyttiin jääneet hiilivedyt stripataan pois (Letzsch 2015). Vähentämällä stripaushöyryä katalyyttiin jää enemmän hiilivetyjä ja regeneraattorin lämpötila nousee, sillä katalyyttiin jääneet hiilivedyt palavat regeneraattorissa kaksin lailla. Tästä seuraa katalyyttikierron määrän vähentyminen korkeamman katalyytin lämpötilan takia. (Garzía-Dopico 2015; Sadeghbeigi 2012) Reaktoriin syötettävästä stripaushöyrystä on kerrottu tarkemmin kappaleessa 8.6. Oppimistavoite saavutetaan harjoitteella 7.1 muuttamalla reaktorin stripaushöyryn määrää niin, että tavoiteltu katalyyttikierto saavutetaan.

Harjoite 7.1: Stripaushöyry reaktoriin

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa reaktoriin syötettävän stripaushöyryn tarkoitus ja miten sen määrä vaikuttaa prosessiin. Kuten kappaleessa 8.6 on todettu, stripaushöyryllä stripataan jäljelle jääneet hiilivedyt katalyytistä. Samalla vaikutetaan prosessin lämpötasapainoon, sillä katalyyttiin jääneet hiilivedyt palavat regeneraattorissa kaksin lailla. Tämän lisäksi katalyyttiin jääneet hiilivedyt ovat pois tuotteiden saannoista.

Oppimistavoite saavutetaan muuttamalla reaktoriin syötettävän stripaushöyryn määrää niin, että saavutetaan 2217000 kg/h katalyyttikierto. Samalla harjoitteessa huomioidaan kaksin määrä, regeneraattoriin syötettävän ilman määrä sekä regeneraattorin petien lämpötilat. Kuten harjoitteessa 6.1 on opittu ilman määrä vaikuttaa savukaasujen happipitoisuuteen. Tässä harjoitteessa savukaasujen happipitoisuus pidetään vakiona ja sen vaikutus tulee huomioida harjoitteen aikana. Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 54 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 55.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Reaktorin strippaushöyry	2750,000 kg/h	2005,000 kg/h	2010,000 kg/h	
3	2,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense bed)	683,92 C			
4	3,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute phase)	694,00 C			
5	4,000	Katalyyttikierto	2227628 kg/h	2216997 kg/h	2217080 kg/h	0,0000
6	5,000	Koksi	12378,00 kg/h			
7	6,000	Regeneraattoriin syötettävän ilman määrä	176463,1 kg/h			
8	7,000	Savukaasun happi	0,9419 vol %			

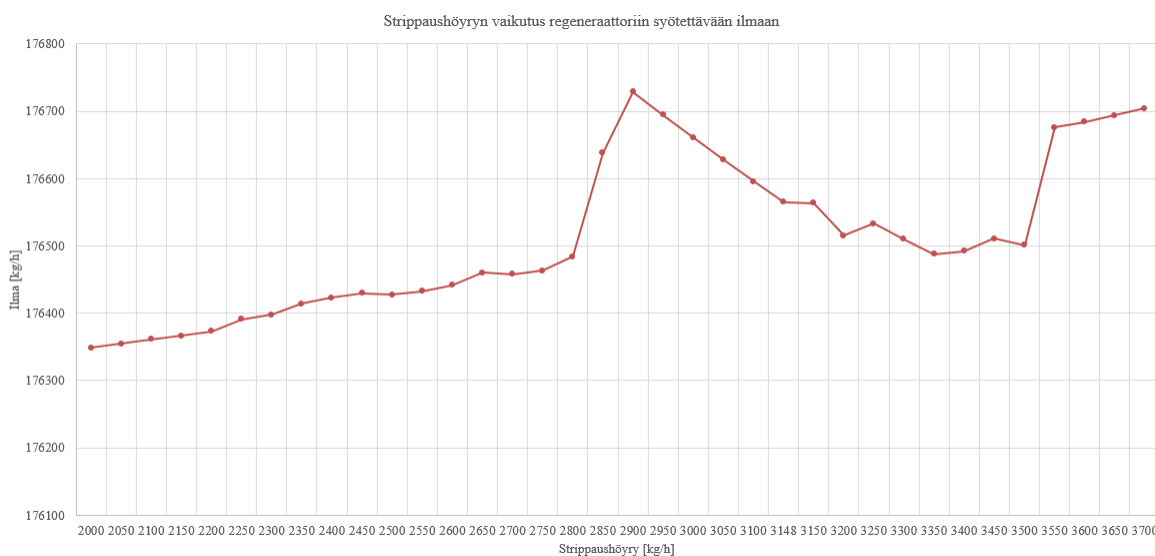
Kuva 54. Harjoitteen 7.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Reaktorin strippaushöyry	2007,000 kg/h	2005,000 kg/h	2010,000 kg/h	
3	2,000	Regeneraattorin lämpötila (Dense bed)	684,66 C			
4	3,000	Regeneraattorin lämpötila (Dilute phase)	694,69 C			
5	4,000	Katalyyttikierto	2217030 kg/h	2216997 kg/h	2217080 kg/h	1,000
6	5,000	Koksi	12367,51 kg/h			
7	6,000	Regeneraattoriin syötettävän ilman määrä	176349,1 kg/h			
8	7,000	Savukaasun happi	0,9419 vol %			

