LAPPEENRANTA-LAHTI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY LUT
School of Engineering Science

Chemical Engineering

Chemical and Process Engineering

Juuso Aaltovirta

Krakkausyksikön katalyytin käyttöiän monitorointi

Diplomityö 2020

Tarkastaja: Prof. Tuomas Koiranen

Ohjaajat: DI Esa Tamminen

DI Esa Lehikoinen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Juuso Aaltovirta

Krakkausyksikön katalyytin käyttöiän monitorointi

Diplomityö 2020

95 sivua, 33 kuvaa, 33 taulukkoa, 8 yhtälöä ja 2 liitettä

Tarkastajat: Professori Tuomas Koiranen

Hakusanat: Vetykrakkaus, katalyytin deaktivoituminen, deaktivoitumisnopeus,

Tämän diplomityön tavoitteena on tutkia Nesteen Porvoon jalostamon vetykrakkaus-yksikön (VK) reaktorien katalyyttien aktiivisuutta ja deaktivoitumista käyttämällä hyödyksi yksiköstä kerättyä tasedataa. Katalyytti on kriittinen osa yksikön operoinnin kannalta, joten sen jäljellä olevasta aktiivisuudesta on tärkeää olla tietoinen koko käyntijakson ajan. Jotta tämä on mahdollista, yksiköstä kerätään säännöllisesti tasedataa sitä varten, koska katalyytistä itsestään ei voida ottaa näytteitä kesken käyntijakson.

Työn kirjallisessa osassa on esitelty VK-yksikön toiminta yksikössä tapahtuvien reaktioiden kanssa. Tämän lisäksi tutkittiin katalyytin deaktivoitumista ja siihen vaikuttavia tekijöitä,

kuten syötön mukana tulevia epäpuhtauksia. Työssä käytettiin yksiköstä aiemmin tehtyä Petro-SIM simulointimallia.

Soveltavassa osassa käytiin läpi kuinka yksiköstä kerättyä tasedataa on tuotettu. Yksiköstä kerättyä tasedataa hyödynnettiin yksikön simulointimallissa, jonka avulla viritettiin katalyytin deaktivoituminen vastaamaan reaktoreissa tapahtuvaa katalyytin todellista deaktivoitumista. Katalyytin käyttöiän arvioimista varten etsittiin tarkastelluille ajanjaksoille optimaaliset deaktivoitumisnopeuden arvot. Deaktivoitumisen virittämiseen käytettiin kahta erilaista menetelmää, jossa toisessa huomioitiin tasedatan laatu mukaan.

Katalyytin deaktivoituminen saatiin simulointiohjelman luomien ennusteiden perusteella vastaamaan hyvin katalyytin todellista deaktivoitumista, sekä löydettiin työn kirjallisuusosan pohjalta syitä katalyytin deaktivoitumisnopeuden arvon vaihteluihin.

Työn tuloksena todettiin, että simulointimallin avulla on mahdollista hyvinkin tarkasti seurata katalyytin aktiivisuutta ja siinä tapahtuvaa deaktivoitumista. Tämä vaatii kuitenkin säännöllistä tasedatan keräämistä yksiköstä, sekä etenkin tarkkuutta näytteiden ottamisessa ja sen ajoituksessa. Työssä käytettyä menetelmää on mahdollista käyttää tuotannonsuunnittelun apuna suunniteltaessa pidempiä tai lyhyempiä operointijaksoja yksikössä. Tätä menetelmää voidaan kuitenkin kehittää vielä entisestään, jolloin saadaan yksityiskohtaisempaa tietoa katalyytin aktiivisuudesta, deaktivoitumisesta sekä katalyytin eliniästä.

ABSTRACT

Lappeenranta-Lahti University of Technology

School of Engineering Science

Chemical Engineering

Juuso Aaltovirta

Deactivation monitoring of cracking unit catalyst

Master's Thesis 2020

95 pages, 33 figures, 33 tables, 8 equations and 2 appendices

Examiner: Professor Tuomas Koiranen

Keywords: Hydrocracking, catalyst deactivation, deactivation rate

The aim of this Master's Thesis is to study the activity and deactivation of the catalyst in the hydrocracking unit reactors at Neste Porvoo refinery by using data collected from the unit. The catalyst plays a critical part of the operation of the unit, so it is important to be aware of its remaining activity throughout the operation cycle. In order to accurately assess the activity of the catalyst, data is collected regularly from the unit, as it is not possible to take samples of the catalyst during the operating cycle.

In the literature part of this study the hydrocracking unit is introduced with the reactions taking place in the unit. In addition catalyst deactivation and factors affecting it, such as feed

impurities, were studied. The Petro-SIM simulation model made for the unit was used in this study.

In the experimental part of this study it is reviewed how the data has been collected. The collected data were utilized in a simulation model to tune the catalyst deactivation to correspond to the actual catalyst deactivation in the reactors by finding the optimal deactivation rate for the time periods considered to estimate the catalyst life. Two different methods were used to tune deactivation, one taking into account the quality of the data.

Catalyst deactivation based on the predictions created by the simulation program, corresponds well to the actual catalyst deactivation, and based on plant data reasons were found for changes of the catalyst deactivation rate.

As a result, it was found that using tuned simulation model it is possible to monitor the activity and deactivation of the catalyst very accurately. However, this requires regular collection of data from the unit, and in particular better accuracy and timing collecting samples. The method used in this study can be used as a tool when planning longer or shorter operating cycles for the unit. However, this method can be further developed to provide more detailed information on catalyst activity, deactivation and catalyst lifetime.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Neste Oyj:n Porvoon jalostamolle 1.10.2019 - 30.4.2020 välisenä aikana. Haluan kiittää Nestettä mahdollisuudesta tehdä mielenkiintoinen ja haastava diplomityö.

Haluan esittää suurenmoiset kiitokset ohjaajilleni Esa Tammiselle ja Esa Lehikoiselle, joiden järjestelmällisellä ohjauksella ja avulla oli suuri merkitys diplomityössäni. Kiitokset myös professori Tuomas Koiraselle työni tarkastamisesta.

Lisäksi haluan kiittää esimiehiäni Jannea ja Timoa myönteisestä suhtautumisesta opintojani kohtaan töiden ohessa. Kiitos kuuluu myös perheelleni, ystävilleni sekä vuoron työkavereilleni, jotka ovat omalta osaltaan auttaneet ja tukeneet minua tämän matkan aikana.

Porvoossa, 17.6.2020

Juuso Aaltovirta

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO 10

LYHENNELUETTELO 12

1 JOHDANTO 12

1.1 Työn tausta 13

1.2 Tavoitteet 13

2 VETYKRAKKAUSPROSESSI 14

3 VETYKRAKKAUSYKSIKÖN KUVAUS 17

3.1 Rikinpoisto 20

3.2 Typenpoisto 22

3.3 Hapenpoisto 24

3.4 Olefiinien hydraus 25

3.5 Aromaattiset yhdisteet 26

3.6 Katalyyttimyrkyt 28

4 KATALYYTIN DEAKTIVOITUMINEN 31

4.1 Koksaantuminen 32

4.2 Myrkyttyminen 32

SOVELTAVA OSA 34

5 MONITOROINTI 34

5.1 Datan kerääminen 35

5.2 Datan prosessointi 37

5.3 Taseiden muodostaminen ja täsmäys 40

5.4 Simulointimallin kalibrointi ja tulosten tarkastelu 40

5.5 Katalyytin deaktivoitumisen seuraaminen 44

5.6 Katalyytin käyttöiän arvioiminen 48

6 KATALYYTIN DEAKTIVOINNIN VIRITYS 50

6.1 Yksinkertainen deaktivoinnin viritys 51

6.1.1 Painottamaton tasedata 54

6.1.2 Painotus kokonaismassataseen mukaan 60

6.1.3 Painotus kokonaismassataseen ja vetyatomitaseen mukaan 62

6.2 Yksityiskohtainen deaktivoinnin viritys 68

6.2.1 Aromaattihydraustasapainon aktiivisuus 70

6.2.2 Aromaattihydrauksen tasapainovakio 74

6.2.3 Deaktivoitumistekijät AAC1 & AAB1 75

6.2.4 Krakkaustekijä ”AA” 77

6.2.5 Krakkausaktiivisuuden deaktivoitumisnopeus 78

6.2.6 Typpivaikutus hydraukseen 80

7 TULOKSET 82

8 JOHTOPÄÄTÖKSET 89

LÄHTEET 92

LIITTEET 96

SYMBOLILUETTELO

A	frekvenssitekijä	[1/h]
a	konsentraatio	[mol/l]
Ea	aktivointienegia	[J/mol]
F_{cor}	todellinen massavirta	[kg/h]
F_{TOP}	automaatiojärjestelmän näyttämä massavirta	[kg/h]
i	tasedatojen lukumäärä	[-]
j	prosessiparametrien lukumäärä	[-]
k	reaktionopeusvakio	[1/h]
N	katalyyttipetien lukumäärä	[-]
n	tasedatojen lukumäärä	[-]
OF	kohdefunktio	[-]
r	reaktionopeus	[mol/h]
R	yleinen kaasuvakio	[J/mol K]
t	aika	[h]
T	lämpötila	[K]
$WABT_i$	katalyyttipedin painotettu kokonaislämpötila	[K]
$WABT_{ovr}$	reaktorin painotettu lämpötila	[K]
Wc_i	painoprosentti katalyyttipetiä kohden	[p-%]
w_i	painokerroin	[-]

$w_{i,h}$	painokerroin vetyatomitaseelle	[-]
$w_{i,k}$	painokerroin kokonaismassataseelle	[-]
X_e	prosessiparametrin ennustettu arvo	[-]
X_m	prosessiparametrin mitattu arvo	[-]
ρ_{cor}	todellinen tiheys	[kg/m^3]
ρ_{TOP}	tiheys suunnittelupisteessä	[kg/m]

LYHENNELUETTELO

EOR	Käyntijakson loppu
HGO	Raskas kaasuöljy
LVGO	Kevyt kaasuöljy
PNA	Parafiinit, nafteenit, aromaatit
RT3	Raakaöljyn tislausyksikkö
SOR	Käyntijakson alku
TT2	Tyhjötislausyksikkö
WABT	Katalyytin massalla painotettu katalyyttipedin keskilämpötila
VHVI	Perusöljy-yksikkö
VK	Vetykrakkausyksikkö
VKT	Vetykrakkauksen tyhjötislausyksikkö
ÖPIZ	VK:n pohjaöljy

1 JOHDANTO

Öljynjalostukseen kuuluu merkittävänä osana hiilivetyjen krakkaaminen, jossa hiilivetyjä pilkotaan yksinkertaisimmiksi yhdisteiksi korkea-arvoisempien tuotteiden johdosta. Yksi yleisimmistä krakkausmenetelmistä on vedyn avulla tapahtuva krakkaaminen, vetykrakkaus. Vetykrakkaus tapahtuu vedyn lisäksi korkeassa lämpötilassa ja paineessa katalyytin läsnä ollessa. Katalyytillä on vedyn lisäksi suuri rooli reaktoreissa tapahtuvaan krakkausprosessiin, minkä takia katalyytin aktiivisuudesta halutaan olla käyntijakson aikana tietoisia sen hiipuessa vähitellen, eli deaktivoituessa.

Neste Oyj:n jalostamolla Porvoossa sijaitsevaa vetykrakkausyksikköä (VK) operoidaan pääosin katalyytin asettamia rajoitteita vasten reaktorien operointilämpötilaa muuttamalla. Katalyytin deaktivoituessa sen aktiivisuutta voidaan kompensoida reaktorilämpöjä nostamalla. Se ei ole kuitenkaan mahdollista kuin tiettyyn pisteeseen asti, jonka jälkeen yksikkö vaatii alasajon ja katalyytin vaihdon.

Yksikön tilaa seurataan useiden prosessimittausten avulla, joista voidaan päätellä myös katalyytin aktiivisuuden osalta eri asioita. Prosessimittausten lisäksi yksiköstä otetaan näytteitä säännöllisesti, jotta ollaan paremmin tietoisia yksikön tilasta ja siellä tapahtuvista asioista, esimerkiksi syötön ja tuotteiden laadusta. Yksikön käyntijakson aikana on kuitenkin mahdotonta ottaa reaktorin katalyytistä näytettä ja analysoida tämän perusteella sen tilaa.

Tässä työssä käytetään hyväksi yksiköstä kerättyä tasedataa katalyytin käyttöiän monitoroimista varten. Tasedatan lisäksi apuna käytetään Petro-SIM simulointiohjelmaa, joka on laajasti jalostus – ja petrokemiateollisuudessa käytössä oleva simulointiohjelma. VK-yksiköstä luodun simulointimallin avulla on mahdollista esimerkiksi seurata katalyytin aktiivisuutta ja ennustaa katalyytin käyttöikää.

1.1 Työn tausta

Porvoon jalostamolla on viime vuosina ryhdytty kiinnittämään aiempaa enemmän huomiota yksiköiden optimointiin, erityisesti taseiden täsmäykseen, jossa yksikköön sisään menevien virtojen tulisi täsmätä ulostulevien virtojen kanssa. Prosessimittauksista laskettu yksikön tase harvemmin kuitenkaan täsmää.

Jalostamon eri yksiköistä on luotu simulointimalleja yksiköiden toiminnan paremmin ymmärtämiseksi ja optimoimiseksi. VK-yksikkö on yksi näistä, joita on alettu tarkastelemaan lähemmin syksyn 2017 huoltopysäytyksen jälkeen. Huoltopysäytyksen yhteydessä VK-yksikön reaktorien katalyytit vaihdettiin uusiin, joiden olisi tarkoitus kestää seuraavaan vuoden 2020 huoltopysäytykseen asti. Katalyytinvaihdon jälkeen yksiköstä on alettu säännöllisesti keräämään tasedataa. Tässä työssä on tarkoitus keskittyä VK-yksikön reaktoreihin ja sen katalyytin käyttöiän monitoroimiseen käyttäen hyödyksi yksiköstä kerättyä tasedataa.

1.2 Tavoitteet

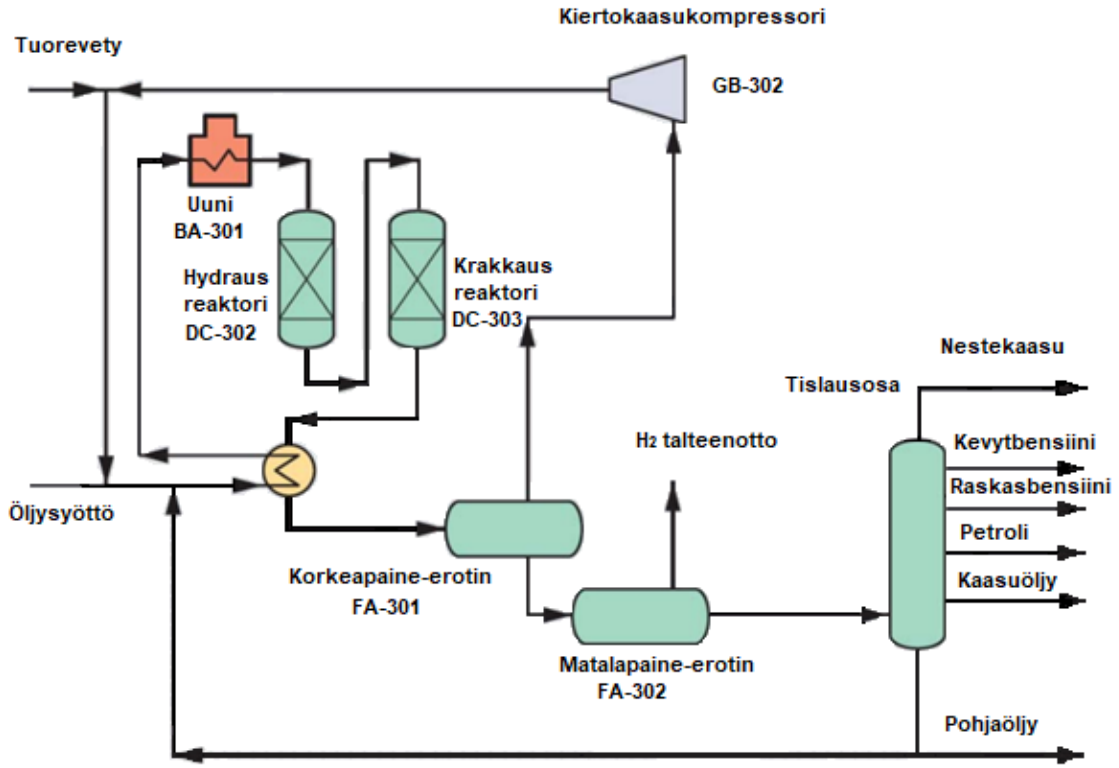
Tämän diplomityön tavoitteena on parantaa simulointimallin avulla ymmärrystä VK-yksikön reaktorien ja katalyytin toimintaan ja käyttäytymiseen liittyen. Simulointimallin avulla on mahdollista tasedataa hyödyntäen saada yksityiskohtaisempaa tietoa katalyytin senhetkisestä tilasta, sekä myös arvioida sen jäljellä olevaa käyttöikää. Tarkoituksena olisi, että yksikön käyttöinsinöörit saisivat tämän työn pohjalta uuden työkalun, jota voitaisiin käyttää hyödyksi yksikön tuotannonsuunnitelussa niin lyhyen, kuin myös pidemmän operointijakson suunnittelussa ja sitä kautta saavuttaa mahdollisesti kustannussäästöjä. Tämän lisäksi tavoitteena olisi lisätä huomiota tasenäytteiden ottamisen tärkeydestä sekä kiinnittää entistä enemmän huomiota yksikön tasehetken aikaiseen ajoon laadukkaan tasedatan saamiseksi.

2 VETYKRAKKAUSPROSESSI

Vetykrakkaus on jalostusprosessi, jossa raskaita hiilivetyjä pilkotaan kevyemmiksi katalyytin ja korkean vetypaineen avulla. Se on monipuolisuutensa takia suosituimpia öljynjalostusprosesseja (Speight, 2011)

Vetykrakkausyksikkö on hyvin yleinen nykyaikaisessa öljynjalostuksessa ja siitä löytyy käyttötarkoituksen mukaan erilaisia vaihtoehtoja. Tavallisesti vetykrakkausyksikkö on joko yksi- tai kaksivaiheinen. Porvoon öljynjalostamolla on yksivaiheinen ”once-through”-menetelmällä toimiva vetykrakkausyksikkö, jossa on kaksi kiintopetireaktoria. Kiintopetireaktorit lastataan katalyyteillä yhtä käyntijaksoa varten, jonka jälkeen katalyytit vaihdetaan. Käyntijakson pituus on tyypillisesti 2-3 vuotta.

Vetykrakkausyksikkö voidaan jakaa karkeasti reaktori- ja tislausosaan. Reaktoriosa koostuu prosessiuunista, kahdesta kiintopetireaktorista, tuore- ja kiertovetykompressorista sekä korkea- ja matalapaine-erottimesta. Tislausosa koostuu kahdesta tislauskolonnista sekä kaasuöljy- ja petrolistripperistä. Kuvassa 1 on havainnollistettu Porvoon jalostamolla sijaitsevaa VK-yksikköä.

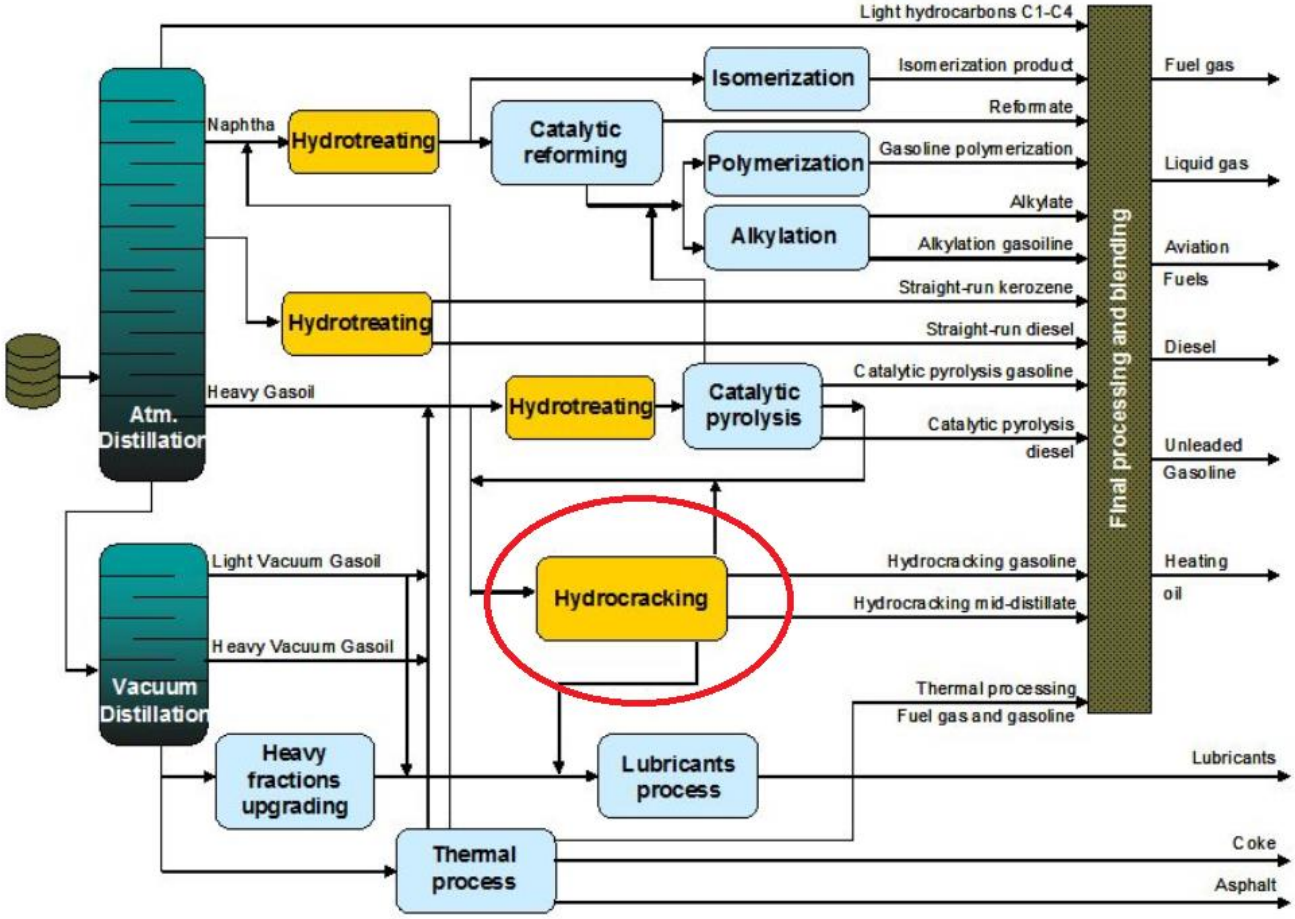


Kuva 1. Havainnollistava kuva Porvoon jalostamolla sijaitsevasta vetykrakkausyksiköstä. Mukaillen Jechura, 2018, *Hydroprocessing: Hydrotreating & Hydrocracking*.