Kuva 55. Esimerkki harjoitteen 7.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana opitaan miten strippaushöyryn määrää vähentämällä regeneraattorin petien lämpötilat nousevat katalyyttiin jääneiden hiilivetyjen palamisreaktioista vapautuneen lämpöenergian takia. Tämän seurauksena katalyyttikierron määrä vähenee, sillä tarvitaan vähemmän katalyyttiä nostamaan syötön lämpötila haluttuun reaktiolämpötilaan. Samalla huomioidaan miten ilman määrä vähenee. Katalyytissä on enemmän hiilivetyjä, jolloin ilman määrää tulisi lisätä näiden pois polttamiseksi. Savukaasujen happipitoisuus kuitenkin rajoittaa ilman määrää, joten pitääkseen savukaasujen happipitoisuuden vakiona ilman määrä vähenee. Ilman määrän vähentymiseen vaikuttaa myös koksen määrän marginaalinen lasku.

Harjoitteen alkutilanteen strippaushöyryn määrää on laskettu tasepäivän arvosta, sillä korkeammilla strippaushöyryn arvoilla mallin ennustama regeneraattoriin syötettävä ilman määrä käyttäytyy poikkeavasti. Korkeilla strippaushöyrymäärillä ilman määrä piikittelee eikä ole näyttöä siitä, että tapahtuuko näin todellisessa prosessissa. Kuvassa 56 on esitetty ilmamäärän piikittely strippaushöyryn vaikutuksesta.



Kuva 56. Ilman määrän muutos strippaushöyryn vaikutuksesta.

Ilman määrän piikittely vaikuttaa myös regeneraattorin petien lämpötiloihin, jotka puolestaan vaikuttavat katalyyttikierron määrään. Opetusharjoitteissa halutaan opettaa mahdollisimman todenmukaisesti FCC-prosessissa vallitsevat vuorovaikutussuhteet, joten tämän perusteella on päädytty kaventamaan operointirajoja sekä laskemaan alkutilanteen strippaushöyryn määrää. Operointirajaksi on ehdotettu 2000–2800 kg/h, sillä tällä välillä ilman määrä muuttuu lineaarisesti strippaushöyryn vaikutuksesta. Operointiaskeleeksi on ehdotettu 1 kg/h. Tyypillisesti strippaushöyryn määrää operoidaan korkeammalla tasolla, joten lopulliseen opetussimulaattoriin on mahdollista esimerkiksi skaalata strippaushöyryn määrä vastaamaan todellisen prosessiyksikön operointialuetta. Toinen vaihtoehto on laskea syöttötasoa, jolloin strippaushöyryä ei tarvitse yhtä paljon.

10.8 Reaktorin ja regeneraattorin välinen paine-ero

Kahdeksannen opetusharjoitteen tarkoituksena on opettaa reaktorin ja regeneraattorin välisestä paine-erosta ja sen säätämisestä. Paine-eron avulla katalyytti ja hiilivedyt kiertävät reaktorin ja regeneraattorin välillä oikeaan suuntaan. Paine-eroihin vaikuttaa reaktorin ja regeneraattorin paineet. Reaktorin painetta säädetään märkäkaasukompressorin imupaineella ja regeneraattorin painetta savukaasulinjassa olevalla luistiventtiilillä. (Letsch 2015; Sadeghbeigi 2020a) Reaktorin ja regeneraattorin välisestä paine-erosta on kerrottu

enemmän kappaleessa 8.8. Oppimistavoite saavutetaan harjoitteella 8.1 nostamalla nousuputken ulostulolämpötilaa, jolloin katalyyttikierron määrä kasvaa sekä regeneroidun katalyyttilinjan luistiventtiilin paine-ero laskee. Tämän jälkeen tasataan luistiventtiilien paine-erot säätämällä regeneraattorin painetta.

Harjoite 8.1: Reaktorin ja regeneraattorin välinen paine-ero

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa reaktorin ja regeneraattorin välisestä paine-erosta sekä kuinka sitä voidaan säätää regeneraattorin paineen säädöllä. Kuten kappaleessa 8.8 on todettu, regeneraattorin ja reaktorin paine-eron avulla katalyytti sekä hiilivedyt virtaavat oikeaan suuntaan. Reaktorin painetta säädetään märkäkaasukompressorin imupaineella ja regeneraattorin painetta ylimenolinjan venttiilillä.

Oppimistavoite saavutetaan nostamalla nousuputken ulostulolämpötilaa niin, että katalyyttikierron määrä muuttuu 100000 kg/h alkuperäisestä arvosta. Tämän seurauksena regeneroidun katalyytin linjassa paine-ero luistiventtiilin yli pienenee, sillä venttiilin avauma suurenee. Tämän jälkeen muutetaan regeneraattorin painetta niin, että paine-erot regeneroidun katalyyttilinjan luistiventtiilin ja käytetyn katalyyttilinjan luistiventtiilin yli saadaan tasattua 26 kPa:han. Reaktorin painetta on nostettu alkutilanteessa, jotta luistiventtiilien paine-erojen välillä on selkeä ero.

Tässä harjoitteessa pidetään reaktorin paine vakiona harjoitteen yksinkertaistamisen takia. Todellisessa prosessissa paine-eroja on mahdollista säätää sekä reaktorin, että regeneraattorin paineilla. Harjoitteen alkutilanne on esitetty kuvassa 57 ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta kuvassa 58.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	536,89 C	550,20 C	551,40 C	
3	2,000	Katalyyttikierto	2229934 kg/h	2330000 kg/h	2340000 kg/h	0,0000
4	3,000	Regeneroidun katalyytin luistiventtiilin paine	25,67 kPa	26,000 kPa	26,500 kPa	0,0000
5	4,000	Käytetyn katalyytin luistiventtiilin paine-ero	28,14 kPa	26,000 kPa	26,500 kPa	0,0000
6	5,000	Reaktorin paine	265,40 kPa			
7	6,000	Regeneraattorin paine	276,90 kPa	278,50 kPa	278,90 kPa	

Kuva 57. Harjoitteen 8.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	Nousuputken ulostulolämpötila	550,80 C	550,20 C	551,40 C	
3	2,000	Katalyyttikierto	2335032 kg/h	2330000 kg/h	2340000 kg/h	1,000
4	3,000	Regeneroidun katalyytin luistiventtiilin paine	26,20 kPa	26,000 kPa	26,500 kPa	1,000
5	4,000	Käytetyn katalyytin luistiventtiilin paine-ero	26,20 kPa	26,000 kPa	26,500 kPa	1,000
6	5,000	Reaktorin paine	265,40 kPa			
7	6,000	Regeneraattorin paine	278,70 kPa	278,50 kPa	278,90 kPa	
8						

Kuva 58. Esimerkki harjoitteen 8.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Regeneraattorin paineen hyväksymisrajat ovat yhteydessä nousuputken ulostulolämpötilaan. Korkeammalla nousuputken ulostulolämpötilalla regeneraattorin paineen tulee olla minimirajaa korkeampi. Harjoitteen aikana ymmärretään miten nousuputken lämpötilaa nostamalla katalyyttikierron määrä kasvaa, jolloin regeneroidun katalyyttilinjan luistiventtiilin paine-ero ja käytetyn katalyyttilinjan luistiventtiilin paine-ero laskee alkuperäisestä. Paine-erojen kasvaessa luistiventtiilien välillä pystytään regeneraattorin painetta nostamalla tasaamaan paine-erot. Samalla katalyyttikierron määrä kasvaa, sillä korkeamman paineen takia katalyytti kulkee helpommin regeneraattorista nousuputkeen.

Regeneraattorin paineelle on ehdotettu operointirajaksi 266–290 kPa ja operointiaskeleeksi 0,1 kPa. Regeneraattorin paineen operoinnin minimiraja on sidottu reaktorin paineeseen. Prosessin toiminnan kannalta regeneraattorissa tulee olla korkeampi paine kuin reaktorissa. Nousuputken ulostulolämpötilan operointiaskelel sekä operointirajat ovat samat kuin harjoitteessa 2.1.

10.9 ZSM-5 lisäaineen vaikutus

Yhdeksannen opetusharjoitteen oppimistavoitteena on opettaa ZSM-5 lisäaineen vaikutus propeenin saantoon ja bensiinin oktaanilukuun. ZSM-5 lisäaineella kasvatetaan kevyiden olefiinien, kuten propeenin muodostumista sen suosiessa pitkien matalaoktaanisten parafiiniketjujen sekä olefiinien krakkautumista kevyiksi olefiineiksi. Täten saadaan nostettua kevyiden jakeiden saantoa bensiinijakeen kustannuksella. (Sadeghbeigi 2020a) ZSM-5 lisäaineen vaikutuksesta on kerrottu tarkemmin kappaleessa 8.10. Oppimistavoite saavutetaan harjoitteella 9.1 muuttamalla ZSM-5 lisäaineen pitoisuutta katalyytissä niin, että propeenin saanto kasvaa. Nousuputken ulostulolämpötila pidetään harjoitteessa vakiona.

Harjoite 9.1: ZSM-5 lisäaineen vaikutus propeenin saantoon ja bensiinin oktaanilukuun

Harjoitteen oppimistavoite on opettaa miksi ZSM-5 lisäainetta lisätään katalyytiin sekaan. Kuten kappaleessa 8.10 on todettu, ZSM-5 lisäaineella kasvatetaan pääasiallisesti FCC-prosessissa propeenin saantoa bensiinijakeen kustannuksella. ZSM-5 lisäaine parantaa katalyyttisen krakkauksen selektiivisyyttä, jonka seurauksena kevyempien jakeiden saannot kasvavat ja vastavuoroisesti bensiinin saanto laskee.