Reaktoriosassa yksikköön tuleva syöttö esilämmitetään prosessiuunissa BA-301. Tämän jälkeen esilämmitetty syöttö johdetaan vetysyötön kanssa kahden sarjassa olevan reaktorin läpi. Ensimmäisessä reaktorissa DC-302 syötön mukana tulevat epäpuhtaudet, typpi-, rikki- ja happiyhdisteet hydrataan hydrauskatalyytin avulla rikkivedyksi, ammoniakiksi ja vedeksi. Toisessa reaktorissa DC-303 hiilivetymolekyylit pilkotaan krakkauskatalyytin ja vedyn avulla lyhyemmiksi hiilivetymolekyyleiksi.

Tislausosassa erotetaan yksikön tuotteet toisistaan tislauskolonneissa. Ensiksi butaaninpoistokolonnissa DA-301 erotetaan kevyet nestekaasujakeet. Tämän jälkeen pääkolonnissa DA-302 erotetaan loput yksiköstä tuotteena saatavat komponentit, kevytbensiini, raskasbensiini, petroli, kaasuöljy sekä pohjaöljy. Porvoon öljynjalostamolla VK-yksikkö sijaitsee öljynjalostusketjussa raakaöljyn tislausyksikön (RT3) jälkeen. VK-yksikön pääasiallinen öljysyöttö on kuitenkin tyhjötislausyksiköstä (TT2) saatava kevyt kaasuöljy (LVGO). Öljysyötön maksimoimiseksi

yksikköön otetaan mukaan raakaöljytislauksen (RT3) raskasta kaasuöljyä (HGO). VK-yksikön päätuote on pohjaöljy (ÖPIZ), joka ajetaan vetykrakkauksen tislausyksikön (VKT) kautta VHVI-yksikölle. VK-yksikön ajotapaa on muokattu vuosien varrella. Ennen yksikköä pyrittiin ajamaan isolla konversiolla maksimoimalla tisleiden määrä. Nykyään yksiköstä halutaan maksimoida pohjaöljymäärä, jota säädetään perusöljy-yksikkö VHVI:n halutun tuotelaadun perusteella. Tämän johdosta yksikön muilla tuotteilla ei ole tarkkoja laatuvaatimuksia ja ne ajetaan muihin yksiköihin jatkojalostettaviksi. Kuvassa 2 on havainnollistettu VK-yksikön sijaintia öljynjalostusketjussa. (Mälkönen, 2018).



Kuva 2. VK-yksikön sijainti öljynjalostusketjussa. (Bezergianni, 2012)

3 VETYKRAKKAUSYKSIKÖN KUVAUS

Esilämmitetty öljysyöttö syötetään hydrausreaktoriin reaktorin päältä yhdessä tuore- ja kiertovedyn kanssa kaksifaasivirtauksena. Hydrausreaktorin yläosassa reaktorisyötöltä otetaan suurin liike-energia pois hajottamalla virtaus tulohajottimella (engl. *inlet diffuser*). Tämän tarkoitus on jakaa reaktoriin tuleva prosessivirta tasaisesti sekä suojata katalyyttiä mekaaniselta hajoamiselta. Prosessivirran epätasainen jakautuminen reaktorissa johtaa tuotteen laadun heikentymiseen, hotspotteihin katalyyttipedissä sekä lyhyempään käyntijaksoon katalyytin deaktivoitumisnopeuden kasvaessa. Lopullisesta prosessivirran jakautumisesta vastaa syötönjakajat, jotka sijaitsevat ennen jokaista katalyyttipetiä (Otwinowski, 2015).

Reaktorit koostuvat usein kahdesta tai useammasta katalyyttipedistä. VK-yksikön reaktorikonfiguraatio on kuvattu yhden reaktorin avulla kappaleen lopussa kuvassa 3. Syötönjakajan jälkeen ensimmäisenä on suojakatalyyttikerros**.** Suojakatalyyttikerros on esikäsittely hydrausreaktoriin tulevalle syötölle ennen hydrauskatalyyttiä. Se koostuu erikokoisista ja -muotoisista katalyyttipartikkeleista suuremmasta pienempään, joiden avulla suojataan edempänä reaktorissa olevaa katalyyttiä isommalta painehäviöltä. Syötön mukana tulevat organometallit, kuten nikkeli ja vanadiini, poistetaan myös tässä vaiheessa, koska hydraus- ja krakkauskatalyytit eivät pysty käsittelemään suuria määriä metalleja.

Metallisten epäpuhtauksien poistossa (engl. *demetallization*) käytetään NiMo-katalyyttiä, joka muodostaa reaktiotuotteena esimerkiksi NiS ja V_3S_4 tyyppisiä metallisulfideja. Metallisulfidit kerrostuvat metallinpoistokatalyytin huokosiin peittäen sen pinnan, jolloin metallinpoistokatalyytin huokoset tukkeutuvat vähitellen (Oliveira 2007). Suurin katalyyttimyrkky on kuitenkin raakaöljystä peräisin oleva arseeni, joka voidaan poistaa käyttämällä Ni-katalyyttiä, jolloin reaktiotuotteena muodostuu nikkeliiniä (NiAs). Poistamalla suurin osa katalyyttimyrkyistä ennen varsinaista krakkauskatalyyttiä, pidennetään yksikön käyntijaksoa ja vähennetään suunnittelemattomia prosessihäiriöitä painehäviöstä tai katalyytin likaantumisesta johtuen (Van Kooperen, 2017).

Suojakatalyyttikerroksen ja metallinpoiston jälkeen hydrausreaktorissa on hydrauskatalyytti. Hydrauskatalyyttinä käytetään yleensä korkea-aktiivista NiMo- tai CoMo-katalyyttiä rikin, typen, hapen ja muiden epäpuhtauksien poistoon vedyn avulla. Rikinpoistossa orgaaniset rikkiyhdisteet reagoivat rikkivedyksi (H_2S), typenpoistossa orgaaninen typpi reagoi ammoniakiksi (NH_3) ja hapenpoistossa happipitoiset yhdisteet reagoivat hiilivedyiksi ja vedeksi. Näiden lisäksi tapahtuu selektiivistä hydrausta olefiineille ja aromaateille, jossa kaksoissidoksia sisältävät olefiinit muuttuvat tyydyttyneiksi hiilivedyiksi ja osa aromaattisista yhdisteistä muuttuu nafteeneiksi. (Jones ja Pujadó, 2006)

Krakkauskatalyytti on bifunktionaalista katalyyttiä, jossa katalyytin pinnalla on sekä metallisia että happamia kohtia tiettyjen reaktioiden tapahtumiseksi. Krakkauskatalyytin bifunktionaalisuudella tarkoitetaan katalyytin kahta eri tehtävää, krakkausfunktiota ja hydraus-dehydrausfunktiota. Krakkautuminen saadaan aikaan happamalla kantaja-aineella, kun taas hydraus-dehydrausfunktio metallien avulla. Hapan kantaja-aine koostuu amorfisesta oksidista (piioksidi), kiteisestä zeoliitistä (Y-zeoliitti) ja sideaineesta tai kiteisen zeoliitin ja amorfisten oksidien seoksesta. Krakkaus- ja isomerointireaktiot tapahtuvat happamassa kantaja-aineessa.

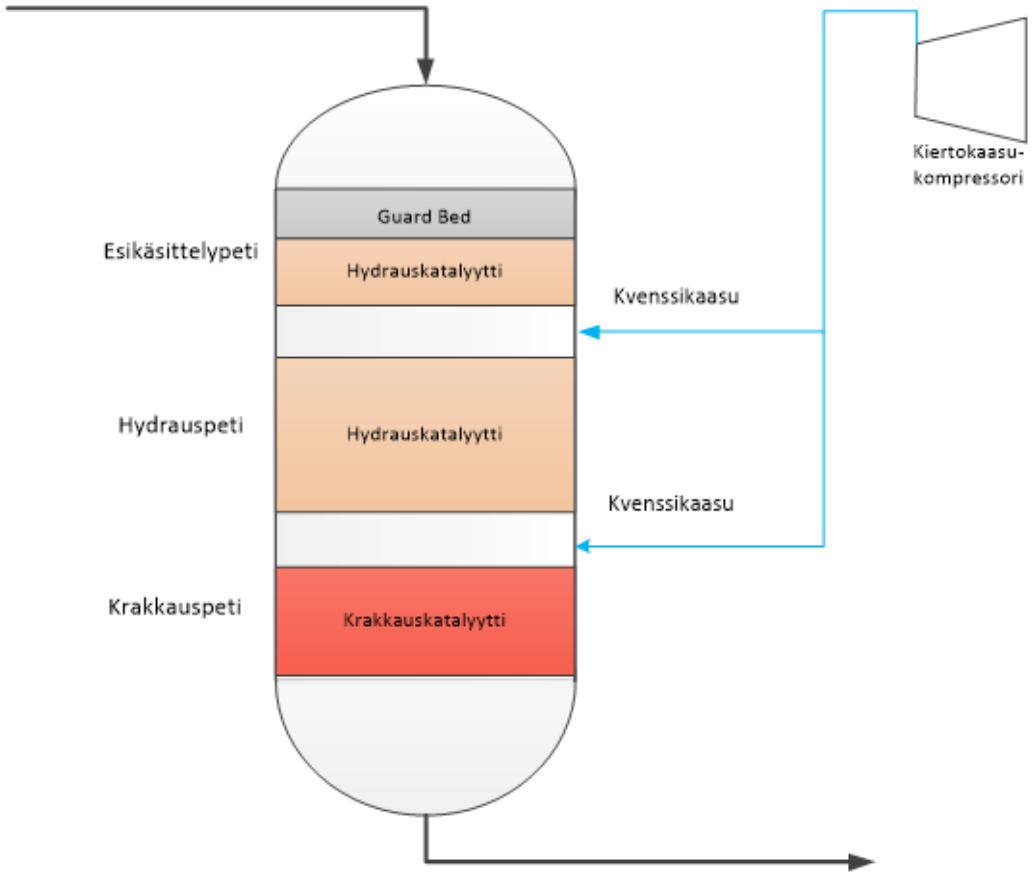
Metallit, joiden avulla tapahtuu hydraus-dehydrausfunktio, voivat olla jalometalleja (palladium, platina) tai epäjaloja metalleja (molybdeeni, volframi, koboltti, nikkeli). Nämä metallit hydraavat ja katalysoivat syöttöä tehden siitä reaktiivisemman krakkaamista ja heteroatomien poistoa varten, sekä vähentävät koksin muodostumisnopeutta. Krakkaus- ja hydrausreaktioiden lisäksi tapahtuu myös jonkin verran toivottua isomeroitumista, dealkylointia sekä polyaromaattisten yhdisteiden hydrautumista. (Scherzer, 1996).

Krakkauskatalyyttinä käytetään nikkeli-volframi-katalyyttiä, jonka aktiivisuus määräytyy sen happopintojen perusteella. Katalyytin kantoaineena on yleensä joko alumiinioksidi, piioksidi tai hiili. Hydrauspedistä läpi pääsevä orgaaninen typpi neutraloi katalyytin happopintoja, jonka takia krakkauskatalyytti on huomattavasti aktiivisempaa reaktorin alemmilla tasoilla. Krakkauskatalyytin jälkeen on yleensä vielä jälkikäsittelypeti.

Jälkikäsittelypeti sisältää hydrauskatalyyttiä, jossa muutetaan krakkauspedeissä syntyneet merkaptaanit rikkivedyksi ja hiilivedyksi, koska merkaptaanirikkiä ei voida myöhemmin

stripata pois tuotteista toisin kuin rikkivetyä. Krakkauksessa syntyneet olefiinit hydrataan myös alkaaneiksi jälkikäsittelyssä. (Mälkönen, 2017)

Reaktoreita operoidaan noin 400 °C lämpötilassa ja 15 MPa paineessa. Reaktoreissa tapahtuvat reaktiot ovat eksotermisiä, jonka takia reaktorin lämpötilaa on pystyttävä hallitsemaan reaktioiden karkaamiselta. Lämpötilaa hallitaan syöttämällä katalyyttipetien väliin kvenssikaasua, jonka tehtävänä on jäähdyttää reaktorin lämpötilaa. Kvenssikaasu on kiertovetykompressorilta saatavaa kiertokaasua, joka koostuu pääosin vedystä. Katalyytin likaantuessa vähitellen, se menettää aktiivisuuttaan, jolloin myös yksikön konversio huononee. Tätä voidaan kuitenkin kompensoida nostamalla reaktorien operointilämpötilaa. (Jones ja Pujadó, 2006) Reaktoreille määritetään suurin sallittu operointilämpötila katalyytintoimittajien toimesta, jonka saavuttaminen tarkoittaa käyttöjakson päättymistä. Tämän takia vetykrakkausyksikön operointisuunnittelu perustuu paljolti katalyyttien valintaan ja niiden määrien optimointiin käyttöiän maksimoimiseksi. Ihannetilanteessa kaikki katalyytit deaktivoituvat lopullisesti samaan aikaan. (Murzin, 2015 & Parkash, 2003)



Kuva 3. VK-yksikön reaktorikonfiguraatio havainnollistettu yhden reaktorin avulla.

3.1 Rikinpoisto

Rikki muunnetaan öljynjalostuksessa rikkivedyksi hapettamalla merkaptaaneja, krakkaamalla tai poistamalla rikki vedyn avulla, joka on ensisijainen menetelmä vähärikkisten polttoaineiden tuottamiseen. Rikkiä löytyy kaikilta öljyjakeiden kiehumisalueilta satoina erilaisina orgaanisina rikkiyhdisteinä. Ne voidaan jaotella kuuteen rikkityyppiin, joita ovat: merkaptaanit, sulfidit, disulfidit, tiofeenit, bentsotiofeenit ja dibentsotiofeenit. Kuvassa 4 on esitettynä kunkin rikkiyhdistetyypin tyypillinen rikinpoistoreaktio:

Mercaptanes:

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

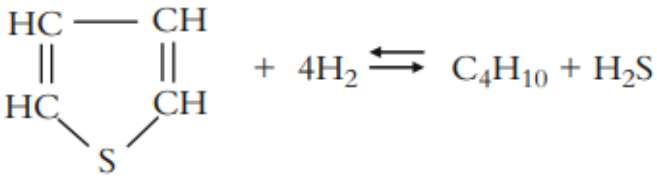
Sulphides:

$$R_2S + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S$$

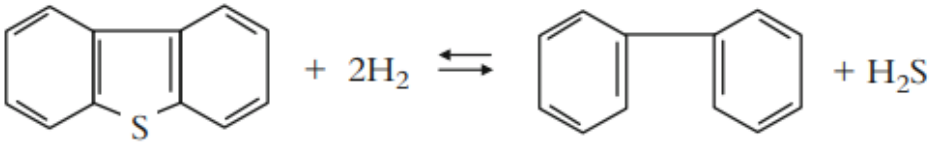
Disulphides:

$$(RS)_2 + 3H_2 \rightarrow 2RH + 2H_2S$$

Thiophenes:



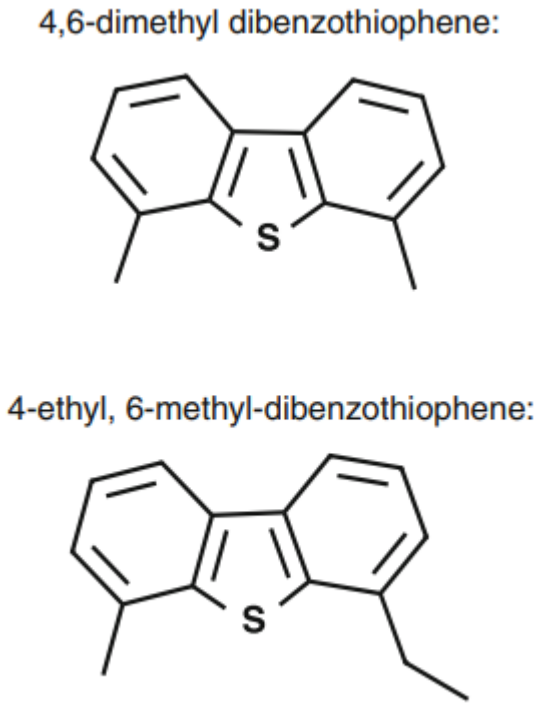
Dibenzothiophene



Kuva 4. Merkaptaanien, sulfidien, disulfidien, tiofeenien, ja dibentsotiofeenien tyypilliset reaktiot. (Fahim et al. 2010)

Rikinpoiston helppous hiilivetyjakeesta riippuu rikkityypistä. Vaikeammat rikkiyhdisteet löytyvät raskaimmista jakeista. Rikki on helpoiten poistettavissa teollisuusbensiinijakeissa esiintyvistä merkaptaaneista ja sulfideista, kun taas kaasuöljyjakeissa esiintyvät bentsotiofeenit ja dibentsotiofeenit ovat huomattavasti vaikeampia poistettavia. Erityisesti substituoidut dibentsotiofeenit, joissa substituentti sijaitsee rikkiatomin vieressä, 4-asemassa tai 4- ja 6-asemissa kaksinkertaisen substituution tapauksessa. Tällaisia yhdisteitä ovat

esimerkiksi 4-metyylidibentsotiofeeni ja 4,6-dimetyylibentsotiofeeni, joiden rakennekaavat on esitetty kuvassa 5.

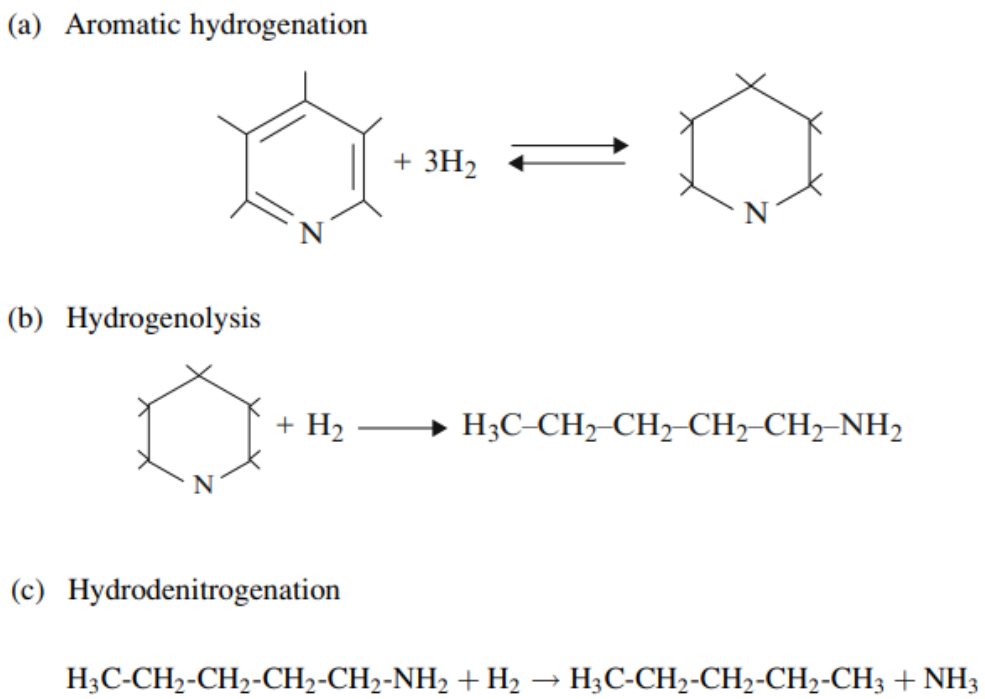


Kuva 5. Substituoitujen dibentsotiofeenien rakennekaavat, joista rikki on kaikkein vaikein poistaa. (P. Kokayeff et al. 2015)

3.2 Typenpoisto

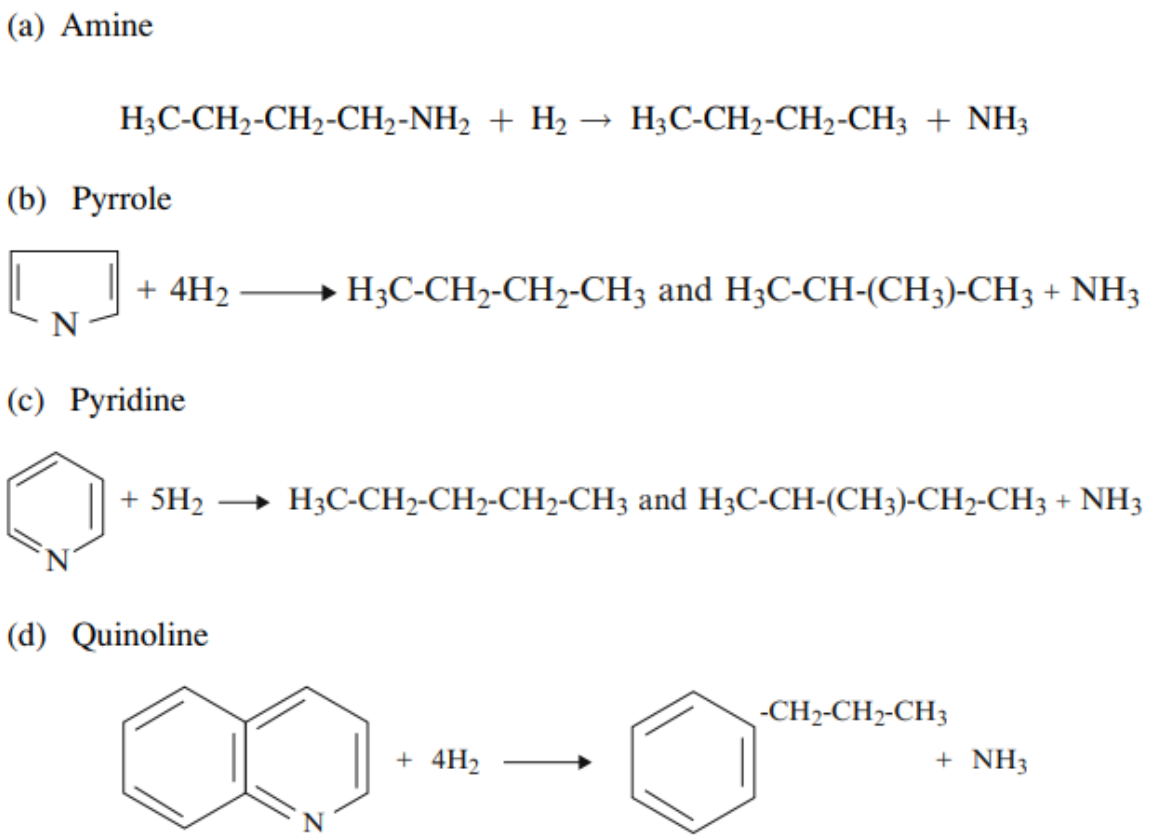
Orgaanisten typpiyhdisteiden poistaminen on vaikeampaa kuin rikin poistaminen, jonka takia se vaatii kovempia reaktio-olosuhteita suuremman lämpötilan ja paineen muodossa. Typen poistaminen kuluttaa enemmän vetyä erilaisen reaktiomekanismin johdosta. Typpi poistetaan vedyn avulla tyydyttämällä ensin aromaattinen yhdiste, jonka jälkeen typpi poistetaan ja muutetaan ammoniakiksi. Typenpoisto riippuu voimakkaasti vedyn osapaineesta, joka on myös rajoittava reaktiovaihe typenpoistossa. Typpiyhdisteiden molekyylien monimutkaisuus sekä määrä kasvaa kiehumisalueen kasvaessa. Typpiyhdisteitä

esiintyy enimmäkseen raskaimmissa öljyjakeissa viisi- ja kuusiatomisissa rengasrakenteissa. Kuvassa 6 on esitetty typenpoistomekanismi.