Oppimistavoite saavutetaan nostamalla ZSM-5 lisäaineen pitoisuutta katalyytin seassa niin, että propeenin saanto nousee 7,5 wt-%:iin. Samalla harjoitteessa tulee huomioida mitä tapahtuu C₃- ja C₄-jakeiden sekä bensiinin massavirroille. Kuvassa 59 on esitettyä harjoitteen alkutilanne ja esimerkki hyväksytystä tuloksesta on esitetty kuvassa 60.

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	ZSM-5 määrä kokonaisinventariosta	0,000000 wt %	7,000	7,300	
3	2,000	Propeenin saanto	5,1568562 wt %	7,490	7,600	0,0000
4	3,000	C3	16126,87 kg/h			
5	4,000	C4	29504,73 kg/h			
6	5,000	BE	124477,2 kg/h			

Kuva 59. Harjoitteen 9.1 alkutilanne (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

	A	B	C	D	E	F
1	Kriteeri	Muuttuja	Tulos	Min	Max	Arvosana
2	1,000	ZSM-5 määrä kokonaisinventariosta	7,200000 wt %	7,000	7,300	
3	2,000	Propeenin saanto	7,5611235 wt %	7,490	7,600	1,000
4	3,000	C3	22598,97 kg/h			
5	4,000	C4	35210,46 kg/h			
6	5,000	BE	114057,2 kg/h			

Kuva 60. Esimerkki harjoitteen 9.1 hyväksytystä tuloksesta (KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023).

Harjoitteen aikana opitaan miten lisättäessä ZSM-5 lisäainetta katalyytiin sekaan tuotetaan enemmän kevyitä jakeita, kuten propeenin ja vähemmän bensiinijakeita. Tämä on seurausta ZSM-5 lisäaineen tehostamasta katalyyttisestä krakkauksesta, jolloin bensiinijakeen kustannuksella tuotetaan enemmän haluttuja kevyempiä jakeita. Opetusharjoitteelle on

etsitty sopiva operointiaskel ja operointirajat. Ehdotettu operointiaskel on 0,1 wt-% ja operointirajaksi on ehdotettu 0–10 wt-% ZSM-5 lisäaineen määrälle katalyytin kokonaisinventaarista.

10.10 Yleinen harjoitepohja

Laadittujen opetusharjoitteiden lisäksi lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetaan kymmenes opetusharjoite, missä opetussimulaattorin käyttäjän on mahdollista muuttaa jokaista työssä läpikäytyä operointimuuttujaa/-parametria. Tämän avulla mahdollistetaan useamman operointimuuttujan ja -parametrin välisen vuorovaikutussuhteen tutkiminen. Yleisessä harjoitepohjassa esitetään ehdotuksia mitä voi kokeilla kaikkien operointimuuttujien ja -parametrien ollessa käytössä. Esimerkiksi yleisellä harjoitepohjalla voi tutkia vielä tarkemmin miten eri operointimuuttujien ja -parametrien muutos vaikuttaa savukaasujen muodostumiseen ja sitä kautta höyryn tuotantoon. Koulutussuunnitelman opetusharjoitteista höyryn tuotantoon kiinnitetään huomiota vain harjoitteessa 1.2.

Höyryntuotannon lisäksi yleisessä harjoitepohjassa opetussimulaattorin käyttäjä voi palata harjoitteeseen 2.2, missä etsitään bensiinijakeen maksimikohta. Tässä harjoitteessa on mahdollista tutkia miten bensiinijakeen saanto sekä bensiinijaetta kevyemmät jakeet käyttäytyvät tämän pisteen ylittyessä. Harjoitepohjalla voi myös tutkia nousuputken ulostulolämpötilan ja ZSM-5 lisäaineen vuorovaikutusta saantorakenteeseen. Kuten harjoitteessa 9.1 on opittu ZSM-5 lisäaine tehostaa C₃-jakeen muodostusta bensiinijakeen kustannuksella. Tällä harjoitepohjalla voi tutkia mitä tapahtuu, kun nousuputken ulostulolämpötilaa ja ZSM-lisäaineen pitoisuutta muutetaan.

Saantorakenteen lisäksi ehdotuksena voi olla kevytkaasun typpipitoisuuden käyttäytymisen tutkiminen nousuputken ulostulolämpötilan vaikutuksesta. Ilmiötä voi korostaa muuttamalla samalla syötön tyypin pitoisuuksia. Kuten kappaleessa 8.4 on kerrottu, nousuputken ulostulolämpötilalla vaikutetaan kevytkaasun typpipitoisuuteen. Työssä esitettyjen operointimuuttujien/-parametrien lisäksi yleiseen harjoitepohjaan voisi lisätä reaktorin paineen säädön, jolloin opetussimulaattorin käyttäjän on mahdollista tutkia miten sen muutos vaikuttaa prosessiin. Samalla voi palata harjoitteeseen 8.1 ja tutkia miten reaktorin paineen säädön muutokset vaikuttavat paine-eroihin.

11 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

Tässä työssä laadittiin koulutussuunnitelma Nesteen Porvoon jalostamon leijukatalyyttisen krakkausyksikön (Fluid Catalytic Cracking, FCC) opetussimulaattorille. Koulutussuunnitelman tarkoituksena on opettaa FCC-yksikön kemiaa sekä operointimuuttujien ja -parametrien vaikutusta prosessiin ja prosessissa vallitsevaan lämpötasapainoon. Koulutussuunnitelma koostuu työn teoriaosaan perustuen yhdeksästä eri aiheesta, joihin kuhunkin on laadittu yksi tai useampi opetusharjoite. Jokaiselle opetusharjoitteelle on etsitty tavoite sekä hyväksymisrajat, joilla tavoite katsotaan ratkaistuksi. Näiden lisäksi muutettavalle operointimuuttujalle tai -parametrille on ehdotettu operointirajoja ja operointiaskelta. Hyväksymisrajoja laatiessa on huomioitu harjoitteen vaativuus. Hyväksymisrajat eivät voi olla liian kapeita, jotta harjoitteista ei tulisi liian vaikeasti ratkaistavia. Hyväksymisrajat eivät voi olla erityisen laajojakaan, jolloin harjoite on liian helposti ratkaistavissa ja harjoitteessa tapahtuva ilmiö jää mahdollisesti oppimatta. Opetusharjoitteiden simulointitiedostot on laadittu käyttämällä kaupallisen simulointiohjelmiston Petro-SIMin FCC-SIM simulointimallia, joka on kalibroitu vastaamaan suorituskyyvyltään todellista prosessiyksikköä. Simulointitiedostot toimivat myöhemmin rakennettavan opetussimulaattorin laskennan taustalla.

Koulutussuunnitelman opetusharjoitteiden järjestystä laatiessa on huomioitu FCC-yksikössä vallitsevat vuorovaikutussuhteet. Prosessiyksikön lämpötasapainon takia yhden operointimuuttujan tai -parametrin muutos vaikuttaa useampaan operointimuuttujaan, jolloin yhden operointimuuttujan tai -parametrin vaikutusta on haastava opettaa kerralla. Laaditussa koulutussuunnitelmassa käsitellyt aiheet järjestyksessä ovat; syötön lämpötila, nousuputken ulostulolämpötila, katalyytti–öljysuhde, syötön koostumus, regeneraattoriin syötettävä ilma, reaktoriin syötettävä strippaushöyry, reaktorin ja regeneraattorin välinen paine-ero sekä katalyytin sekaan lisättävä ZSM-5 lisäaine.

Syötön lämpötilaa käsittelevässä opetusharjoitteessa opetetaan ensin miten kylmäsyötöllä säädetään kokonaissyötön lämpötilaa ja vaikutetaan polttoaasun kulutukseen. Tämän jälkeen opetetaan miten kokonaissyötön lämpötilalla vaikutetaan koko prosessiin. Nousuputken ulostulolämpötilan avulla opetetaan taas konversiokäsite sekä tutkitaan saantorakenteen muutosta nousuputken ulostulolämpötilan perusteella. Toisessa

harjoitteessa etsitään myös bensiinijakeen maksimikohta. Katalyytti-öljysuhteen käsite opetetaan kolmannessa opetusharjoitteessa kahden harjoitteen avulla, joista ensimmäisessä muutetaan syöttötasoa ja toisessa katalyyttikierron määrää. Neljännessä opetusharjoitteessa yhdistetään edellä opitut asiat ja maksimoidaan C₃-jaetta.

Syötön ominaisuuksista käsitellään syötön tiheys, tislauk käyrä, typpipitoisuus ja lopuksi yleisesti kevyemmän syötön vaikutus. Syötön tiheyden muutoksella opetetaan tiheyden käsite sekä aromaatti- ja nafteenipitoisuuksien vaikutus saantorakenteeseen niiden vaikuttaessa syötön krakkautuvuuteen ja sitä kautta FCC-yksiköstä saataviin tuotteisiin. Tislauk käyrän avulla opetetaan aromaatti- ja nafteenipitoisuuksien karakterisoinnista sekä tislauk käyrän muutoksen vaikutus yleisesti FCC-prosessiin. Typpipitoisuuden muutoksella opetetaan emäksisen typen ja kokonaistypen ero sekä miten emäksinen typpi deaktivoi katalyyttiä. Kevyemmän syötön muutoksella opetetaan todelliseen prosessiin pohjautuvilla esimerkeillä miten sillä on vaikutusta yksikön lämpötasapainoon.

Syötön ominaisuuksien jälkeen koulutus suunnitelmassa opetetaan miten regeneraattoriin syötettävä ilma vaikuttaa savukaasujen happipitoisuuteen ja prosessin lämpötasapainoon. Tämän jälkeen opetetaan reaktoriin syötettävän strippaushöyryn tarkoitus ja sen vaikutus prosessiin. Toiseksi viimeisessä opetusharjoitteessa opetetaan regeneraattorin ja reaktorin välisestä paine-erosta ja miten sitä on mahdollista säätää regeneraattorin paineella. Lopuksi opetetaan miten katalyytin sekaan lisättävällä ZSM-5 lisäaineella kasvatetaan propeenisaantoa. Näiden lisäksi lopulliseen opetussimulaattoriin rakennetaan kymmenes opetusharjoite, missä on käytössä kaikki työssä esitetyt operointimuuttujat ja -parametrit.