Kuva 6. Typenpoistomekanismi kuvattuna. (P. Kokayeff et al. 2015)

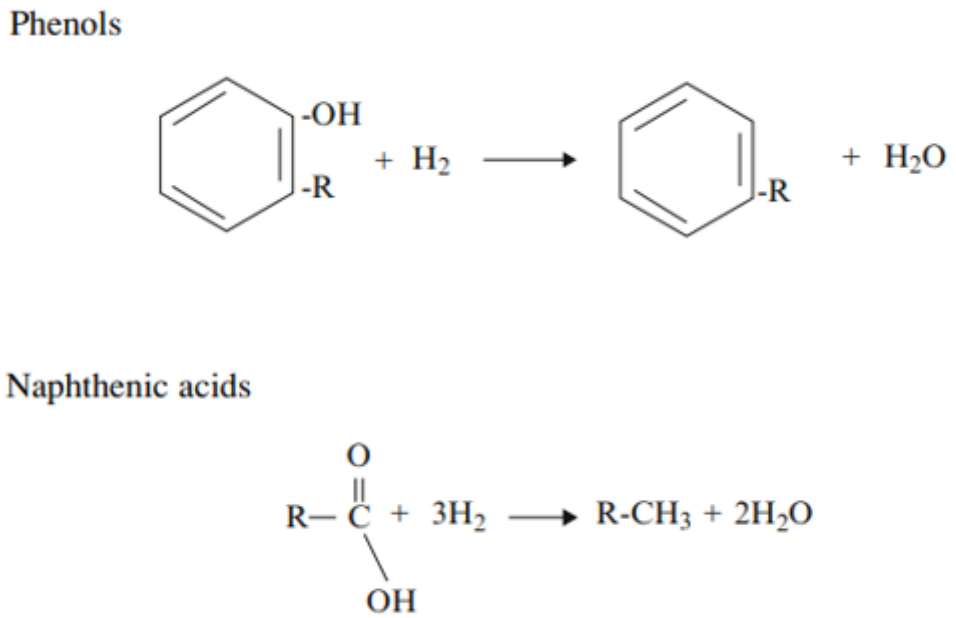
Pyridiini ja pyrroli ovat tyypillisimpiä typpeä sisältäviä yhdisteitä. Pyridiinit ovat vähemmän reaktiivisempia kuin pyrrolit, jotka taas adsorboituvat helpommin katalyyttiin vähentäen sen aktiivisuutta (Oliveira, 2007). Pyridiineistä ja pyrroleistä typpi on helposti poistettavissa. Muita typpeä sisältäviä yhdisteitä ovat kinoliinit, indolit, bentsokinoliinit ja karbatsolit. (Robinson, 2011). Kuvassa 7 on esitetty esimerkkejä typenpoistoreaktioista.



Kuva 7. Esimerkkejä typenpoistoreaktioista. (P. Kokayeff et al. 2015.)

3.3 Hapenpoisto

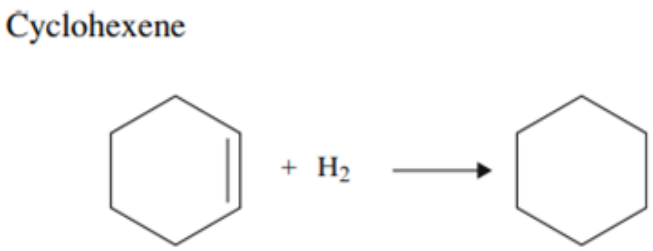
Useimmat öljyjakeet sisältävät pieniä määriä happea. Happea sisältävät yhdisteet reagoivat hiilivedyiksi ja vedeksi vedyn avulla. Happiyhdisteisiin kuuluvat karboksyylihapot, fenolit, nafteenihapot, furaanit sekä yhdisteet, jotka sisältävät happea ja rikkiä tai happea ja typpeä. Happiyhdisteitä muodostuu raakaöljyn kuljetuksessa ja varastoinnissa altistumisesta ilman kanssa. Pienen molekyylipainon yhdisteistä happi on helposti poistettavissa, mutta esimerkiksi furaanista happi on huomattavasti vaikeampi poistaa. Kuvassa 8 on esitetty esimerkki fenolin ja nafteenihapon hapen poistamisesta vedyn avulla.



Kuva 8. Fenolin ja nafteenihapon hapenpoisto vedyn avulla. (P. Kokayeff et al. 2015)

3.4 Olefiinien hydraus

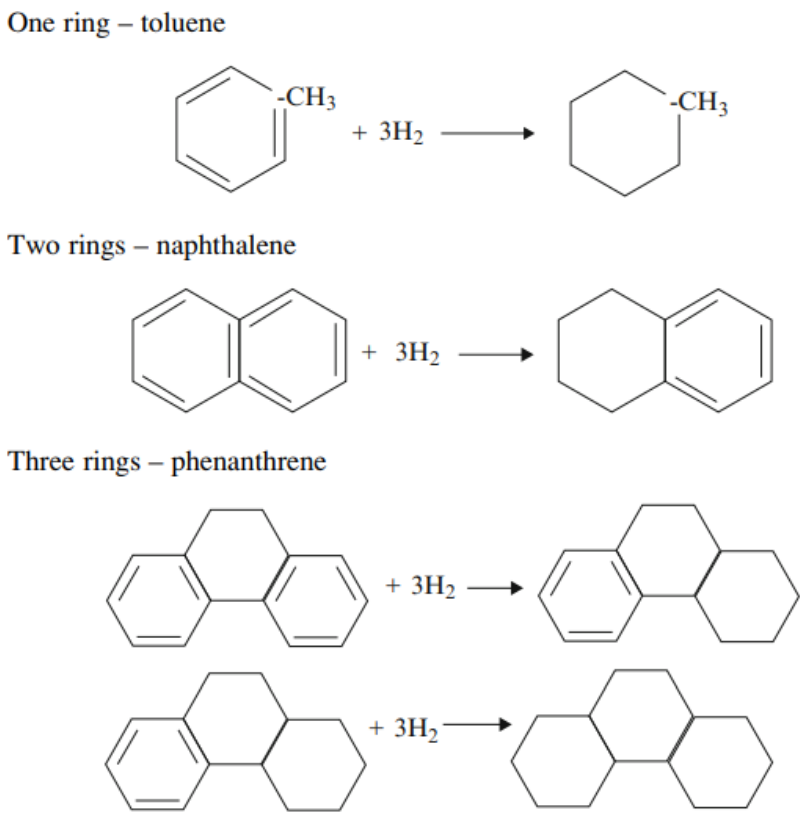
Olefiineja, eli alkeeneja muodostuu katalyyttisissä prosessiyksiköissä tai termisissä olosuhteissa. Ne ovat helposti muutettavissa parafiinisiksi hiilivedyiksi hydraamalla. Reaktiot ovat erittäin eksotermisiä, jonka takia ne voivat aiheuttaa koksin muodostumista katalyytin aktiiviseen pintaan tai uuneihin korkeissa lämpötiloissa. Yksikön syötöt eivät usein sisällä suuria määriä olefiineja, vaan niitä muodostuu etenkin krakkausreaktioissa. Kuvassa 9 on esitetty olefiinin hydrautuminen.



Kuva 9. Olefiinin hydraus. (P. Kokayeff et al. 2015)

3.5 Aromaattiset yhdisteet

Aromaattisia yhdisteitä esiintyy raakaöljyn tisleissä yksi-, kaksi- ja kolmerenkaisina aromaatteina, joita kutsutaan mono-, di- ja tri-aromaateiksi. Aromaattisten yhdisteiden hydrauksessa muodostetaan nafteeneja avaamalla yhdisteen rengasrakenne vaiheittaisen mekanismin avulla. Tri-aromaatit hydrautuvat ensiksi di-aromaatiksi ja edelleen mono-aromaatiksi. Mono-aromaattien hydraus on vaikeampaa, kuin di- ja tri-aromaattien hydraus, koska viimeisen aromaattisen renkaan avaaminen vaatii enemmän energiaa. Aromaattiset yhdisteet vaikuttavat tuotteiden ominaisuuksiin heikentämällä esimerkiksi dieselin setaanilukua ja savupistettä. Kuvassa 10 on esitetty polyaromaattisten yhdisteiden hydrautumismekanismi.



Kuva 10. Polyaromaattisten yhdisteiden hydraus vaiheittaisella mekanismilla. (P. Kokayeff et al. 2015)

Kaikki vetykäsittelyreaktiot ovat eksotermisiä, joka aiheuttaa reaktiolämpöjen nousua. Reaktion vapauttama lämpö vaihtelee eri reaktioiden ja yhdisteiden välillä. Orgaanisten yhdisteiden hydrautumiseksi tarvittavien vetymolekyylien lukumäärän kasvaessa, kasvaa myös vapautuvan lämmön määrä. Vetykäsittelyreaktioista vapautuvaa lämpöenergiaa on kuvattu kirjallisuudessa reaktorin mallintamista varten. Esimerkiksi Tarhan (1983) käytti seuraavia arvoja kaasuöljyn vetykäsittelyreaktioita varten, jotka on esitetty taulukossa 1. Taulukossa 2 on esitetty VK-yksikön syötössä esiintyviä yhdisteitä kiehumispisteiden mukaan. Yksikön syötön tislausalue on n. 275 °C - 540 °C.

Taulukko 1 Kirjallisuudessa esitettyjä arvoja lämpöenergian vapautumiselle vetykäsittelyreaktioissa.

Krakkaus	– 41 kJ/kmol
Typenpoisto	– 64,85 kJ/kmol
Hapenpoisto	– 68,2 kJ/kmol
Hydraus	– 125,52 kJ/kmol
Rikinpoisto	– 251 kJ/kmol

Taulukko 2 Yksikön syötössä esiintyviä yhdisteitä.

Yhdiste	Heteroatomit	Kiehumispiste (°C)
Dimetyylisulfidi	S	37,3
Tiofeeni	S	84,1
Dimetyylidisulfidi	S	109
Tolueeni	-	111
Pyrdiini	N	115
Pyrroli	N	129
Fenoli	O	181
Naftaleeni	-	218
Bentsotiofeeni	S	221
Kinoliini	N	237
4-Metyylidibentsotiofeeni	S	298
Dibentsotiofeeni	S	333
Fenantreeni	-	336
4,6-Dimetyylidibentsotiofeeni	S	365

3.6 Katalyyttimyrkyt

Nikkeli ja vanadiini ovat katalyyttimyrkkyjä, jotka esiintyvät raakaöljyssä porfyriiniyhdisteissä, enimmäkseen raskaissa asfalteeneissa. Ne saostetaan metallinpoistokatalyytin avulla sulfideiksi, jotka vähitellen tukkivat sen huokoset aiheuttaen katalyytin deaktivoitumista. Suuren huokoskoon takia metallinpoistokatalyyteillä on korkea metallinottokyky suhteutettuna sen tilavuuteen. Tällä estetään katalyyttimyrkkyjen pääsy alempiin katalyyttikerroksiin laskemaan niiden aktiivisuutta sekä huonontamaan selektiivisyyttä. (Schmidt ja Rasmussen, 2016)

Kuten aiemmin mainittiin, arseeni on kenties suurin katalyyttimyrkky. Se on yleistymässä synteettisten ja vaihtoehtoisten raakaöljyjen käytön lisääntymisen myötä. Se reagoi kemiallisesti aktiivisten katalyyttien kanssa muuttamalla katalyytin nikkeli nikkeliiniksi (NiAs). Jopa pieni määrä arseenia vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen pysyvästi, eikä katalyytin myrkyllisiä kohtia voida enää aktivoida uudelleen. Arseenin aktiivisuushäviö katalyytissä yhtä painoprosenttia kohden on noin 33 °C. Katalyytin arseenikapasiteetti riippuu voimakkaasti lämpötilasta, mitä suurempi katalyyttipedin lämpötila, sitä enemmän arseenia imeytyy katalyyttiin. Myös katalyytin nikkelipitoisuudella on huomattu olevan vaikutus katalyytin aktiivisuuteen. Katalyytit, jotka sisältävät korkeampia määriä nikkeliä, voivat kerätä jopa kuusi kertaa enemmän arseenia verrattuna katalyytteihin, joiden nikkelipitoisuus on alhaisempi. (Siegel ja Olsen, 2008)

Pii on yleisimpiä katalyyttimyrkkyjä, joita esiintyy petrokemiallisissa prosesseissa. Se aiheuttaa katalyytissä pysyvää deaktivoitumista. Pii on maltillisempi katalyyttimyrkky verrattuna muihin epäpuhtauksiin, kuten natriumiin tai arseeniin, sen aktiivisuushäviö yhtä painoprosenttia kohti katalyytissä on noin 3 - 6 °C. Yleisesti ottaen sen läsnäolo öljytuotteissa johtuu polydimetyylisiloksaanien (PDMS) käytöstä vaahdonestoaineena. Pii reagoi katalyytin pinnan kanssa muodostaen silikageeliä ja estämällä näin pääsyn katalyytin aktiivisiin kohtiin ja deaktivoimalla katalyyttiä. Pii tunkeutuu katalyytin huokosiin sen alumiinioksidipinnan läpi, eikä pelkästään jää katalyytin ulkopintaan. Katalyytin alumiinioksidin pinta-ala vaikuttaa suoraan katalyytin piikapasiteettiin samoin kuin operointilämpötila. (Olsen, 2012)

Natrium on vaikea katalyyttimyrkky, joka aiheuttaa katalyytin aktiivisuuden menetystä jo pienissä määrin. Se aiheuttaa sintraantumista katalyytin metallissa sekä neutraloi happokohtia, jolloin katalyytin aktiiviset reunakohdat vähenevät. Kalsium aiheuttaa natriumin tapaan jo pienissä määrin katalyytin aktiivisuuden menetystä, jonka takia on kriittistä pitää nämä pois VK-yksikön syötöstä, yksikön syötön suositeltu maksimiarvo natriumille on 0,5 ppm. (Siegel ja Olsen, 2008)

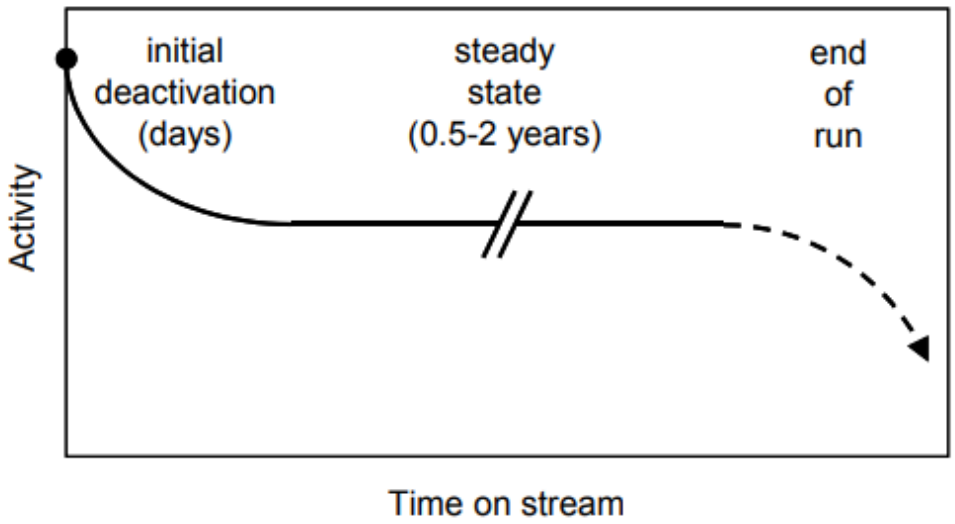
Rauta on hyvin yleinen syötön mukana tuleva epäpuhtaus. Sitä tulee ruosteena prosessin aiemmista vaiheista laitteiden tai putkistojen korrodoituessa. Rauta saostuu helposti lämmön ja rikkivedyn läsnä ollessa, jolloin se tukkii katalyyttipetien välitilat aiheuttaen painehäviötä.

Enimmät hiukkaset voidaan suodattaa suojakatalyyttikerroksessa, joka on rakennettu huokoisten katalyyttien partikkelikoon mukaan suuremmasta pienempään. Muussa tapauksessa rauta saostuisi hydrauskatalyytin pinnalle aiheuttaen lisää painehäviöitä. (Siegel ja Olsen, 2008)

4 KATALYYTIN DEAKTIVOITUMINEN

Katalyytin deaktivoituminen on fysikaalinen tai kemiallinen prosessi, joka vähentää katalyytin aktiivisuutta vähitellen. Deaktivoituminen voi olla tilapäistä tai pysyvää. Katalyytin deaktivoitumisen kolme päämekanismia ovat koksaantuminen, myrkyttyminen ja sintraantuminen Kahta ensimmäistä pidetään yleisempänä, jonka takia niistä on kerrottu enemmän kappaleissa 4.1 ja 4.2. (Boskovic ja Baerns, 2004).

Vetykäsittely-yksiköissä on tyypillistä, että katalyytti deaktivoituu osittain lähestulkoon välittömästi yksikön käynnistämisen jälkeen. Koksilaskeumat sekä katalyyttimyrkyt adsorboituvat katalyyttien pinnalle ensimmäisten päivien aikana. Tämän takia käyntijakson ensimmäiset 90 päivää jätetään huomioimatta käyntijakson pituuden arvioimisessa. Näiden päivien jälkeen katalyytin aktiivisuuden lasku on vakiintunut, jonka jälkeen voidaan alkaa tarkastelemaan katalyytin aktiivisuutta ja sitä kautta arvioimaan käyntijakson pituutta. Tämä vaihe kestää arviolta puolesta vuodesta kahteen vuoteen. Käyntijakson loppuvaiheessa koksi ja metallit ovat lopulta tukkineet katalyytin huokoset aiheuttaen katalyytin nopeutuvan aktiivisuuden menetyksen, joka johtaa katalyytin lopulliseen deaktivoitumiseen. Kuvassa 11 on havainnollistettu katalyytin aktiivisuutta käyntijakson aikana.



Kuva 11. Katalyytin aktiivisuus käyntijakson aikana ajan funktiona. (Vogelaar, 2005)

4.1 Koksaantuminen

Koksaantuminen on mekaaninen prosessi, jossa nestefaasissa olevat epäpuhtaudet laskeutuvat katalyytin pinnalle kerrostumalla aiheuttaen katalyytin aktiivisten kohtien menetystä sekä huokosten tukkeutumista. Koksaantumisen lisäksi yleensä puhutaan myös likaantumisesta, jolla tarkoitetaan ilmiöitä, jossa katalyytin aktiivinen pinta peitetään kerrostumalla. Sillä on kuitenkin laajempi merkitys laskeumille, kuten reaktorimateriaalista irronneille rauta- tai keraamisille hiukkasille.