Opetusharjoitteiden päätteeksi yksikköä opiskelevalla henkilöllä tulisi olla kattava kokonaiskuva FCC-prosessista ja sen kemiasta. Oppimisen tueksi harjoitteisiin on työssä ehdotettu erilaisia kuvaajia, joissa esitetään opetettavaa ilmiötä käyttäjän asettamien operointipisteiden kautta. Kuvaajien avulla tuetaan prosessissa tapahtuvien ilmiöiden ymmärtämistä ja oppimista. Kuvaajia tulkitessa tulee opetussimulaattorin käyttäjän huomioida, että kuvaajassa näkyvät tulokset pätevät vain harjoitteen olosuhteissa. Esimerkiksi syötön laatu, katalyytin aktiivisuus, katalyytin sekaan lisättävän ZSM-5 lisäaineen määrä ja nousuputken ulostulolämpötila vaikuttavat FCC-yksikön saantorakenteeseen ja konversioon. Harjoitteissa on myös huomioitu tutkittavien operointimuuttujien ja -parametrien määrä, jos harjoitteessa olisi liian monta tutkittavaa asiaa ei opetettavaa ilmiötä välttämättä sisäistetä kunnolla.

Työssä on yritetty käsitellä mahdollisimman tarkasti ja laajasti FCC-yksikössä tiedossa olevat operointimuuttujat ja -parametrit. Työn aikana havaittiin kuitenkin muutama ongelma simulointimallin ennustamien tulosten kanssa. Esimerkiksi tutkittaessa syötön lämpötilan vaikutusta prosessiin havaittiin mallin ennustavan eri höyryn määriä samoilla kylmäsyötön arvoilla. Tämä voi liittyä esimerkiksi höyryn lämpötilan säätömoduulin iterointiin tai mallin toleransseihin, sillä höyryn määrän vaihteluväli ei ollut suuri. Tämä ei vaikuta oppimistavoitteen saavuttamiseen, mutta on kuitenkin hyvä huomioida opetussimulaattorin rakennusvaiheessa. Tämän lisäksi tutkittaessa strippaushöyryn vaikutusta prosessiin havaittiin ilmamäärän piikittelyä. Tämän seurauksena operointirajoja täytyi laskea, jotta opetusharjoitteissa opetettava oppimistavoite olisi mahdollisimman todenmukainen. Lopullisessa opetussimulaattorissa strippaushöyryn määrä on mahdollista skaalata vastaamaan todellista prosessia. Vaihtoehtoisesti on mahdollista kokeilla syöttötason laskemista, jolloin tarvittava strippaushöyryn määrä on alhaisempi.

Koulutussuunnitelmaan sisällytetyistä aiheista syötön ominaisuuksia olisi jatkossa hyvä käsitellä vielä enemmän, sillä niillä on merkittävä vaikutus FCC-yksikön toimintaan. Jo käsiteltyjen aiheiden lisäksi esimerkiksi syötön ominaisuuksista hiiltojäännöksen merkitys sekä rikin jakautuminen tuotteiden välillä voisivat olla mielenkiintoisia aiheita opettaa opetusharjoitteilla. Opetusharjoitteissa olisi myös hyvä huomioida energian kulutus. Tähän liittyen opetussimulaattorin pohjakuvaan voisi sisällyttää energian kulutukseen liittyvät mittarit yhden painikkeen taakse. Energian käytön optimointi on erityisen tärkeää jalostamotoiminnan kannattavuutta ajatellen.

Energian kulutusta ja tuotantoa sivutaan opetusharjoitteissa 1.1 ja 1.2, joissa kiinnitetään huomioita syötön esilämmitysuunin polttokaasun kulutukseen sekä lämmöntalteenottokattilan höyryn tuotantoon. Tähän työhön ei ollut mahdollista sisällyttää enempää prosessin energiankulutukseen liittyviä opetusharjoitteita, mutta kokonaisuuden optimointia ajatellen aihe on tärkeä, joten simulointimalliin olisi hyvä saada mallinnettua esimerkiksi kuumasyötön esilämmityksen lämmönvaihdinsarja. Tämän avulla uunin polttokaasun kulutuksen sekä höyryntuotantoon on mahdollista kiinnittää enemmän huomiota. Kuumentaaessa kuumasyöttöä enemmän kylmäsyöttöä ei tarvitse kuumentaa niin paljon, jolloin uunin polttokaasun kulutus vähenee. Samalla kuitenkin FCC-yksikön höyryn tuotanto vähenee, sillä kuumasyöttöön siirtyvä lämmitysteho on pois kattilaveden kuumentamisesta ja vaatii siten optimointia.