Koksi on krakkausreaktioiden sivutuote. Se on ajan ja lämpötilan ilmiö, mitä pidempi viipymäaika ja korkeampi lämpötila, sitä vakavampi on koksaantumisen vaikutus katalyytille. Koksi ei ole varsinaisesti pysyvä katalyyttimyrkky. Koksaantunut katalyytti voidaan palauttaa lähes alkuperäiseen kuntoon regeneroimalla, mutta vetykrakkausprosessissa sitä ei kuitenkaan ole mahdollista tehdä kesken käyntijakson. (Jones ja Pujado, 2006)

Olosuhteista riippuen (lämpötila, höyryn osapaine, vety, nestefaasin koostumus) voi tapahtua useita eri reaktioita, jotka johtavat koksin muodostumiseen tai muuhun hiilipitoiseen materiaaliin. Aromaatit ja olefiinit ovat pääasiallinen syy koksin muodostumiseen. Se muodostuu ei-toivotulla polymeroinnilla ja dehydrauksella syötössä mukana olevien tai tuotteissa muodostuneiden orgaanisten molekyylien johdosta. Reaktiot jättävät katalyytin pinnalle vetyvajaista hiilipitoista materiaalia, jolla on taipumus peittää fyysisesti katalyytin pintaa ja vähentää aktiivista pinta-alaa. Koksi-saostumat voivat olla jopa 15 - 20 % katalyytin painosta, ja ne deaktivoivat katalyytin joko peittämällä aktiiviset kohdat tai tukkimalla huokoset. (Moulijin, 2001)

4.2 Myrkyttyminen

Katalyytin deaktivoitumista jonkin aineen kemiallisella adsorptiolla kutsutaan myrkyttymiseksi. Myrkyllä tarkoitetaan syötössä mukana olevaa reaktiivista tuotetta tai epäpuhtautta, jolla on vahva ja peruuttamaton taipumus katalyytin aktiivisiin kohtiin. Myrkyistä yleensä erotetaan estäjät, jotka vastaavasti adsorboituvat heikosti ja palautuvasti katalyytin pinnalle. Myrkyttyminen voi siis olla palautuvaa tai peruuttamatonta.

Myrkyillä, kuten rikillä, vanadiinilla ja nikkelillä on joko geometrinen tai elektroninen vaikutus katalyyttiin. Geometrisessä vaikutuksessa myrkyt adsorboituvat katalyytin pinnalle estäen fyysisesti pääsyn katalyytin aktiivisiin kohtiin. Elektronisessa vaikutuksessa ne aiheuttavat muutoksia katalyytin elektronisissa ominaisuuksissa.

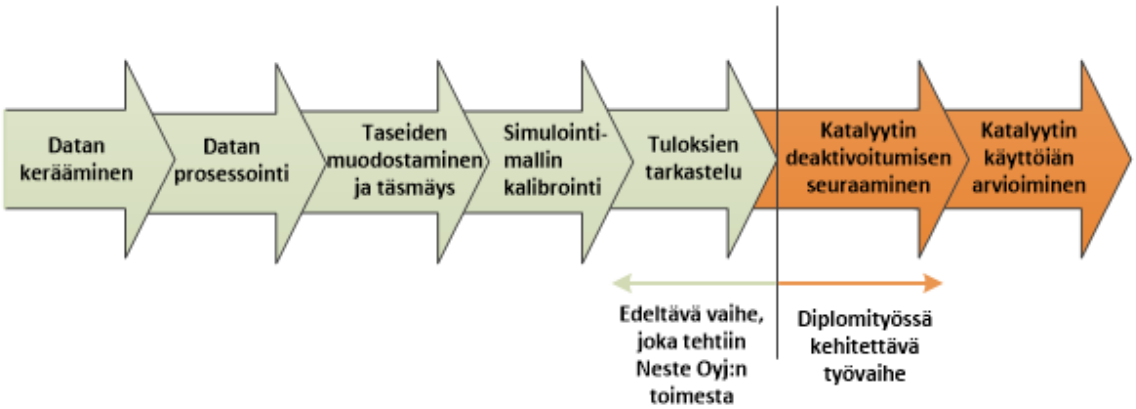
Myrkyt voidaan luokitella selektiivisiksi tai ei-selektiivisiksi. Jälkimmäisessä tapauksessa katalyytin pinta on tasaisesti myrkyttynyt, ja myrkkyjen adsorptio tapahtuu yhtenäisellä tavalla. Tämän seurauksena katalyytin pinnan aktiivisuus on siihen imeytyneen myrkkymäärän lineaarinen funktio. Selektiivisessä myrkytyksessä katalyytin aktiivisten kohtien ominaisuudet jakautuvat jonkin verran, ja vastaavasti katalyytin aktiivisimmat kohdat myrkyttyvät ensiksi. Tämä johtaa erilaisiin suhteisiin katalyytin aktiivisuuden ja adsorboituneen myrkkymäärän välillä. (Argyle ja Bartholomew, 2015)

SOVELTAVA OSA

5 MONITOROINTI

Tämän diplomityön soveltavassa osassa seurataan VK:n katalyytin deaktivoitumista sekä arvioidaan sen käyttöikää, jotka ovat molemmat osa prosessiyksikön monitorointia. Monitoroinnin vaiheet kokonaisuudessaan on esitetty kuvassa 12. Työn soveltavassa osassa käytetään apuna Petro-SIM simulointiohjelmaa yhdessä VK:sta kerätyn tasedatan kanssa.

Tasedatalla tarkoitetaan VK:n viimeisimmän katalyytinvaihdon jälkeen kerättyä dataa, syksystä 2017 vuoden 2019 loppuun asti. Tätä diplomityötä varten kerätty tasedata käsittää useita eri virtausmittauksia, jonka takia työhön liittyy oleellisesti myös taseen täsmäys, joka on yksi monitoroinnin vaiheista. Taseen täsmäykseen liittyen on tehty kaksi diplomityötä Neste Oyj:n toimeksiannosta (Karaiste, 2016 & Salovaara 2019), jonka takia tässä diplomityössä ei käsitellä taseen täsmäykseen liittyviä asioita sen suuremmin. Tässä työssä käsitellään tarkemmin kahta kuvassa 12 oranssilla esitettyä monitoroinnin vaihetta hyödyntämällä viiden ensimmäisen vaiheen mukaan tuotettua dataa. Monitoroinnin vaiheet on esitelty tarkemmin seuraavissa alaluvuissa, jotta saadaan käsitys siitä, miten työssä käytettävä tasedata on koottu ja kuinka sitä hyödynnetään.



Kuva 12. Monitoroinnin vaiheet kokonaisuudessaan.

5.1 Datan kerääminen

Tasedataa kerätään VK-yksiköstä kahden viikon välein tiettynä tasehetkenä. Tasehetki on etukäteen suunniteltu ajankohta, jolloin prosessiyksiköistä otetaan samanaikaisesti, esimerkiksi aamulla kello 8:00, tasenäytteet yksiköön sisään ja ulos tulevista virtauksista sekä kerätään tiedot prosessin seurantajärjestelmän näyttämistä mittausarvoista. Tasenäytteistä analysoidaan esimerkiksi yksikön syötön ja tuotteiden koostumus, tislausalue, molekyylipaino, metallien määrä, hiiltojäännös sekä typpi- ja rikkipitoisuudet. Prosessin seurantajärjestelmästä kerätään yksikön syötön ja tuotteiden virtausmäärät, lämpötilat ja paineet, tuorevedyn puhtaus, kiertokaasun puhtaus sekä määrä, reaktorien katalyyttipetien sisäänmeno- ja ulostulolämpötilat sekä katalyyttipetien paineet. Tasenäytteitä otetaan yhteensä 15 kappaletta, näistä 11 on VK-yksiköstä ja loput 4 VK-yksikön jälkeisestä tislausyksiköstä VKT. VKT-yksiköstä otettavat näytteet ovat VK-yksikön pohjaöljystä (ÖPIZ) jatkojalostettuja tuotteita. Yksiköistä otettavat tasenäytteet on kuvattu taulukossa 3.

Taulukko 3 Tasehetkellä otettavat tasenäytteet.

VK		VKT	
Näyte	**Näytetunnus**	**Näyte**	**Näytetunnus**
Öljysyöttö	SYÖTTÖI		
Tuorevety	GB305 vety		
Kiertokaasu	KKI		
Butaaninpoistokaasu	BUTPOI		
Matalapaine-erottimen kaasu	MPEI		
Nestekaasu	NKIZ		
Kevytbensiini	BEKIZ		
Raskasbensiini	BERIZ		
Petroli	CDIZ		
Kaasuöljy	KAIZ		
Pohjaöljy	ÖPIZ		
		Stripperin tuote	STRVKT
		Kaasuöljy	KAVKT
		Pohjaöljy	ÖPVKT
		Ylimenoöljy	FA38002 yli

Tasenäytteiden ottaminen täsmälleen samanaikaisesti on käytännössä mahdotonta. Sen takia tasehetkenä ei voida pitää tarkalleen yhtä tiettyä kellonaikaa. Tasehetken toiveen ollessa aamulla kello 8:00, se toteutuu todellisuudessa useimmiten kello 7:30 - 8:30 välisenä aikana. Tämä puolestaan hankaloittaa seurantajärjestelmästä kerättävien mittausarvojen vertaamista tietyn näytteen tarkkaan näytteenottohetkeen, koska tarkkoja näytteenottoaikoja ei kirjata ylös. Hyvä esimerkki tästä on on-line-analysaattori AI324, joka mittaa yksikköön sisään tulevan tuorevedyn puhtautta. Analysaattori päivittää seurantajärjestelmään uuden arvon noin 44 minuutin välein, jolloin ei voida olla täysin varmoja tuorevedyn puhtaudesta tasenäytteen ottohetkellä. Seurantajärjestelmästä kerättävää dataa tarkastellaan yhden tunnin keskiarvona.

Tasenäytteet pyritään ottamaan yksikön ollessa stationääritilassa (engl. *steady state*). Stationääritilalla tarkoitetaan tilannetta, jolloin prosessiyksikköä kuvaavat mittausarvot eivät muutu. Stationääritilan tunnistaminen on kuitenkin oma haasteensa. Sen tunnistaminen vaatisi useiden kymmenien eri mittauksien tarkastelua samanaikaisesti, jotta voidaan välttää prosessin senhetkisen tilan tulkitseminen virheellisesti yhden mittauksen sisältämän karkean virheen johdosta.

Vuonna 2016 Neste Oyj:lle tehdyssä diplomityössä ”Raakaöljyn tislausyksikön simulointimallit operatiiviseen käyttöön” on tutkittu stationääritilan havaitsemiseen tarkoitettuja menetelmiä, kuten F-testiä, sekä tehty stationääritila-analyysi raakaöljyn tislausyksikön kolmesta eri kolonnin mittauksesta. F-testi on varianssianalyyseissä käytetty menetelmä, jossa tutkitaan kahden satunnaismuuttujan varianssien suhdetta. Työssä on laskettu kerätyille mittaustiedoille varianssi kahdella eri tavalla sekä määritetty niiden suhde. Prosessin ollessa stationääritilassa, laskettujen varianssien suhde tulisi olla lähellä yhtä. Mikäli prosessi taas on epästationääritilassa, varianssien suhde on suuri verrattaessa sitä arvoihin, joita stationääritilalta odotetaan. Lopputulemana on tultu siihen tulokseen, että stationääritilan tunnistaminen F-testillä on osoittautunut lupaavaksi, mutta menetelmä vaatii käyttäjän tulkintaa eikä sitä pystytä vielä havaitsemaan automatisoidusti. (Määttä 2016)

Käytännön ohjeistuksena tasenäytteiden ottamiselle on välttää yksikössä operatiivisia muutoksia 4 tuntia ennen ja tunti tasehetken jälkeen. Lopulta yksikön käyttöinsinööri tekee

päätöksen siitä, onko yksikkö tasehetkellä stationääritilassa vai ei, ja voidaanko saatuja analyysituloksia pitää luotettavina.

5.2 Datan prosessointi

Seurantajärjestelmästä kerätty data täytyy prosessoida ennen tasetäsmäystä. Prosessissa virtaavan aineen suunnittelutiheys tunnetaan. Prosessissa virtaavan aineen tiheys poikkeaa kuitenkin suunnittelupisteen tiheydestä, mikä aiheuttaa mittaukseen systemaattisen virheen. Tasedatan, lämpötilan sekä paineen avulla pystytään kuitenkin selvittämään virtaavan aineen todellinen tiheys, jolloin mittauksesta voidaan poistaa systemaattinen virhe tätä tietoa hyödyntäen. Virtausmittauksen suunnittelupisteen tiheyden ja tasehetken vallitsevan tiheyden välisestä erosta aiheutuvan systemaattisen virheen poistamista kutsutaan tiheysvirheen oikaisemiseksi, joka tapahtuu yhtälön (1) mukaisesti esimerkiksi paine-eroon perustuvien virtausmittauksen osalta (esim. reikälevy). (Tamminen et al. 2018)

$$F_{cor} = F_{TOP} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{cor}}{\rho_{TOP}}} \tag{1}$$

, jossa	F_{cor}	todellinen massavirta	[kg/h]
	F_{TOP}	automaatiojärjestelmän näyttämä massavirta	[kg/h]
	ρ_{cor}	todellinen tiheys	[kg/m^3]
	ρ_{TOP}	tiheys suunnittelupisteessä	[kg/m^3]

Tiheysvirheen oikaiseminen tehdään simulointiohjelman avulla jokaiselle virtausmittaukselle automaatiojärjestelmän ulkopuolella. Yhtälössä (1) ρ_{TOP} viittaa automaatiojärjestelmässä käytettävään tiheyteen, joka voi olla joko suunnittelutiheys tai automaatiojärjestelmässä kompensoitu tiheys. Yhtälö (1) on tarkoitettu massavirtausmittauksille.

Virtausmittauksen tiheysvirheen oikaisemisesta on kirjoitettu enemmän diplomityössä Neste Oyj:n toimeksiannosta (Mäkelä, 2018), jonka takia tässä diplomityössä asiaa käsitellään vain yhden esimerkin verran.

Matalapaine-erottimelta polttokaasuksi ajettavan kaasun virtausmittauksesta on tehty esimerkkilaskenta tiheysvirheen oikaisemisesta. Taulukkoon 4 on kerätty virtausmittauksen FI314 suunnittelu ja tasedatan 6 (6.4.2018) klo. 7 - 8 mitatut prosessiolosuhteet, joita käytetään virtausmittauksen tiheysvirheen oikaisemisen laskennassa.

Taulukko 4 Virtausmittauksen FI314 suunnittelu ja tasedatan 6 mitatut prosessiolosuhteet.

	Virtaus	**Paine**	**Lämpötila**	**Virran keskimääräinen molekyylipaino**	**Kompressibiliteetti**
Suunnittelu	2,7 t/h	1820 kPa	53,4 °C	13,6 g/mol	0,99
Mitattu	1,5054 t/h	1673 kPa (g)	57,1 °C	14,7 g/mol	-

Taulukossa 5 on esitetty virtausmittauksen FI314 läpi kulkevan kaasun koostumus laboratorioanalyyseistä. Molekyylipaino on laskettu kaasun koostumuksen perusteella.

Taulukko 5 Polttokaasun virtausmittauksen FI314 koostumus laboratorioanalyysistä.

	mol-%
H_2	56,14
N_2	0,02
H_2S	11,45
C1	15,11
C2	8,99
C3	4,44
iC4	1,29
nC4	0,93
iC5	0,41
nC5	0,21
nC6	1,00
Yht.	100,0
MW	14,72

Taulukossa 6 on esitetty virtausmittaukselle FI314 tehty tiheysvirheen oikaisu. Kuten taulukosta 6 havaitaan, virtausmittauksen tiheyden suunnitteluarvo poikkeaa tiheysvirheen oikaisun jälkeen korjatusta tiheyden arvosta 0,4 kg/m^3, kun taas automaatiojärjestelmässä kompensoitu ja korjattu tiheyden arvo ovat hyvin lähellä toisiaan.

Taulukko 6 Virtausmittauksen FI314 korjaukseen käytetyt ja korjatut arvot.

FI314	Tiheys, ρ kg/m^3	Virtaus, F t/h
Suunnittelu	9,2090	-
Automaatiojärjestelmän näkemä tiheys	9,6080	1,5054
Korjattu	9,6076	1,5059

5.3 Taseiden muodostaminen ja täsmäys

Seurantajärjestelmästä kerätyille virtausmittausarvoille suoritetaan jokaiselle tiheysvirheen oikaisu sekä lasketaan täsmätty virtausmittausarvo, joka kertoo todennäköisimmän mahdollisen mittausarvon jokaiselle virtausmittaukselle. Tasetäsmäys perustuu tiheysoikaistuihin virtausmääriin sekä virtausmittauskohtaisiin epävarmuuksiin, jotka toimivat myös painokertoimina.

Tasetäsmäyksen tavoitteena on sovittaa yhteen prosessin mittaustulokset matemaattisin keinoin niin, että taseyhtälöt toteutuvat. Taseyhtälöllä tarkoitetaan esimerkiksi aineen säilymislakia, jolloin prosessiyksikköön tulevien virtojen on oltava samansuuruinen yksiköstä ulostulevien virtojen kanssa. Tasetäsmäyksen avulla parannetaan yksittäisten mittauksien mittaustulosta, kun voidaan poistaa satunnaisten virheiden aiheuttamat poikkeamat. Satunnaisvirheet ovat virheitä, jotka esiintyvät satunnaisesti, eikä niiden suuntaa tai suuruutta pystytä ennustamaan. Samoissa olosuhteissa toistetuissa mittauksissa satunnaisvirhe voi olla jokaisella kerralla eri. Taseen täsmäyksestä on kirjoitettu enemmän diplomitöissä ”Öljynjalostamon pohjaöljy-yksikön höyrytaseen täsmäys” (Karaiste, 2016) sekä ” Jätelämpökattilan ja prosessiuunin mallinnus” (Salovaara, 2019). Yleisesti yksikön kokonaistasetta pidetään hyvänä, mikäli, tasevirhe on alle ± 2 %, ja vastaavasti käyttökelvottomana mikäli tasevirhe on yli ± 3,5 %. Nämä ovat kuitenkin tapauskohtaisia, ja joissakin tilanteissa tarkkuusvaatimus voi olla paljon tiukempi (Tamminen et al. 2018).

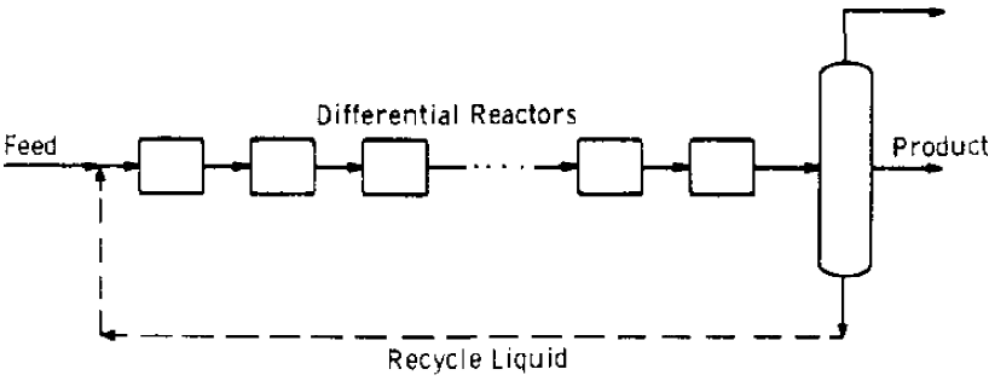
Kokonaismassataseen lisäksi on oleellista myös tarkkailla yksikön vetyatomitasetta. Yksikön vedynkulutus halutaan optimoida, jonka takia yksikölle muodostetaan erikseen vetyatomitase. Vetyatomitaseessa huomioidaan yksikköön sisään ja ulos tulevat vetyatomit, joiden tulisi täsmätä kokonaismassataseen lisäksi. Yksikköön sisään tuleva vety on tuorevetyä sekä öljysyötön molekyyleihin sitoutunutta vetyä. Yksiköstä ulos tuleva vety on tuotteisiin sitoutunutta vetyä sekä yksiköstä pursutettavaa ylimäärävetyä.

5.4 Simulointimallin kalibrointi ja tulosten tarkastelu

VK-yksiköstä luotu Petro-SIM simulointimalli koostuu reaktorimallista ja erotusosasta. Reaktorimalliin tuodaan yksikön syöttöjen ja tuotteiden analysoidut koostumukset ja

tasetäsmätyt virtausmäärät. Simulointimallilla pyritään mallintamaan VK-yksikön reaktoreissa tapahtuvia reaktioita. Simulointimallissa tapahtuvat reaktiot perustuvat tutkija Bruce E. Stangelandin luomaan kineettiseen malliin vetykrakkausyksikölle.

Bruce E. Stangelandin luoma kineettinen malli simuloi todellisten reaktorien toimintaa siten, että kuvataan konversiotason, syöttötason, kiehumispisteen ja katalyytin vaikutuksia tuotesaantoihin. Simulointimallissa syöttö- ja tuotevirtojen tiedetään sisältävän valtavan määrän yhdisteitä, jotka voidaan kuvata ainoastaan kiehumispisteiden mukaan. Yhdisteet jaetaan kiehumisalueisiin 10 °C:n välein, jonka sisältöä käsitellään yhtenä yhdisteenä, joille kaikille ominaista on lopun todellinen kiehumispiste. Jokainen yhdiste käy läpi ensimmäisen kertaluvun reaktion (1) tuottaakseen kevyempiä tuotteita krakkausreaktioilla. Krakkausreaktioiden voidaan ajatella tapahtuvat pitkässä sarjassa differentiaalireaktoreita, kuten kuvassa 13 on esitetty. Reaktoriin syötettävä aine on edellisen reaktorin kokonaisvirta, joka sisältää tuotteita ja reagoimatonta syöttöä. Tuotteet ja reagoimaton syöttö syötetään seuraaviin reaktoreihin, jossa ne jatkavat krakkautumista. Jokaisen reaktiovaiheen jälkeen reaktioseos muuttuu kevyemmäksi. Krakkaaminen lopetetaan kun haluttu konversio saavutetaan valitun lämpötilan alapuolella. (Stangeland, 1974)



Kuva 13. Vetykrakkaus kuvattuna sarjassa olevien differentiaalireaktorien avulla. (Stangeland 1974).