Lähteet

- Adel, M. 2023a. KTO3 käsikirja. Prosessikuvaus. Nesteen sisäinen dokumentti.
- Adel, M. 2023b. NKJT käsikirja. Prosessikuvaus. Nesteen sisäinen dokumentti.
- Alfke, G. Irion, W. & Neuwirth, O. S. 2007. Oil Refining. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (Ed.).
- Ancheyta, J. J. 2011. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. Hoboken, NJ: Wiley.
- Bonifay, R. & Marcilly, C. 2000. 5 Catalytic Cracking. In: Leprince, P. 2000. Petroleum Refining: Vol. 3: Conversion Processes. Pierre Leprince (ed.). Place of publication not identified: Editions Technip.
- Britannica, The Editors of Encyclopaedia. 2023. Octane number. Encyclopedia Britannica. [Nettisivu]. [Viitattu 30.10.2023]. Saatavilla: <https://www.britannica.com/technology/octane-number>
- Caeiro, G. et al. 2007. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil. Applied catalysis. A, General. [Online] vol. 320. s. 8–15.
- Cerqueira, H. S. Caeiro, G. Costa, L. & Ribeiro, R. F. 2008. Deactivation of FCC catalysts. Journal of molecular catalysis A: Chemical. 292 (1), s. 1–13.
- Chen, Y.-M. 2006. Recent advances in FCC technology. Powder technology. [Online] 163 (1), s. 2–8.
- Coker, A. K. 2015. Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants. Volume 3. 4th ed. Waltham, Massachusetts: Gulf Professional Publishing.
- ASTM International. 1998. D1159 Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration. In: Drews, A.W. 1998. Manual on Hydrocarbon Analysis: (MNL 3). 6th Edition. s. 213–221.

Fahim, M. A. Alsahhaf, T. A. Elkilani, A. 2010. Chapter 8: Fluidised Catalytic Cracking. In: Fahim, M. A. Alsahhaf, T. A. Elkilani, A. 2010. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier. s. 199 – 235.

Farshi, A. et al. 2010. FCC Process Role in Propylene Demands. *Petroleum science and technology*. Vol. 29 (9), s. 875–885.

García-Dopico, M. 2015. Modelling fluidized catalytic Cracking unit stripper efficiency. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 21(1) s. 95–105

Han, I.-S. & Chung, C.-B. 2001. Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part I: Process modeling. *Chemical engineering science*. 56(5), s. 1951–1971.

Jarullah, A. T. Aysar, T. Awad, N. A. & Mujtaba, I. M. 2017 Optimal design and operation of an industrial fluidized catalytic cracking reactor. *Fuel (Guildford)*. 206. s. 657–674.

Jiménez-García, G. Aguilar-López, R. & Maya-Yescas, R. 2011. The fluidized-bed catalytic cracking unit building its future environment. *Fuel (Guildford)*. [Online] 90 (12), s. 3531–3541.

John, Y. M. Patel, R. & Mujtaba, I. M. 2017. Modelling and simulation of an industrial riser in fluid catalytic cracking process. *Computers & chemical engineering*. [Online] 106. s. 730–743.

Jones, D. S. J. & Treese, S. A. 2015. Petroleum Products and a Refinery Configuration. In: Jones, D. S. J. Treese, S. A. & Pujadó P. R. 2015. *Handbook of Petroleum Processing*. 2nd ed. 2015. [Online]. Cham: Springer International Publishing. s. 53 – 125.

Kaiser, M. J. Klerk, A. Gary, J. H. Handwerk, G. E. 2020. Chapter 27 Fluid Catalytic Cracking. In: Kaiser, M. J. Klerk, A. Gary, J. H. Handwerk, G. E. 2020. *Petroleum Refining: Technology, Economics, and Markets*. 6th edition. CRC Press. s. 481 – 506.

KBC A Yokogawa Company. 2023a. Petro-SIM. [Nettisivu]. [Viitattu 7.7.2023]. Saatavilla: <https://www.kbc.global/process-optimization/technology/simulation-software/petro-simulation-software/>

KBC A Yokogawa Company. 2023b. Reactor Suite. [Nettisivu]. [Viitattu 7.7.2023].
Saatavilla: <https://www.kbc.global/process-optimization/technology/simulation-software/petro-sim-reactor-suite/>

KBC A Yokogawa Company 2023c. FCC-SIM™ Technical Datasheet. [Viitattu 11.7.2023].
Saatavilla: https://www.kbc.global/uploads/files/software/KBC_FCC-SIM.pdf

KBC A Yokogawa Company. 2023d. Petro-SIM brochure. [Nettisivu]. [Viitattu 4.10.2023].
Saatavilla: <https://www.kbc.global/resources/downloads/petro-sim-brochure.pdf>

KBC Advanced Technologies Limited 2004–2023.

Khande, A.R. Dasila, P.K. Majumder, S., Maity, P. & Thota, C. 2021. Recent Developments in FCC Process and Catalysts. In: Pant, K.K. Gupta, S.K. & Ahmad, E. 2021. Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability. Springer, Cham.

Letzsch, W. 2015. Fluid Catalytic Cracking (FCC). In: Petroleum Refining. In: Jones, D. S. J. et al. 2015. Handbook of Petroleum Processing. 2nd ed. 2015. Cham: Springer International Publishing. s. 261 – 317.

Liu, Y. A. 2018. Petroleum refinery process modeling: integrated optimization tools and applications. Weinheim: Wiley-VCH.