Työssä käytettävässä simulointimallissa tapahtuvat reaktiot on mallinnettu seuraavan yleisen ensimmäisen kertaluvun ilmaisun mukaisesti yhtälöllä (2): (Petrucci 2007)

$$\mathrm{r} = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{k}[A] \tag{2}$$

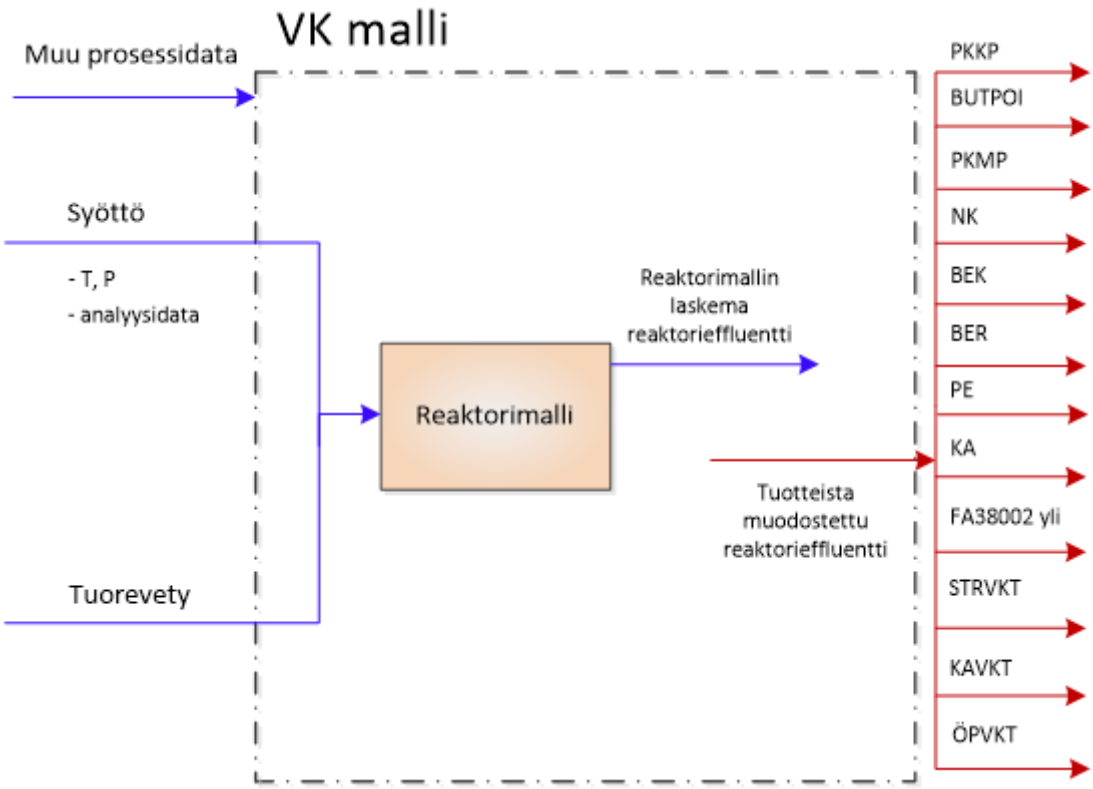
, jossa	r	reaktionopeus	[mol/h]
	t	aika	[h]
	a	konsentraatio	[mol/l]
	k	reaktionopeusvakio	[1/h]

Teolliset vetykäsittelyreaktorit eivät ole isotermisiä, vaan reaktionopeusvakio k vaihtelee reaktoreissa, siksi kalibrointikertoimien laskemisessa noudatetaan yleistä Arrheniuksen yhtälöä (3): (Nilsson et al. 2008)

$$\mathrm{k} = \mathrm{A}\,\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{Ea}}{\mathrm{RT}}} \tag{3}$$

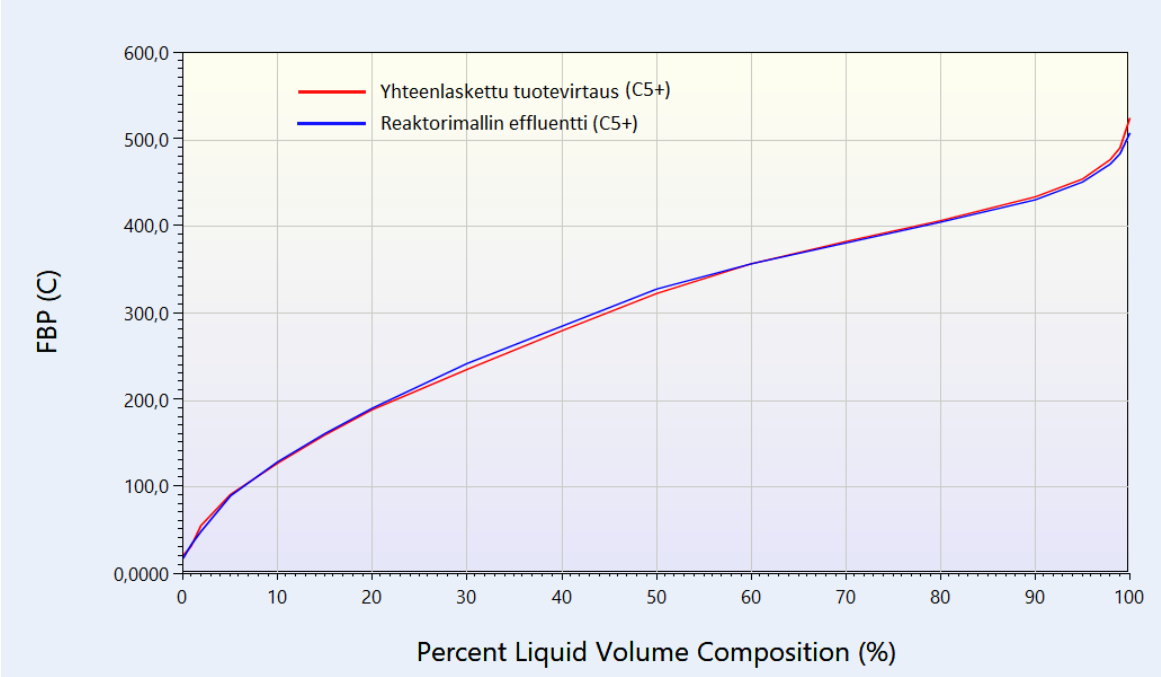
, jossa	k	reaktionopeusvakio	[1/h]
	A	frekvenssitekijä	[1/h]
	Ea	aktivointienegia	[J/mol]
	R	yleinen kaasuvakio	[J/mol K]
	T	lämpötila	[K]

VK-yksikön simulointimalli on kuvattu kuvassa 14. Mallissa sinisillä viivoilla on kuvattu reaktorimalliin tuotavaa prosessidataa, jonka perusteella reaktorimalli mallintaa yksikön reaktoreissa tapahtuvia reaktioita. Punaisilla viivoilla on kuvattu tasehetkellä tuotteista otettuja ja analysoituja näytteitä



Kuva 14. VK:n simulointimalli kuvattuna.

Simulointimallin kalibrointivaiheessa Petro-SIM laskee reaktorien tuotteista koostuvan C5+ effluenttivirran kahdella tavalla, ensimmäisen laskee reaktorimalli ja toinen muodostetaan yhteenlasketuista tuotteista. Näiden kahden tulisi vastata toisiaan, mutta näin ei yleensä kuitenkaan tapahdu. Tämän jälkeen kalibrointimalli muuttaa parametreja, jotta ne saataisiin vastaamaan toisiaan. Kalibrointimalli muuttaa Arrheniuksen yhtälön (3) reaktionopeuden frekvenssitekijä *A:ta*, jotta reaktorimallin laskema effluenttivirran tislauskäyrä ja tuotevirrasta muodostettu tislauskäyrä vastaisivat toisiaan. Kuvassa 15 on nähtävillä kuinka hyvin malli on onnistunut kalibroinnissa, sillä tuotevirroista tuotettu tislauskäyrä sekä reaktorimallilla tuotettu effluentin tislauskäyrä piirtyvät lähes päällekkäin

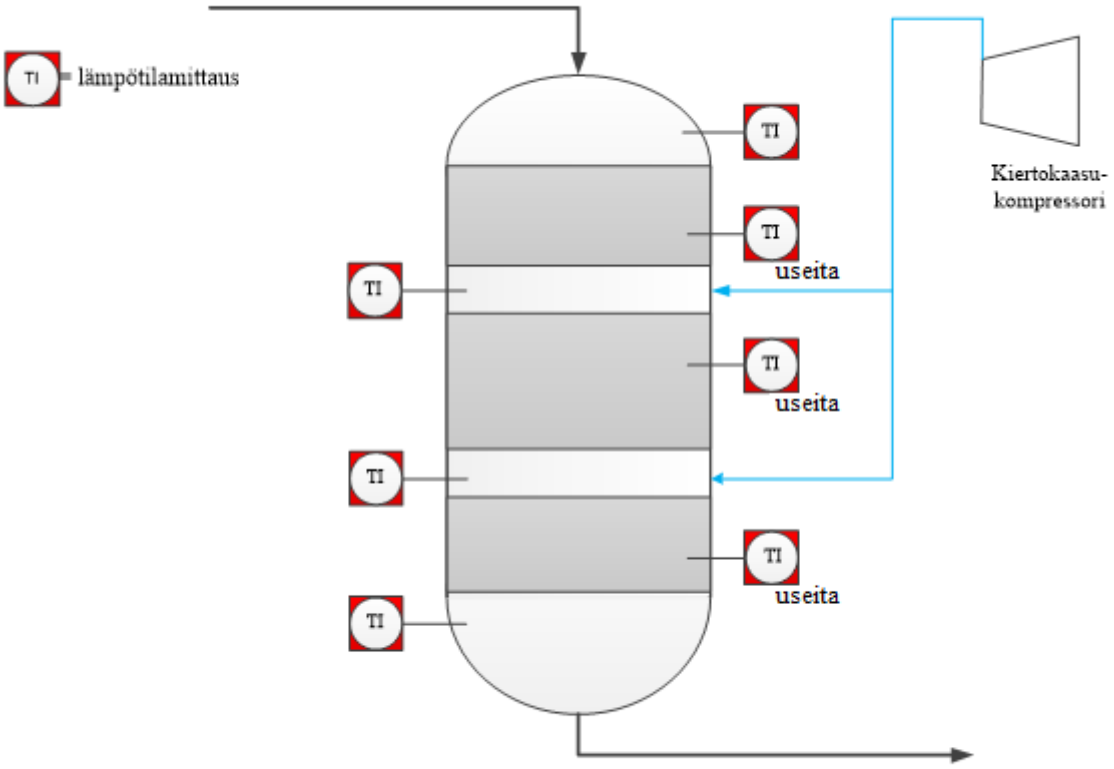


Kuva 15. Tasenäytteistä analysoitujen tuotteiden sekä reaktorimallilla tuotetun effluentin tislauskäyrät. (Copyright © 1995-2019 KBC Advanced Technologies Limited.)

5.5 Katalyytin deaktivoitumisen seuraaminen

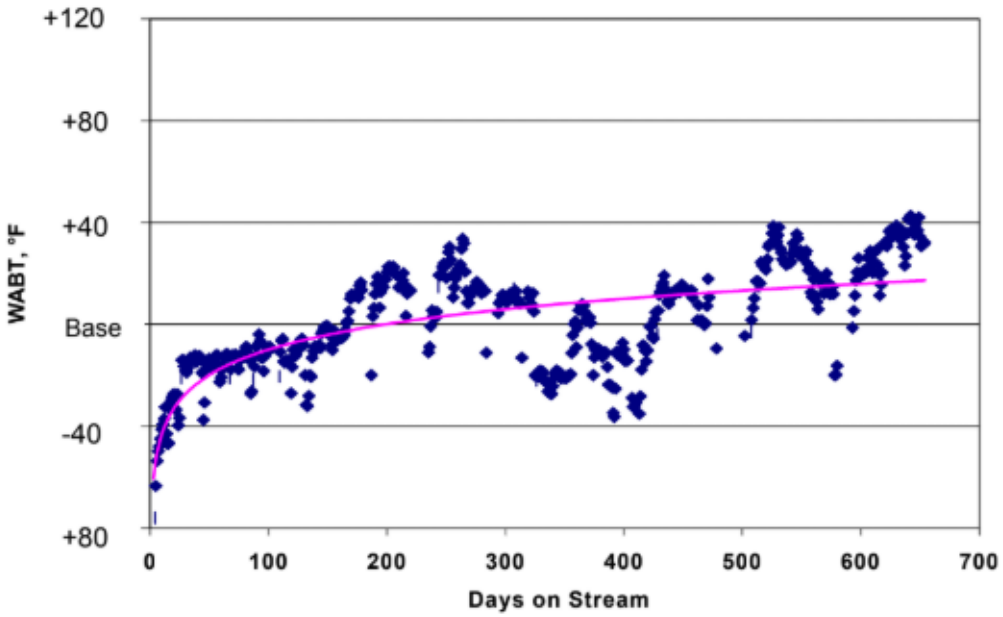
Vetykrakkausyksikössä tapahtuvat vetykäsittelyreaktiot ovat pääasiallisesti eksotermisiä, jolloin reaktorin lämpötila nousee hiilivetyjen läpäistessä katalyyttipedin. Tällöin reaktorin ulostulolämpötila on suurempi kuin sisäänmenolämpötila. Reaktorissa tapahtuva lämpötilan nousu ei ole lineaarista, jonka takia keskiarvo reaktorin sisäänmeno- ja ulostulolämpötilasta ei ole edustavin tapa seurata reaktorin lämpötilaa. Reaktoreissa on kuitenkin turvallisuussyistä useita eri lämpötilamittauksia, jotta ollaan tietoisia reaktorin lämpötilaprofiilista radiaalisesti ja aksiaalisesti. Lämpötilamittauksia on katalyyttipetien sisäänmenossa, ulostulossa sekä useissa eri kohdissa katalyyttipetejä. Tämän takia katalyyttipedin lämpötilalle on määritelty yhteinen yleisesti käytetty termi WABT (Weighted Average Bed Temperature), katalyytin massalla painotettu katalyyttipedin

keskilämpötila, jolle esitetään useampikin määritelmä myöhemmin tässä työssä. Kuvassa 16 on esimerkki reaktoriin sijoitetuista lämpötilamittauksista. (Ancheyta, 2016)



Kuva 16. Reaktorissa on useita lämpötilamittauksia, jotta ollaan tietoisia reaktorin lämpötilasta joka puolella reaktoria.

WABT:n avulla reaktorista voidaan muodostaa lämpötilaprofiili, jolla pystytään osoittamaan katalyytin aktiivisuus katalyyttisissä prosesseissa, joissa alkaa tapahtua katalyytin deaktivoitumista yksikön käynnistämisen jälkeen. Katalyytin deaktivoitumista kompensoidaan nostamalla operointilämpötilaa, jolloin reaktorin lämpötilaprofiili muuttuu ajan myötä. Vertaamalla reaktorin WABT:ia yksikön käynnistyksestä haluttuun ajanhetkeen, saadaan tietoa katalyytin deaktivoitumisnopeudesta. Kuvassa 17 on esimerkki WABT:n noususta ajan suhteen. Kuvassa esiintyvät pisteet kuvaavat reaktorin WABT-arvoa arvoa yhdeltä ajanhetkeltä.



Kuva 17. Reaktorin lämpötilan nousu ajan suhteen. (Torchia ja Mattenson, 2000)

Kirjallisuudessa esitetään, että yksittäiselle katalyyttipedille WABT määritetään sisäänmenevän ja ulostulevan virran lämpötilamittauksista yhtälön (4) mukaisesti (Stefanidis et al. 2005):

$$\mathrm{WABT_i} = \frac{1}{3}\mathrm{T_{in}} + \frac{2}{3}\mathrm{T_{out}} = \frac{\mathrm{T_{in}} + 2\mathrm{T_{out}}}{3} \tag{4}$$

, jossa $\mathrm{WABT_i}$ katalyyttipedin painotettu kokonaislämpötila [K]

$\mathrm{T_{in}}$ sisäänmenolämpötila [K]

$\mathrm{T_{out}}$ ulostulolämpötila [K]

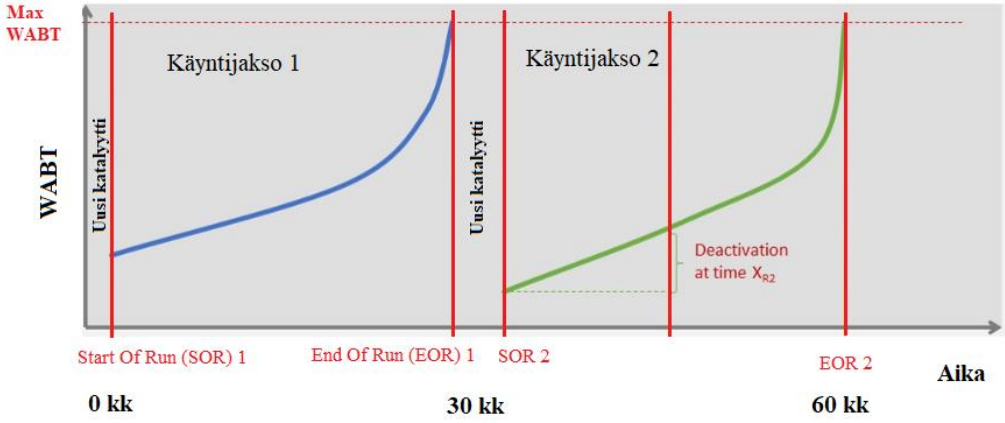
Vastaavasti koko reaktorin yhteinen WABT voidaan määrittää yhtälön (5) mukaisesti: (Stefanidis et al. 2005)

$$\mathrm{WABT_{ovr}} = \sum_{i=1}^{N} (\mathrm{WABT_i})(\mathrm{Wc_i}) \tag{5}$$

, jossa	$WABT_{ovr}$	reaktorin painotettu kokonaislämpötila	[K]
	N	katalyyttipetien lukumäärä	
	$WABT_i$	katalyyttipedin painotettu lämpötila	[K]
	Wc_i	painoprosenttia katalyyttipetiä kohden	[p- %]

Työn aiemmassa vaiheessa käytiin läpi deaktivoitumiseen vaikuttavia tekijöitä, joita ovat syötössä olevat epäpuhtaudet. Syötössä olevia epäpuhtauksia ei ole mahdollista kokonaan täysin eliminoida pois, joka johtaa väistämättä reaktorissa olevan katalyytin deaktivoitumiseen. Katalyytin deaktivoituessa reaktorissa tapahtuvat reaktiot hidastuvat, jolloin myös yksiköstä saatavien hyvälaatuisten tuotteiden määrä vähentyy vähitellen. Yksikön on kuitenkin tuotettava tietty määrä hyvälaatuisia tuotteita, jotta sitä olisi kannattavaa pitää käynnissä. Tämän takia katalyytin deaktivoitumista kompensoidaan nostamalla reaktorien operointilämpötilaa, joka taas vastaavasti kasvattaa reaktorin WABT-arvoa. Operointilämpötilan nostaminen tarkoittaa käytännössä sitä, että kunkin katalyyttipedin sisäänmenevää lämpötilaa nostetaan sen verran, jotta saadaan tuotettua sama määrä hyvälaatuista tuotetta, kuin ennen katalyytin deaktivoitumista. Yksikön käyntijaksoa suunniteltaessa on siis tiedettävä mahdollisimman tarkasti yksikön syöttöominaisuudet sekä halutun tuotteen laatu, jotta voidaan arvioida epäpuhtauksien kokonaismäärä, jonka katalyytit kohtaavat käyntijakson aikana. Nämä kaksi parametria määrittelevät yksikön käyntijakson pituuden käynnistämisestä (SOR) alasajoon (EOR). Normaalisti VK-yksiköissä käyntijakson alasajon ja käynnistämisen välinen WABT ero on noin 30 °C, joka tarkoittaa noin 1…1,5 asteen nousua kuukaudessa. (Ancheyta, 2016)

VK-yksikön käyntijaksoa suunniteltaessa on huomioitava monia eri asioita, vaikka tunnetaankin yksikön syötön koostumus, haluttu tuotelaatu tai epäpuhtauksien määrä syötössä. Porvoon jalostamolla koko laitoksen pysäyttävä suuri huoltopysäytys toteutetaan n. 60 kuukauden välein. Se on VK-yksikölle liian pitkä yhtäjaksoinen käyntiaika operointilämpötilan noustessa yli reaktorien suunnittelulämpötilan. Tämän takia VK-yksikössä on suoritettava katalyytin vaihto noin puolessa välissä huoltopysäytyksiä, noin 30 kuukauden kohdalla. Uuden käyntijakson suunnittelu on kuitenkin aloitettava viimeistään 24 kuukautta ennen sen suunniteltua alkamisajankohtaa. Yksi syy tähän on uuden katalyytin toimitusaika, sillä katalyytintoimittajat haluavat tilauksen vähintään 12 kuukautta aikaisemmin. Kuvassa 18 on havainnollistettu kahden suuren huoltopysäytyksen välistä ajanjaksoa, jonka puolessa välissä vaihdetaan uusi katalyytti reaktorin WABT-arvon noustessa kohti maksimiarvoa. (Mälkönen, 2019)

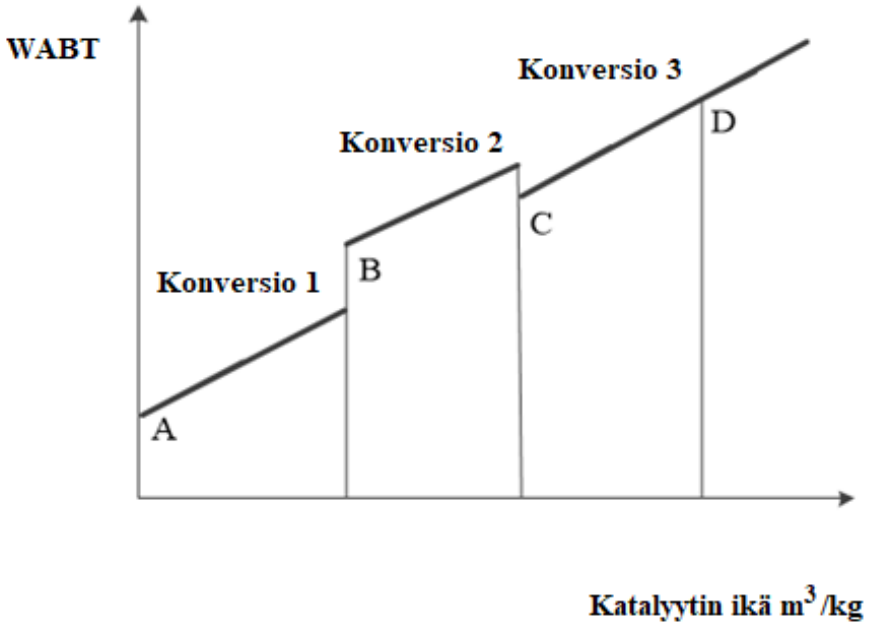


Kuva 18. Kahden huoltoseisokin välinen ajanjakso kuvattuna. (Engineering ToolBox, 2017)

5.6 Katalyytin käyttöiän arvioiminen

Yksiköstä kerättyä sekä prosessoitua tasedataa on mahdollista käyttää hyödyksi katalyytin käyttöiän arvioimisessa. Tasedatan ansiosta voidaan tarkastaa saatujen tuloksien todenmukaisuutta vertaamalla niitä olemassa olevaan tasedataan halutulla ajanjaksolla, sekä tämän pohjalta myös ennustaa käyntijakson pituutta ja katalyytin lopullisen deaktivoitumisen ajankohtaa

Simulointiohjelman avulla voidaan ennustaa yksikön käyttäytymistä, kuten esimerkiksi katalyytin aktiivisuutta. Tämä menetelmä vaatii kuitenkin mallin kalibroimista, koska ennustamiseen käytetään tasedatasta määritettyjä kalibrointikertoimia. Menetelmän ajatuksena on, että katalyytin deaktivoitumisnopeus (°C/(m^3/kg)) integroidaan edellisestä tasedatan hetkestä seuraavaan tasedatan hetkeen, koska yksittäisiltä tasedatan hetkiltä saadaan eri arvoja reaktorilämmöistä, deaktivoitumisnopeudesta ja katalyytin aktiivisuudesta. Tässä menetelmässä oletetaan, että katalyytin deaktivoitumisnopeus pysyy vakiona tapausten välillä, kuten myös syötön määrä ja laatu. Kuvassa 19 havainnollistetaan kyseistä menetelmää. Eri tasedatan hetkiä kuvaa kirjaimet A, B ja C, joiden deaktivoitumisnopeus tunnetaan, ja joiden perusteella voidaan ennustaa missä kohdassa WABT-arvo on kohdassa D. Katalyytin ikä ilmaistaan kuutiometreinä öljysyöttöä per katalyyttikilo (m^3/kg).



Kuva 19. Reaktorin lämpötilan kasvu katalyytin iän funktiona eri konversioilla.

6 KATALYYTIN DEAKTIVOINNIN VIRITYS

Katalyytin aktiivisuuden seuraaminen ja käyttöiän arvioiminen toteutettiin Petro-SIM simulointiohjelman avulla. Tarkoituksena oli hyödyntää VK-yksiköstä kerättyä tasedataa, ja tämän perusteella arvioida yksikön käyntijakson etenemistä kohti loppua seuraamalla yksikön reaktorien katalyytin deaktivoitumista. Tässä työssä tarkasteltiin yksikön viime huoltopysäytyksen jälkeistä ajanjaksoa, joka ulottuu syksyltä 2017 vuoden 2019 loppuun asti. Viime huoltopysäytyksessä yksikön reaktoreihin vaihdettiin uudet katalyytit, jonka jälkeen yksiköstä kerätty tasedata oli hyödynnettävissä tätä työtä varten. Työssä kokeiltiin kahta eri menetelmää katalyytin deaktivoinnin virittämiseksi.

Työssä käsiteltävä tasedata on noin kahden vuoden ajalta kerättyä dataa, joka koostuu 50:stä eri tasehetkestä. Tasedata on järjestetty numerojärjestykseen pienemmästä suurempaan alkaen käyntijakson alusta kohti käyntijakson loppua. Tästä eteenpäin tässä työssä puhutaan tasehetkistä tasedatana numeroiden mukaan, esimerkiksi tasedatan 1 tiedot on kerätty 1.12.2017.

Tasehetkillä otettujen ja analysoitujen näytteiden tulokset käytiin läpi ennen varsinaista tekemistä, jolloin jäljelle jäi pelkästään laadukas Petro-SIM ohjelmalle kelpaava tasedata. Kaiken kaikkiaan 50:stä tasedatasta hylättiin yhdeksän. Kaksi ensimmäistä hylättiin sen takia, koska yksikkö ei ole ollut vielä stabiilissa tilassa käynnistyksen jälkeen ja tulokset olivat siltä osin epäluotettavia. Muiden seitsemän tasedatan kohdalla näytteenotossa tai näytteiden analysoinneissa oli mennyt jotain pieleen, jonka takia tuloksista puuttui tarvittavia tietoja eikä niitä sen perusteella kelpuutettu mukaan.

Yksikön olosuhteet ehtivät muuttumaan kahden vuoden aikana melko paljon, jonka takia tämä ajanjakso piti jakaa pienempiin ajanjaksoihin. Jakaminen suoritettiin kokeilemalla, kuinka hyvin simulointimalli onnistuu ennustamaan muiden tasedatojen reakorien WABT-arvon käyttäen pohjana yhden tasedatan kalibroitua dataa. Valintaperusteena käytettiin pienimmän neliösumman menetelmää ensimmäisen reaktorin kalibroitujen ja ennustettujen WABT-arvojen erotuksien mukaan. Tällä tavoin huomattiin missä vaiheessa simulointimallin ennusteet poikkeavat liikaa todellisista, kalibroiduista WABT-arvoista kun

neliösumma kasvaa liiaksi. Lopulta 41 tasedataa jaettiin yhdeksään pienempään ajanjaksoon, joita käytettiin tässä työssä loppuun asti samoina. Jälkeenpäin tarkasteltiin kuinka hyvin tasedatan jakaminen pienempiin ajanjaksoihin onnistui. Tästä on kerrottu enemmän myöhemmin tässä työssä esimerkin kanssa.

Vetykäsittely-yksiköihin liitetään kirjallisuudessa usein termi yksikön operoinnin ”rajuus” (engl. *severity*). Tätä termiä ei kuitenkaan ole kirjallisuudessa selitetty yksiselitteisesti missään, vaan eri lähteissä se käsitetään eri tavalla. Esimerkiksi Scherzer ja Gruia käsittävät termin kirjassaan Hydrocracking Science and Technology (1996) prosessiyksikön toimintaolosuhteiden intensiteettinä, jossa ”rajuutta” nostamalla lisätään reaktorin lämpötilaa, katalyytin aktiivisuutta tai vähentämällä syötön määrää. Vastaavasti eräässä vetykäsittelyyn liittyvässä raportissa Research and Development (1962) kuvataan sen olevan prosessin toimintaolosuhteiden, kuten lämpötilan, paineen, syötön määrän, kiertokaasun puhtauden ja määrän, katalyytin koon ja katalyytin aktiivisuuden funktio. Jones ja Pujadó taas kuvaavat kirjassaan Handbook of Petroleum Processing (2006) konversion olevan ”rajuuden” määritelmä, joka vaatii korkeampaa lämpötilaa katalyyteillä päästäkseen korkeammille konversiotasoille. Suurempi konversiotaso vaatii suurempaa ”rajuutta”, jotta tuotteen tislauksen ylälämpötila pienenee, eli konversiota säädetään heidän mukaan katalyytin lämpötilalla.

Kirjallisuudesta löytyvien tietojen perusteella käsitteelle *severity* ei löydy yhtenäistä määritelmää, vaikka jokainen niistä käsittääkin lähestulkoon samoja asioita, kuten reaktorin lämpötilaa tai syötön määrää. Tämän johdosta tässä diplomityössä *severity* määritellään konversiona. Konversio määritetään tässä työssä siten, että tuotteessa oleva muuntamaton öljyn määrä jaetaan muuntamattoman syötön määrällä. Muuntamaton öljy määritellään niin, että se kiehuu tietyn lämpötilan yläpuolella. Kaasuöljylle (tyhjö) tyypillinen määritetty lämpötila on 343 °C, jota myös käytetään tässä työssä lämpötilarajana. (Robinson ja Dolbear, 2007)

6.1 Yksinkertainen deaktivoinnin viritys

Tämän menetelmän tarkoituksena oli löytää yksikön käyntijaksolle deaktivoitumisnopeus, jota kuvataan yksiköllä °C/(m^3/kg). Deaktivoitumisnopeuden yksikössä kuutiometrillä

tarkoitetaan reaktorin läpäisemää öljysyöttökuutiometriä standardiolosuhteissa 15 °C:n lämpötilassa ja kilogrammalla katalyytin massaa reaktorissa. Kuutiometri per kilogramma kertoo kuinka monta kuutiometriä öljysyöttöä reaktorin katalyytti on läpäissyt yhtä kiloa katalyyttiä kohden. Katalyytin deaktivoituessa on deaktivoitumista kompensoitava nostamalla operointilämpötilaa, jota deaktivoitumisnopeuden yksikössä oleva celsiusaste kuvaa.

Yksikön operointiolosuhteiden muuttuessa, muuttuu myös katalyytin deaktivoitumisnopeus. Löytämällä kullekin yhdeksälle ajanjaksolle optimaalisen deaktivoitumisnopeuden, pystytään sen perusteella laskemaan sillä deaktivoitumisnopeuden arvolla katalyytin aktiivisuus halutussa kohdassa käyntijaksoa.

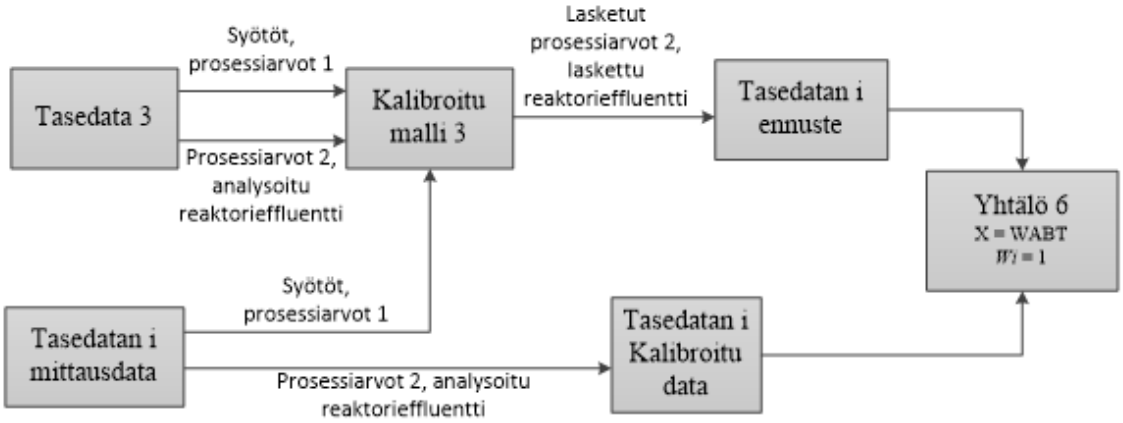
Optimaaliset deaktivoitumisnopeudet haettiin kullekin ajanjaksolle reaktorikohtaisesti ensimmäisestä reaktorista aloittaen aikajärjestyksessä. Tämä suoritettiin manuaalisesti kokeilemalla eri deaktivoitumisnopeuden arvoa ajanjaksolle pienimmän neliösumman menetelmää käyttämällä yhtälön (6) mukaisesti:

$$OF = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(X_{m,i}^2 - X_{e,i}^2\right) \tag{6}$$

, jossa

OF	kohdefunktio
n	tasedatojen lukumäärä
w_i	painokerroin
X_m	prosessiparametrin mitattu arvo
X_e	prosessiparametrin ennustettu arvo

Esimerkiksi ensimmäinen tarkasteltava ajanjakso on 16.3.2018 - 27.4.2018, joka koostuu kuudesta tasedatasta (3 - 8). Näistä ensimmäistä tasedataa käytettiin perustapauksena, joka on tässä tapauksessa tasedata 3. Tasedataa 3 käytettiin mallin kalibrointia varten, jolloin mallille laskettiin kalibrointikertoimet 3. Tämän jälkeen kalibroitua mallia 3 käyttämällä luotiin muille tasedatoille ennusteet operointiolosuhteista käyttämällä kunkin omaa mittausdataa apuna. Kuvassa 20 on havainnollistettu esimerkin avulla kuinka on saatu tasedatan *i* ennuste, kun on käytetty kalibrointikertoimia 3. Tasedatoja kuvaa termi *i* = {3, 4, 5, 6, 7, 8}.



Kuva 20. Yksinkertainen deaktivoinnin viritys käyttäen tasedatoja 3 - 8.

Kuvassa 20 syötöillä tarkoitetaan syötön koostumusta ja määrää, prosessiarvoilla 1 tarkoitetaan reaktorin petien sisäänmenolämpötiloja ja reaktorin operointipainetta, ja prosessiarvoilla 2 tarkoitetaan reaktorin ulostulolämpötilaa.

Tässä menetelmässä tarkasteltiin ainoastaan reaktorien WABT-arvoja, jotka on esitetty yhtälössä (6) tarkasteltavana prosessiparametrina *X*, joka määrittää deaktivoitumisnopeuden todenmukaisuuden. Malli ennustaa perustapauksensa pohjalta kullekin tasedatalle ennustetut WABT-arvot. Ennustettuja WABT-arvoja verrattiin tasehetkien omiin todellisiin WABT-arvoihin, jolloin pienimmän neliösumman menetelmän perusteella löydettiin ajanjaksolle todenmukaista vastaava deaktivoitumisnopeus. Samaa yhtälöä käytetiin jokaiseen kahdeksaan muuhun ajanjaksoon ensin ensimmäisen reaktorin osalta, ja tämän jälkeen toisen reaktorin osalta. Lopputuloksena saatiin jokaiselle ajanjaksolle reaktorikohtaisesti

deaktivoitumisnopeudet, jonka mukaan deaktivoituminen reaktorissa on kyseisellä ajanjaksolla tapahtunut.

6.1.1 Painottamaton tasedata

Yksinkertaista deaktivoinnin viritysmenetelmää kokeiltiin ensimmäiseksi ilman datan laadun huomioimista, jolloin yhtälön (6) mukaan kaikkien tasedatojen painokerroin w_i oli 1. Taulukossa 7 on esitetty tällä menetelmällä saadut deaktivoitumisnopeuden arvot reaktorikohtaisesti ajanjaksoittain, sekä suhdeluvut edellisen ajanjakson deaktivoitumisnopeuden arvoon havainnollistamaan muutosta.

Taulukko 7 Reaktorikohtaiset tulokset ilman datan laadun huomioimista.

	Reaktori 1		Reaktori 2	
Tasedata	**Deaktivoitumisnopeus °C/(m3/kg)**	**Suhdeluku**	**Deaktivoitumisnopeus °C/(m3/kg)**	**Suhdeluku**
3 - 8	3,1000	-	2,1000	-
9 - 14	1,3500	0,44	0,5000	0,24
16 - 21	0,5463	0,40	0,0001	0,00
26 - 28	0,3142	0,58	0,0630	630
29 - 36	0,0254	0,08	0,1155	1,8
37 - 41	0,0195	0,77	0,0158	0,14
44 - 47	0,1400	7,2	1,7000	108
48 - 49	0,1800	1,3	0,0086	0,01
50	0,0001	0,00	0,0750	8,7

Optimaalisten deaktivoitumisnopeuksien löytämisen jälkeen tarkasteltiin deaktivoitumisnopeuden herkkyyttä. Reaktorin deaktivoitumisnopeutta muutettiin 5 % kumpaankin suuntaan, jonka jälkeen katsottiin miten kalibroitujen ja ennustettujen WABT-arvojen erotusten neliösumma reagoi muutokseen. Herkkyyden tarkastelemisessa käytettiin deaktivoitumisnopeuden arvoja, joissa ei ole huomioituna datan laadun mukaisia painokertoimia. Tulokset ovat nähtävillä taulukoissa 8 ja 9. Tasedatan 50 osalta kummankaan reaktorin herkkyyden tarkastelu ei ollut mahdollista, sillä näissä tapauksissa malli on ainoastaan ennustanut oman tasedatan pohjalta ennusteen itsellensä, jolloin neliösumman todellinen arvo on lähestulkoon nolla.

Taulukko 8 Tulokset ensimmäisen reaktorin R1 osalta, kun tarkasteltiin deaktivoitumisnopeuden muutoksen herkkyyttä neliösumman mukaan.

Tasedata	Deaktivoitumisnopeus			Neliösumma		
	-5 %	R1	5 %	-5 %	R1	5 %
3 - 8	2,9450	3,1000	3,2550	8,5346	8,0129	8,4693
9 - 14	1,2825	1,3500	1,4175	5,9352	5,9142	5,9818
16 - 21	0,5189	0,5463	0,5736	3,4611	3,3947	3,4153
26 - 28	0,2985	0,3142	0,3299	3,8732	3,8729	3,8743
29 - 36	0,0242	0,0254	0,0267	3,3870	3,3837	3,3839
37 - 41	0,0185	0,0195	0,0205	5,2616	5,1804	5,2631
44 - 47	0,1328	0,1398	0,1468	4,7656	4,6588	4,9119
48 - 49	0,1710	0,1800	0,1890	2,5115	2,5035	2,5104
50	-	0,0001	-	-	-	-

Taulukko 9 Tulokset toisen reaktorin R2 osalta, kun tarkasteltiin deaktivoitumisnopeuden muutoksen herkkyyttä neliösumman mukaan.

Tasedata	Deaktivoitumisnopeus			Neliösumma		
	-5 %	R2	5 %	-5 %	R2	5 %
3 - 8	1,9950	2,1000	2,2050	2,1315	2,1285	2,1501
9 - 14	0,4750	0,5000	0,5250	1,3924	1,3857	1,3870
16 - 21	0,0001	0,0001	0,0001	1,5547	1,5547	1,5547
26 - 28	0,0599	0,0630	0,0662	0,0139	0,0138	0,0139
29 - 36	0,1097	0,1155	0,1213	0,7090	0,7090	0,7109
37 - 41	0,0150	0,0158	0,0165	2,3072	2,3063	2,3073
44 - 47	1,6150	1,7000	1,7850	2,0910	2,0795	2,0855
48 - 49	0,0081	0,0086	0,0090	11,1617	11,1590	11,1595
50	-	0,0750	-	-	-	-

Herkkyyden lisäksi kokeiltiin kuinka tasedatan jakaminen ajanjaksoihin eri tavalla vaikuttaa katalyytin deaktivoitumisnopeuden arvoon. Tarkasteluun otettiin tasedatat 3 - 14, jotka jaettiin alun perin kahteen eri ajanjaksoon, 3 - 8 sekä 9 - 14. Kokeilua varten ensimmäisen

reaktorin osalta tasedatat jaettiin kolmeen ajanjaksoon kahden sijaan: 3 - 6, 7 - 10 ja 11 - 14. Tämän jälkeen kyseisille ajanjaksoille etsittiin pienimmän neliösumman menetelmän mukaan optimaalinen deaktivoitumisnopeuden arvo ja verrattiin alkuperäistä neliösummien summaa uusien kokeiltavien ajanjaksojen neliösummien summaan.

Taulukossa 10 esitettyjen tulosten perusteella voidaan havaita alkuperäisen tasedatan jakamisen olleen huomattavasti parempi. Tasedatojen 3 - 14 jakaminen kahden sijasta kolmeen eri ajanjaksoon vaikutti deaktivoitumisnopeuksiin erikoisella tavalla, tasedatojen 7 - 10 välisenä aikana reaktorissa ei tapahtuisi lähes yhtään deaktivoitumista, kun taas tasedatojen 11 - 14 välisenä aikana deaktivoituminen olisi lähes 40-kertaista edelliseen verrattuna. Tämä voisi olla selitettävissä, jos yksikköön olisi tämän ajanjakson aikana tullut syötön mukana poikkeuksellinen määrä epäpuhtauksia, joka aiheuttaisi deaktivoitumisnopeuden suuren kasvun. Näin ei kuitenkaan ole, jonka takia näiden tulosten perusteella voidaan todeta alkuperäisen ajanjaksojen jakamisen olleen onnistunut.

Taulukko 10 Tasedatat jaettiin jaksoihin eri tavalla alkuperäiseen verrattuna, ja kokeiltiin sen vaikutusta katalyytin deaktivoitumisnopeuteen ensimmäisessä reaktorissa.