Maya-Yescas, R. Villafuerte-Macías, E. F. Aguilar, R. & Salazar-Sotelo, D. 2005. Sulphur oxides emission during fluidised-bed catalytic cracking. Chemical engineering journal. Lausanne, Switzerland. [Online] 106 (2), s. 145–152.

Murzin D. Y. 2015. Chapter 6.4 Fluid Catalytic Cracking. Chemical Reaction Technology. Berlin, Saksa. Walter de Gruyter GmbH. s. 170-182.

Nafis, A. D. Detrick, A. K. & Mehlberg, L. R. 2015. Alkylation in Petroleum Processing. In: Petroleum Refining. In: Jones, D. S. J. et al. 2015. Handbook of Petroleum Processing. 2nd ed. 2015. Cham: Springer International Publishing. s. 436 – 452.

Nag, A. 2016. Fluid Catalytic Cracking Units and Residue Fluid Catalytic Cracking Units. In: Distillation & Hydrocarbon Processing Practices. PennWell. s. 403–434.

Neste Oyj. 2018. FCC teoriavalmennus. Nesteen sisäinen dokumentti.

Paappanen, J. 2021. FCC yleistä. Operointiohje. Nesteen sisäinen dokumentti.

Parkash S. 2003. Fluid Catalytic Cracking. In: Parkash, S. 2003. Refining Processes Handbook. Kidlington: Elsevier. s. 114 – 128.

Pinheiro, C. I. C. et al. 2012. Fluid Catalytic Cracking (FCC) Process Modeling, Simulation, and Control. *Industrial & engineering chemistry research*. 51(1), s. 1–29.

Robinson. P. R. & Hsu, C. S. 2017. Petroleum and Its Products. In: Kent, J.A. Bommaraju, T. V. Barnicki, S. D. 2017. Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. Springer International Publishing AG. Cham, Switzerland.

Roussel, J-C. & Boulet, R. 1995a. Characterization of Crude Oils and Petroleum Fractions. In: Wauquier, JP. 1995. Petroleum Refining, Volume 1 - Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets. Editions Technip.

Roussel, J-C. & Boulet, R. 1995b. Fractionation and Elemental Analysis of Crude Oils and Petroleum Cuts. In: Wauquier, JP. 1995. Petroleum Refining, Volume 1 - Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets. Editions Technip.

Sadeghbeigi R. 2020a. Fluid catalytic cracking handbook: an expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units. 4th edition. Kidlington, Oxford: Butterworth-Heinemann.

Sadeghbeigi R. 2020b. Fluid catalytic cracking handbook: an expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units. 4th edition. Kidlington, Oxford: Butterworth-Heinemann. Ref. Keyworth, D.A. Reid, T. Asim, M. Gilman, R. 1992. Offsetting the cost of lower sulfur in gasoline, in: Presented at NPRA Annual Meeting, New Orleans, LA, 22 – 24.

Sadeghbeigi R. 2020c. Fluid catalytic cracking handbook: an expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units. 4th edition. Kidlington, Oxford: Butterworth-Heinemann. Ref. Reid, T.A. 1993. The effect of ZSM-5 in FCC catalyst. Presented at World Conference on Refinery Processing and Reformulated Gasolines. San Antonio. s. 23–25.

Sadeghbeigi, R. 2012. Fluid catalytic cracking handbook an expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units. 3rd ed. Oxford, UK: Elsevier/Butterworth-Heinemann.

- Schaschke, C. 2014. A Dictionary of Chemical Engineering. New York, USA: Oxford University Press. s. 262.
- Speight, J. G. 2014. The Chemistry and Technology of Petroleum (5th edition). Baton Rouge: CRC Press.
- Suullinen tiedonanto, Mazen Adel (Käyttöinsinööri), 20.6.2023c.
- Suullinen tiedonanto, Riikka Määttä (Process Specialist), 18.7.2023.
- Suullinen tiedonanto, Esa Lehtikoinen (Senior Process Specialist), 11.10.2023.
- Suokas, S. 2022. Opetusharjoitteet reformointiyksikön opetussimulaattoriin. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu.
- Upreti, S. R. 2017. Process modeling and simulation for chemical engineers: theory and practice. 1st ed. New York: Wiley.
- Upton, L.L. Rosser, F.S. Hemler, C.L. Palmas, P. Bell, L.E. Reagan, W.J. & Hedrick, B.W. 2004. Fluid Catalytic Cracking (FCC) Units, Regeneration. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 11. s. 700-734.
- Van Landeghem, F. Nevicato, D. Pitault, I. Forissier, M. Turlier, P. Derouin, C. & Bernard, J. R. 1996. Fluid catalytic cracking: modelling of an industrial riser. Applied catalysis. A, General. 138 (2), s. 381–405.
- Vogt, E. T. & Weckhuysen, B. M. 2015. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. Chemical Society reviews. 44 (2), s. 7342–7737.
- Wauquier, JP. 1995. Petroleum Refining, Volume 1 - Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets. Editions Technip.
- Yang, S.H., Yang, L. & He, C.H. 2001. Improve Safety of Industrial Processes Using Dynamic Operator Training Simulators. Process Safety and Environmental Protection. vol.79. no.6. s. 329-338.