R1

Tasedata	Deaktivoitumisnopeus	Neliösumma	Neliösumma yht.
3 - 8	3,100	8,013	13,93
9 - 14	1,350	5,914	
3 - 6	1,300	6,165	28,48
7 - 10	0,075	13,238	
11 - 14	2,900	9,081	

Toisen reaktorin osalta kokeiltiin vastaavanlaisesti katalyytin deaktivoitumisnopeuden muutosta, kun tasedatat jaettiin ajanjaksoihin eri tavalla alkuperäiseen verrattuna. Tällä kertaa tasedatat 3 - 14 pidettiin alkuperäiseen tapaan kahdessa eri ajanjaksossa, ainoastaan kokeiltiin muuttaa ajanjakson pituutta yhdellä tasedatalla kumpaankin suuntaan. Alun perin ensimmäinen ajanjakso sisälsi tasedatat 3 - 8, kun taas nyt kokeiltiin tasedatoja 3 - 7 ja 3 - 9. Jälkimmäisen ajanjakson osalta tehtiin samalla tavalla, alkuperäisen tasedatojen 9 - 14 sijaan jaettiin tasedatat ajanjaksoihin 8 - 14 ja 10 - 14. Lopuksi näistä saadut neliösummat summattiin yhteen, jotta nähtiin oliko alkuperäinen jako onnistunut.

Taulukossa 11 esitetyistä tuloksista voidaan havaita alkuperäisen tasedatan jakamisen olevan tässäkin tapauksessa parempi. Tasedatojen 3 - 7 ja 8 - 14 kohdalla tulokset ovat samansuuntaisia, kuin taulukossa 10 olevien tasedatojen 7 - 10 kohdalla, jolloin reaktorissa ei tapahtuisi juurikaan katalyytin deaktivoitumista. Tämä mahdollisesti kertoo siitä, että tasedatassa 7 tai 8 on jotain pielessä, joka vaikuttaa deaktivoitumisnopeuden arvoon näin suuresti.

Taulukko 11 Tasedata jaettiin jaksoihin eri tavalla alkuperäiseen verrattuna, ja kokeiltiin sen vaikutusta katalyytin deaktivoitumisnopeuteen toisessa reaktorissa

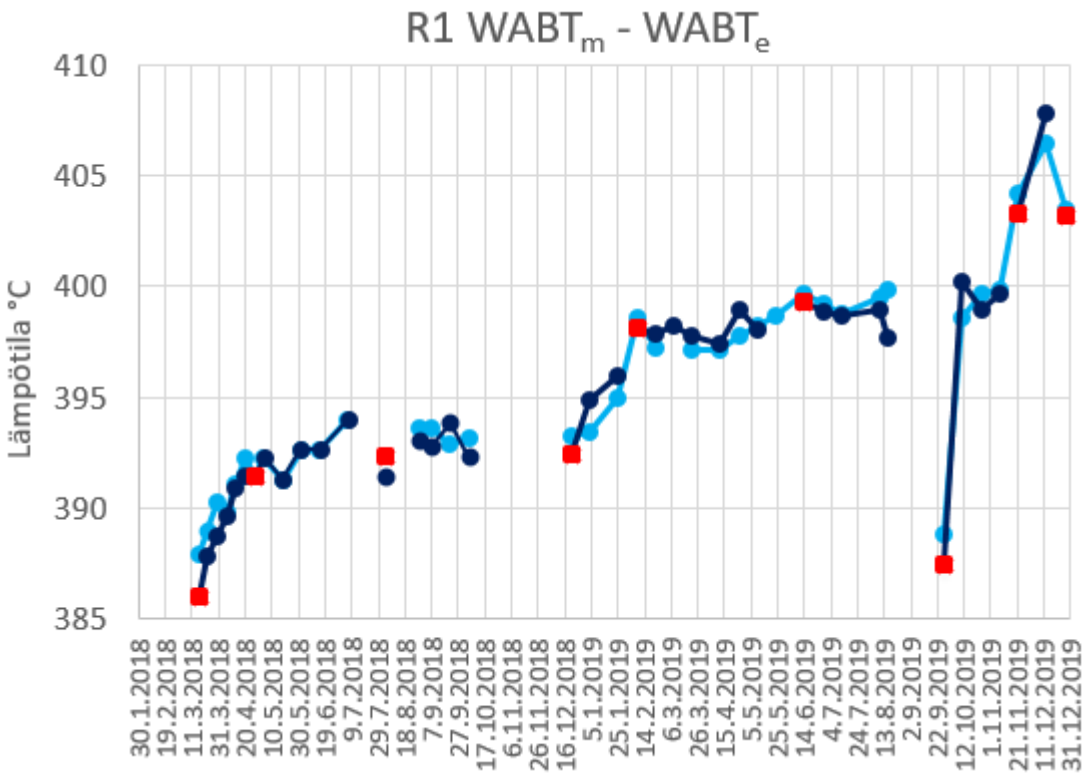
R2

Tasedata	Deaktivoitumisnopeus	Neliösumma	Neliösumma yht.
3 - 8	2,100	2,129	3,51
9 - 14	0,500	1,386	
3 - 7	0,008	0,799	6,18
8 - 14	0,050	5,381	
3 - 9	1,750	2,159	4,44
10 - 14	0,300	2,286	

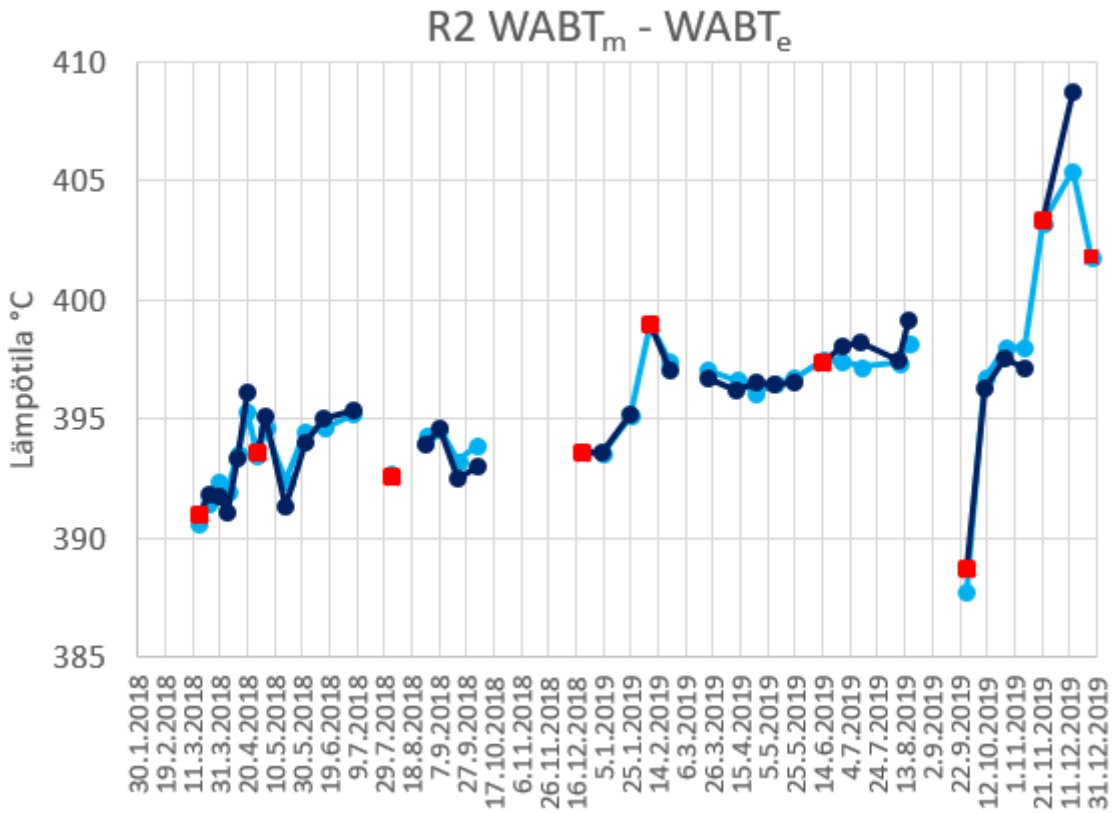
Todenmukaisessa tilanteessa on kuitenkin meneteltävä hieman eri tavalla kuin tässä työssä, jossa tutkittiin noin kahden vuoden ajanjaksoa taaksepäin. Todenmukaisessa tilanteessa, kun esimerkiksi tasedatojen 3 - 8 tulokset ovat selvillä tasedatan 9 tuloksien tullessa, on päätettävä liitetäänkö tasedata 9 aikaisempien tasedatojen joukkoon, vai aloitetaanko tästä hetkestä uusi ajanjakso, jolle määritetään uusi deaktivoitumisnopeuden arvo. Tässä työssä käytettyä pienimmän neliösumman menetelmää on mahdollista käyttää tässäkin tapauksessa, mutta tätä varten on kuitenkin mahdotonta luoda aukotonta ohjeistusta, joka määrittäisi suoraan kuinka toimitaan. Esimerkkinä voidaan käyttää taulukon 13 tasedatojen 37 - 41 ja 44 - 47 deaktivoitumisnopeuksien arvoja, jossa parhaimmillaan tasedatan laatu huomioituna ajanjaksojen deaktivoitumisnopeuden arvojen ero on 400-kertainen toisiinsa nähden. Tämän perusteella tasedatan jakamiseen eri ajanjaksoihin suositellaan käyttäjän harkintaa.

Kuvissa 21 ja 22 on esitetty VK-yksikön molempien reaktorien WABT lämpötilaprofiilit, joissa on käytetty tasedatan todellisia WABT-arvoja sekä mallin luomia ennustettuja

WABT-arvoja. Kuvissa 21 ja 22 vaaleansininen viiva kuvastaa yksikön todellista WABT-arvoa ja tummansininen viiva vastaavasti mallin luomaa ennustettua WABT-arvoa. Kuvissa olevat pisteet kuvaavat tasedataa, joita ennustuksessa on käytetty. Ensimmäinen punainen neliö ilmaisee perustapauksen tasedatan 3, jonka kalibrointikertoimia 3 on käytetty ennustuksessa, joilla on saatu tasedatojen 4 - 8 ennustetut WABT-arvot. Mallin luomissa ennustuksissa on käytetty taulukossa 7 esiintyviä deaktivoitumisnopeuksia, joissa ei ole huomioitu painotuksia. Esimerkiksi kuvassa 21 kahden ensimmäisen punaisen neliön välisenä aikana on käytetty ennustusta varten taulukossa 7 tasedatan 3 - 8 kohdalla esiintyvää arvoa 3,100. Kuvissa 21 ja 22 havaitaan, että malli ei ole perustapauksensa pohjalta pystynyt kaikissa tapauksissa ennustamaan omaa WABT-arvoa, jolloin punainen neliö ei ole samassa kohdassa ensimmäisen vaaleansinisen pisteen kanssa. Tämä on selitettävissä sillä, kun tasedatan kalibroinnissa ja ennusteessa on käytetty hieman eri reaktorin lähentymistavoitetta.



Kuva 21. Ensimmäisen reaktorin R1 lämpötilaprofiili.



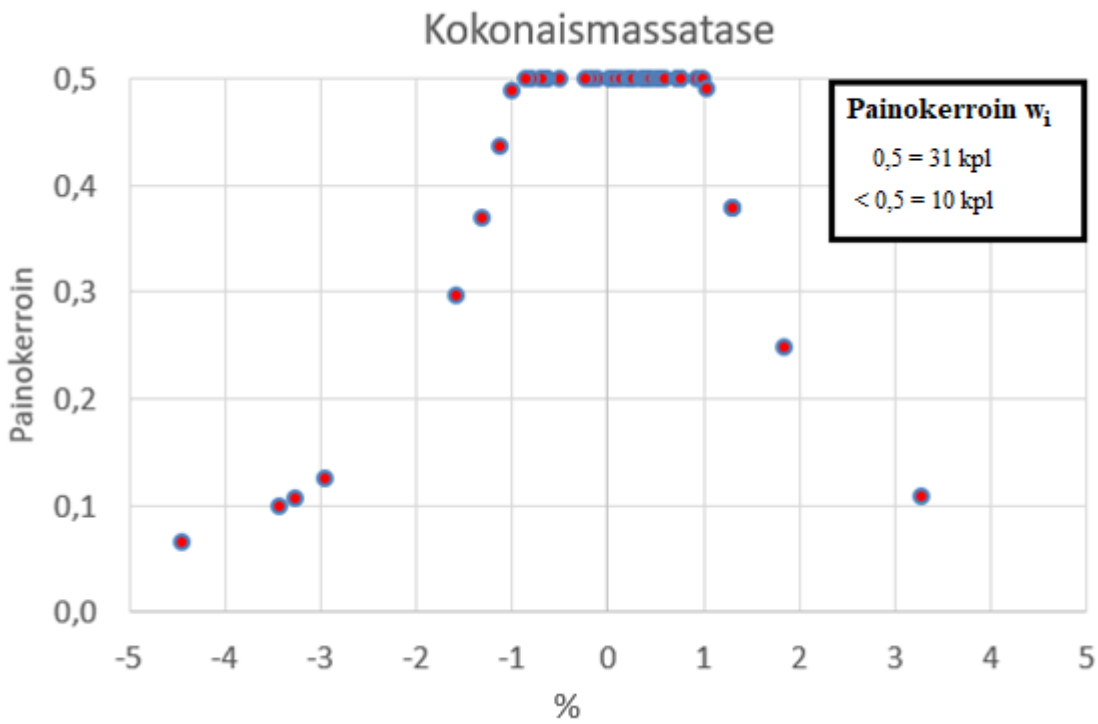
Kuva 22. Toisen reaktorin R2 lämpötilaprofiili.

Kuten kuvasta 21 voidaan havaita, malli on onnistunut ensimmäisen reaktorin osalta ennustamaan hyvin kalibroituja WABT-arvoja. Tasedatan ennustusta kuvaavat tummansiniset pisteet pysyttelevät muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta hyvin vaaleansinisten pisteiden mukana. Kuvassa 22 on vastaava tilanne toisen reaktorin osalta, jossa malli on onnistunut ensimmäistäkin reaktoria vielä paremmin ennustuksissaan. Profiililtaan kuvien 21 ja 22 kuvaajat näyttävät kuitenkin tavallisen VK-yksikön reaktorien lämpötilaprofiileilta. Etenkin käyntijakson alkupuolella ensimmäisenä sarjassa olevan reaktorin katalyytin deaktivoituminen on ollut nopeampaa verrattuna toiseen reaktoriin, jolloin ensimmäisen reaktorin katalyytin deaktivoitumista on jouduttu kompensoimaan nostamalla reaktorilämpöjä. Lämmönnousu molemmissa reaktoreissa on pysynyt muuten tasaisena, mutta tarkasteltavan ajanjakson puolenvälin sekä loppupuolen kohdalla on muutama selvä piikki operointilämpöjen nousussa.

6.1.2 Painotus kokonaismassataseen mukaan

Seuraavaksi kokeiltiin yksikön kokonaismassataseen vaikutusta deaktivoitumisnopeuden arvoon, koska haluttiin nähdä datan laadun vaikutus deaktivoitumisnopeuden arvoon. Kokonaismassataseen osalta painotus tapahtui ± 1 %:n mukaan, jolloin kaikkia tasedatoja, joiden kokonaismassataseen tasevirhe on ± 1 % tai pienempi, painotetaan yhtä paljon ja muita suhteessa tähän. Kokonaismassataseiden vertaileminen keskenään on hyvin vaikeaa tasevirheen ollessa esimerkiksi 0,5 % tai 0,8 %, koska yksikön lämpötila- ja painemittauksissa esiintyy epävarmuutta, joka vaikuttaa kokonaismassataseeseen. Tämän pohjalta päädyttiin painottamaan kaikkia tasedatoja, joiden tasevirhe on ± 1 % tai pienempi, samalla yhtälön (6) painokertoimella w_i.

Kuvassa 23 on kuvattuna kokonaismassataseen osalta painokertoimien jakautumista suhteessa eri tasedatojen kokonaismassataseeseen. Taulukossa 12 on esitetty tulokset, jossa datan laatu on huomioitu yksikön kokonaismassataseen mukaan luoduilla painokertoimilla w_i, sekä suhdeluvut edellisen ajanjakson deaktivoitumisnopeuden arvoon.



Kuva 23. Tasedatan painotusjakauma kuvattuna kokonaismassataseen osalta.

Taulukko 12 Reaktorikohtaiset deaktivoitumisnopeuden arvot, kun kokonaismassataseen painokertoimet on huomioituna.

	Reaktori 1		Reaktori 2	
Tasedata	**Deaktivoitumisnopeus °C/(m3/kg)**	**Suhdeluku**	**Deaktivoitumisnopeus °C/(m3/kg)**	**Suhdeluku**
3 - 8	3,1000	-	2,1000	-
9 - 14	1,1000	0,35	0,6410	0,31
16 - 21	0,4900	0,45	0,0001	0,00
26 - 28	0,5548	1,1	0,0665	665
29 - 36	0,0425	0,08	0,1500	2,3
37 - 41	0,0010	0,02	0,0110	0,07
44 - 47	0,1398	140	1,7000	155
48 - 49	0,5500	4	0,0025	0,00
50	0,0001	0,00	0,0750	30

6.1.3 Painotus kokonaismassataseen ja vetyatomitaseen mukaan

Lopuksi kokeiltiin yksikön kokonaismassataseen ja vetyatomitaseen vaikutusta deaktivoitumisnopeuden arvoon. Kokonaismassataseen painokertoimet $w_{i,k}$ pysyivät samoina ja vetyatomitaseen osalta painotus tapahtui ± 2 %:n mukaan. Kaikilla tasedatoilla, joiden vetyatomitaseen tasevirhe on ± 2 % tai pienempi, on yhtälön (7) mukaan sama painokerroin $w_{i,h}$. Vetyatomitaseen osalta ± 2 %:n painotukseen päädyttiin, koska vetyatomitaseen arvioinnissa esimerkiksi yksikön syöttövirran hiili- ja vetypitoisuus arvioidaan käyttäen tislauskäyrään ja tiheyteen perustuvia korrelaatioita, eikä lasketa tarkan koostumusanalyysin mukaan. Jos vetyatomitase analysoitaisiin tarkasti laskemalla, voitaisiin siinäkin käyttää painotusta ± 1 %:n mukaan.

$$OF = \sum_{i=1}^{n} w_i (w_{i,k} + w_{i,h})(X_{m,i}^2 - X_{e,i}^2) \quad (7)$$

, jossa OF kohdefunktio

n tasedatojen lukumäärä

w_i painokerroin

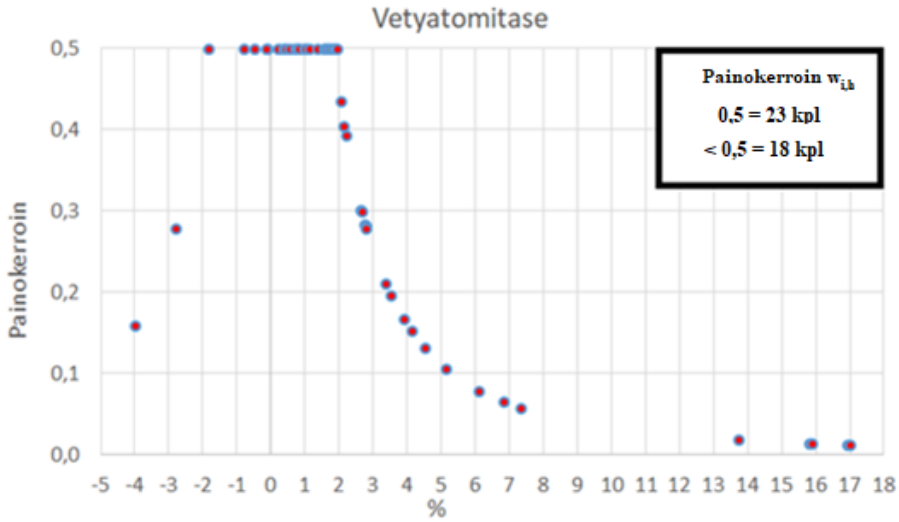
$w_{i,k}$ painokerroin kokonaismassataseelle

$w_{i,h}$ painokerroin vetyatomitaseelle

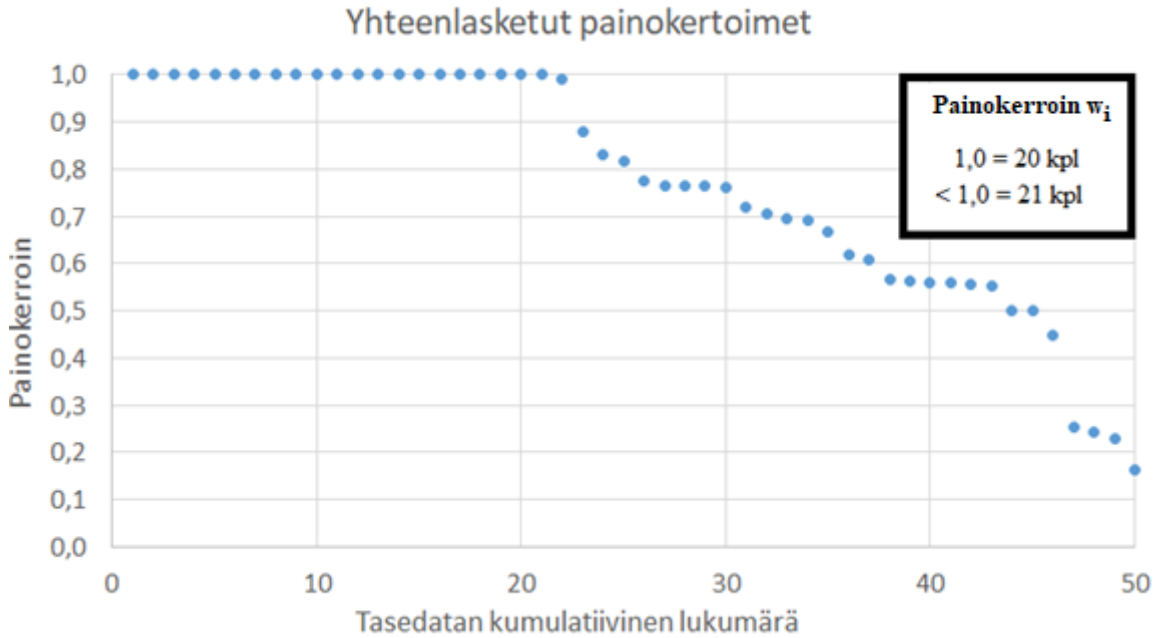
X_m prosessiparametrin mitattu arvo

X_e prosessiparametrin ennustettu arvo

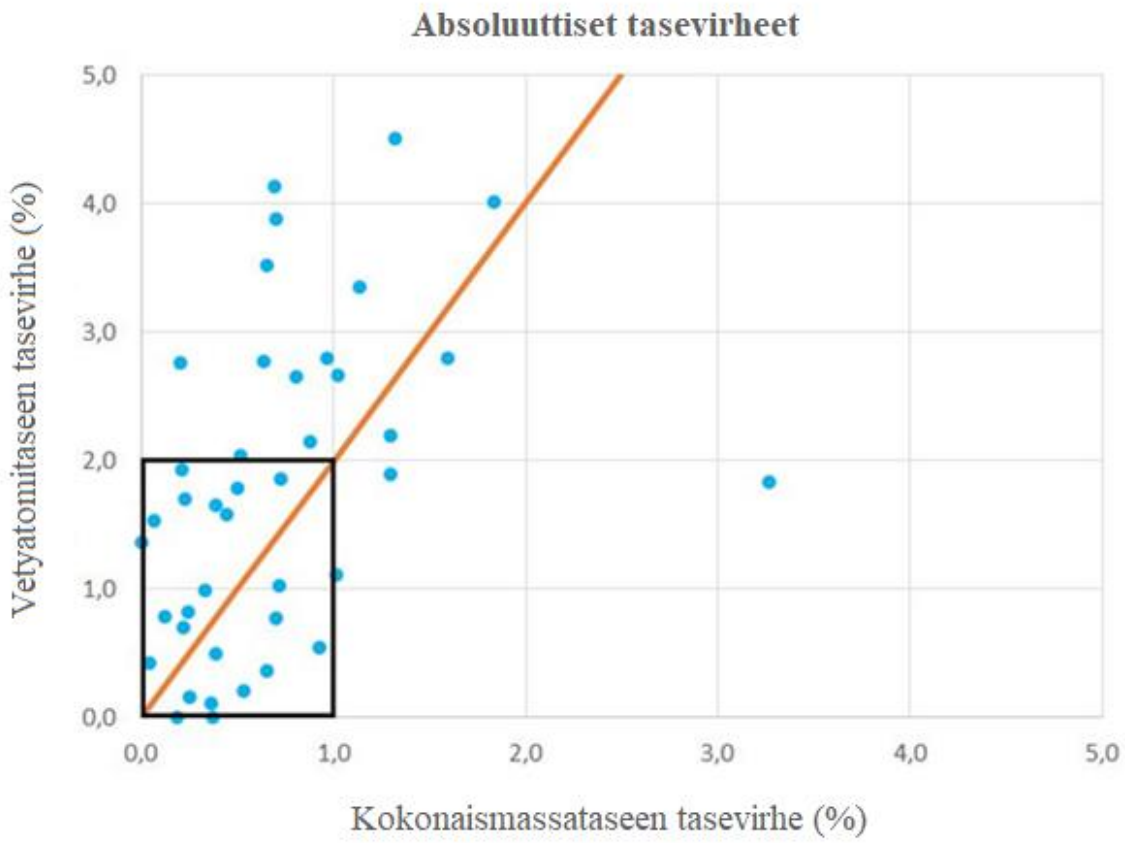
Kuvassa 24 on kuvattu painokertoimien w_i jakautumista suhteessa eri tasedatojen vetyatomitaseeseen. Lopuksi laskettiin yhteen jokaisen tasedatan kokonaismassataseen sekä vetyatomitaseen painokertoimet, jotka ovat esitettynä kuvassa 25. Tämän lisäksi tarkasteltiin myös tasedatakohtaisesti kuinka hyvin kokonaismassataseen ja vetyatomitaseen painokertoimet $w_{i,k}$ ja $w_{i,h}$ korreloivat toisiaan. Kuvassa 26 on kuvattu kokonaismassataseen sekä vetyatomitaseen absoluuttiset tasevirheet itseisarvoina.



Kuva 24. Tasedatan painotusjakauma kuvattuna vetyatomitaseen osalta.



Kuva 25. Tasedatojen yhteenlasketut painokertoimet kuvattuna.



Kuva 26. Kokonaismassataseen ja vetyatomitaseen tasevirheet suhteessa toisiinsa.

Kuten kuvasta 26 havaitaan, että kokonaismassataseen tasevirhe ei korreloi vetyatomitaseen tasevirheen kanssa. Vastaavasti hyvä vetyatomitase kertoo muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta usein myös hyvästä kokonaismassataseesta. Ideaalitilanteessa pisteet kuitenkin piirtyisivät diagonaaliviivalle tai sen välittömään läheisyyteen.

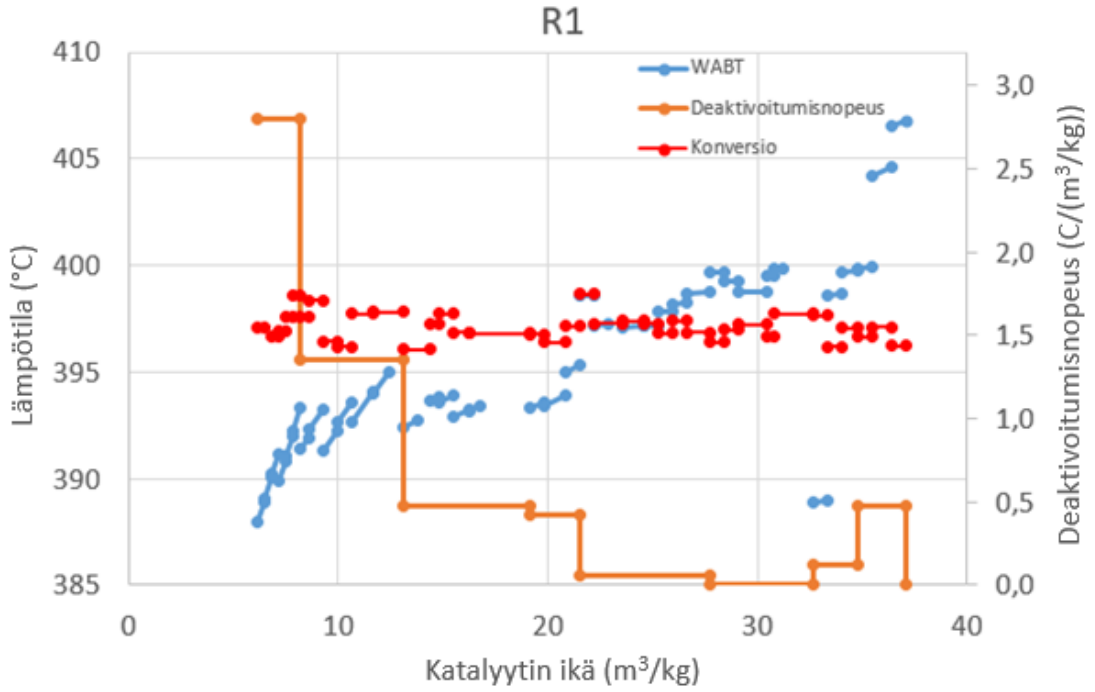
Taulukossa 13 on esitetty tulokset, jossa datan laatu on huomioitu kokonaismassataseen sekä vetyatomitaseen mukaan luoduilla painokertoimilla, sekä suhdeluvut edellisen ajanjakson deaktivoitumisnopeuden arvoon.

Taulukko 13 Reaktorikohtaiset deaktivoitumisnopeuden arvot, kun kokonaismassatase sekä vetyatomitase ovat huomioituna.

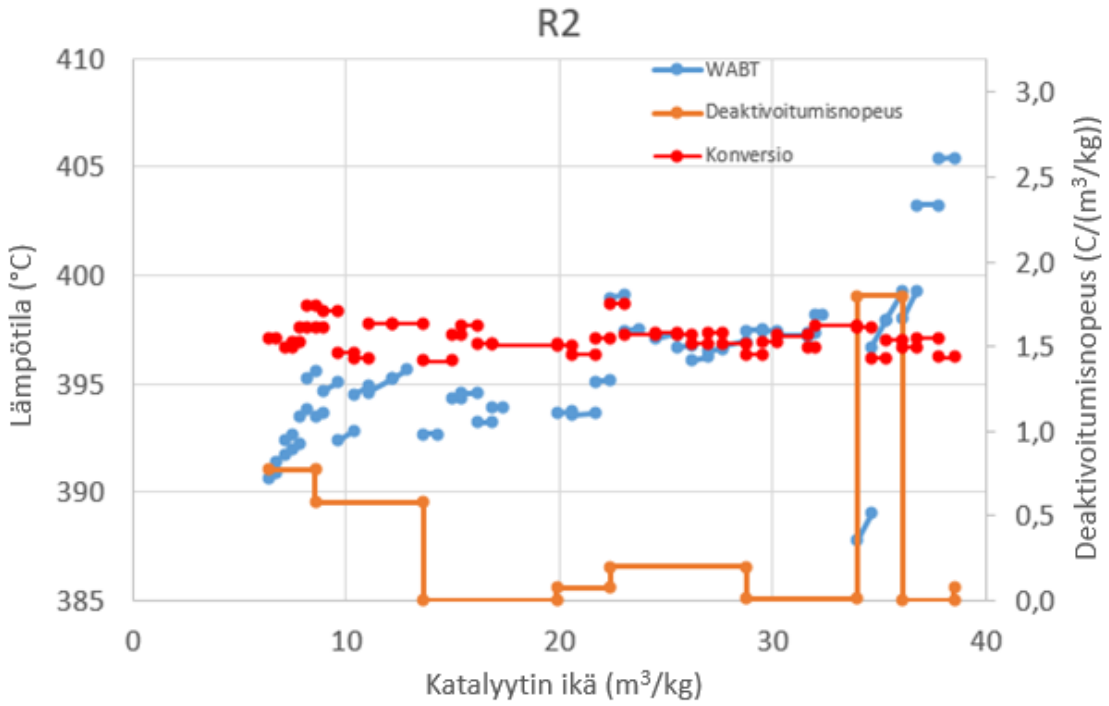
	Reaktori 1		Reaktori 2	
Tasedata	**Deaktivoitumisnopeus °C/(m3/kg)**	**Suhdeluku**	**Deaktivoitumisnopeus °C/(m3/kg)**	**Suhdeluku**
3 - 8	2,8000	-	0,7750	-
9 - 14	1,3500	0,48	0,5795	0,75
16 - 21	0,4750	0,35	0,0001	0,00
26 - 28	0,4175	0,88	0,0788	788
29 - 36	0,0600	0,14	0,2000	2,5
37 - 41	0,0003	0,01	0,0129	0,06
44 - 47	0,1200	400	1,8000	140
48 - 49	0,4750	4	0,0025	0,00
50	0,0001	0,00	0,0750	30

Kuvissa 27 ja 28 on kuvattu reaktorien lämpötilaprofiilit, jotka on laskettu käyttämällä saatuja deaktivoitumisnopeuksien arvoja. Tasedatan todellisesta WABT-arvosta on laskettu deaktivoitumisnopeuden arvon ja katalyytin iän muutoksen perusteella ennustettu WABT-arvo seuraavan tasedatan ajanhetkellä. Kuvaajiin on tuotu deaktivoitumisnopeuden arvot havainnollistamaan deaktivoitumista, joka aiemmin kerrotun perusteella määrittää WABT-muutoksen kulmakertoimen jyrkkyyden. Kuvaajissa olevat konversiot on skaalattu

deaktivoitumisnopeuden kanssa samaan akseliin, mutta niiden muutokset suhteessa toisiinsa ovat samat, jotka vastaavat myös todellista muutosta konversiossa. Konversio kertoo aiemmin todetun perusteella kuinka rajua yksikön operointi on ollut tasedatojen välisellä ajanjaksolla.



Kuva 27. Ensimmäisen reaktorin R1 lämpötilaprofiili lasketuilla WABT-arvoilla.

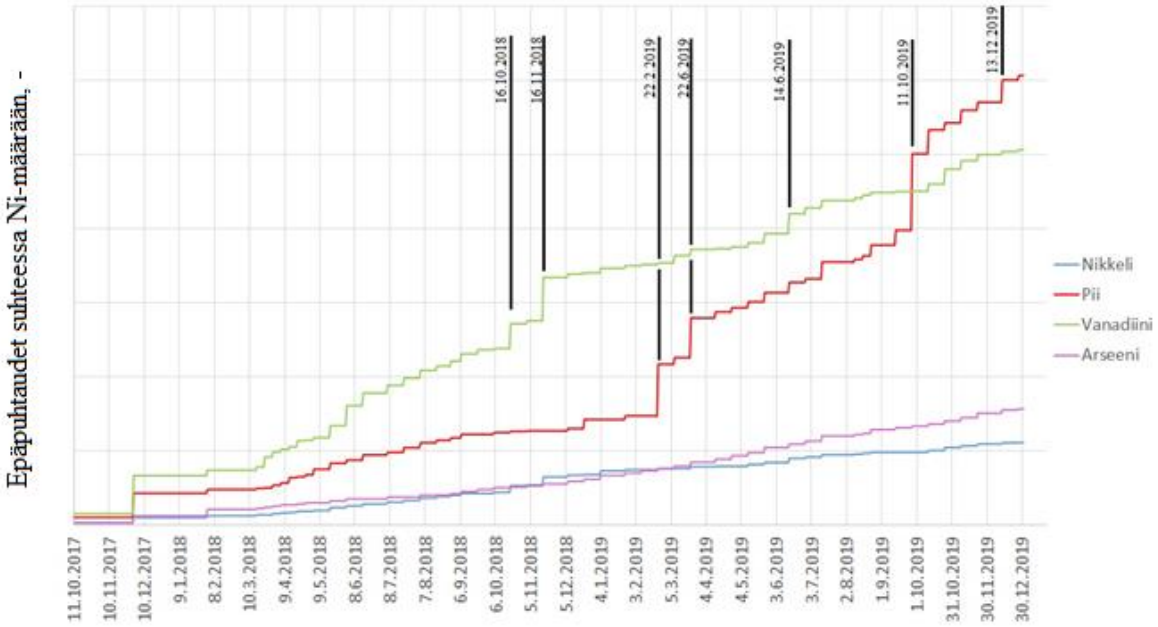


Kuva 28. Toisen reaktorin R2 lämpötilaprofiili lasketuilla WABT-arvoilla.

Kuten kuvista 27 ja 28 havaitaan, katalyytin deaktivoitumisnopeus on ensimmäisessä reaktorissa yksikön käynnistyksen jälkeen hiipunut tasaisesti ennen tarkasteltavan ajanjakson loppua, jolloin deaktivoituminen on taulukon 13 perusteella nelinkertaistunut. Toisen reaktorin osalta katalyytin deaktivoituminen on ollut ensimmäisen reaktorin mukaista, kunnes noin puolessa välissä tarkasteltavaa ajanjakoa deaktivoituminen on ensin lähes 800-kertaistunut ja seuraavaksi lähes kolminkertaistunut. Ajanjakson loppupuolella deaktivoitumisnopeus on käynyt poikkeuksellisesti arvossa 1,8, jolloin katalyytin deaktivoituminen on ollut suurempaa kuin käyntijakson alussa.

Kuvassa 29 on kuvattuna VK-yksikköön syötön mukana tulevia epäpuhtauksia suhteessa Ni-määrään yksikön käynnistyksestä lähtien. Epäpuhtauksia ovat nikkeli, pii, vanadiini sekä arseeni, joiden pitoisuutta syötössä seurataan aktiivisesti. Yksikkö on käynnistetty 11.10.2017, mutta ensimmäiset analyysit yksikön syötöstä on tehty vasta 1.12.2017. Tämän johdosta on oletettu, että käynnistyksen jälkeen epäpuhtauksien pitoisuus on sama, kuin ensimmäisestä tasedatasta analysoidut pitoisuudet. Kuvaajaan on merkittynä päivämäärillä sellaiset tasedatan hetket, jolloin epäpuhtauden pitoisuus poikkeaa merkittävästi edellisestä tasehetkestä.

Kuvan 29 perusteella on selitettävissä reaktoreissa tapahtunut deaktivoitumisnopeuden poikkeuksellinen kasvu. Esimerkiksi tasedatojen 44 - 47 välisenä ajanjaksona, jolloin deaktivoitumisnopeuden arvo on ollut poikkeuksellisesti 1,8. Kuvassa 29 esiintyvä suurin piipitoisuuden kasvu syötössä 11.10.2019 osuu kohdalleen tasedatojen 44 - 47 ajanjakson kanssa, joka on johtanut katalyytin poikkeuksellisen suureen deaktivoitumiseen.



Kuva 29. Syötössä esiintyvien epäpuhtauksien kokonaismäärät suhteessa Ni-määrään.

6.2 Yksityiskohtainen deaktivoinnin viritys

Yksinkertaisen deaktivoinnin viritysmenetelmän lisäksi tässä työssä kokeiltiin myös toista, ohjelmistontuottajan suosittelemaa yksityiskohtaisempaa deaktivoinnin viritysmenetelmää. Edellisessä, yksinkertaisessa deaktivoinnin viritysmenetelmässä ainoana prosessimuuttujana oli WABT, jolloin mallin ennusteen tuloksena muut prosessimuuttujat, kuten tuotteiden saanto ja laatu, vedynkulutus, tai reaktorien lämpötilaero ovat eri, kuin ennusteella lasketut arvot. Tämän takia haluttiin kokeilla yksityiskohtaisempaa deaktivoinnin viritystä, jotta saataisiin tarkempaa analyysiä katalyytin suorituskyvystä, sekä myös muut muuttajat täsmäämään ennusteiden tuloksina.

Tässä menetelmässä noudatetaan edellisen menetelmän lisäksi samaa pienimmän neliösumman lähestymistapaa, jossa tarkoituksena on löytää pienin neliösumma muuttujan prosessiparametrin kohdalla käyttämällä yhtälöä (8):

$$OF = \sum_{i=1}^{8} \sum_{j=1}^{12} (X_{m,i,j}^{2} - X_{e,i,j}^{2}) \tag{8}$$

, jossa	OF	kohdefunktio
	i	tasedatojen lukumäärä
	j	prosessiparametrien lukumäärä
	X_m	prosessiparametrin mitattu arvo
	X_e	prosessiparametrin ennustettu arvo

Ohjelmistontuottaja on ohjeissaan antanut muuttujille suositusarvot, joita muuttamalla tulisi löytää jokaiselle prosessiparametrille yksikön kannalta optimaalinen arvo. Tarkoituksena on kuitenkin ottaa edellisessä menetelmässä saadut tulokset huomioon, jotta siinä ennustetut WABT-arvot eivät menisi huonompaan suuntaan muiden prosessiparametrien arvojen parantuessa. Tämän menetelmän lähtötilanne on edellisellä menetelmällä saadut deaktivoitumisnopeuden arvot, joissa ei ole huomioituna tasedatan laadun mukaisia painokertoimia. Tätä menetelmää kokeiltaessa valittiin yksi tarkasteltava ajanjakso, joka käsittää tasedatat 29 - 36. Yhtälössä (8) tasedatojen lukumäärää kuvaa termi *i* = {29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36}. Tarkasteltavat tasedatat ovat aikaväliltä 8.2.2019 - 14.6.2019.

Edellisessä menetelmässä prosessiparametrina tarkasteltiin ainoastaan reaktorien todellisen ja ennustetun WABT-arvon eroa. Tässä menetelmässä tarkasteltavia prosessiparametreja $X_{,j}$ ovat tuotteiden saannot, reaktorien vedynkulutus, reaktorien sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaero sekä jälkimmäisen reaktorin ulostulossa olevien PNA:n (parafiinit, nafteenit, aromaatit) määrä. Taulukossa 14 on esitetty muuttujat, sekä prosessiparametrit, johon todellisten ja ennustettujen tulosten eroihin niiden tulisi vaikuttaa. Kaiken kaikkiaan kokeiltiin seitsemää eri muuttujaa, joita tarkasteltiin yksittäistapauksina eikä huomioitu muiden prosessiparametrien vaikutuksia samanaikaisesti. Parametrit on esitelty tämän kappaleen alaluvuissa yhdessä niillä saatujen tuloksien kanssa.

Taulukko 14 Menetelmässä käytetyt muuttujat sekä prosessiparametrit.

Muuttuja	Prosessiparametri
Aromaattihydraustasapainon aktiivisuus	• Vedynkulutus • Reaktorin dT • Pohjan PNA
Aromaattihydrauksen tasapainovakio	• Vedynkulutus • Reaktorin dT • Pohjan PNA
Deaktivoitumistekijä AAC1	• C4- ja C5+ saannot
Deaktivoitumistekijä AAB1	• C4- ja C5+ saannot
Krakkaustekijä "AA"	• C4- ja C5+ saannot
Krakkausaktiivisuuden deaktivoitumisnopeus	• C4- ja C5+ saannot
Typpivaikutus hydraukseen	• Vedynkulutus • Reaktorin dT • Pohjan PNA

6.2.1 Aromaattihydraustasapainon aktiivisuus

Aromaattihydraustasapainon aktiivisuus on reaktorikohtainen muuttuja, joka vaikuttaa vedynkulutukseen, reaktorin sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaeroon sekä jälkimmäisen reaktorin pohjan PNA:han. Muuttujalle suositeltava arvo on 0,01 - 3. Oletusarvona molemmille reaktoreille on arvo 1. Taulukossa 15 on tämän muuttujan prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä $_j$, joka on esitetty yhtälössä (8).

Taulukko 15 Aromaattihydraustasapainon aktiivisuuteen vaikuttavat prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä *j*.

j	Prosessiparametri
1	Bottom Paraffins
2	Bottom Naphtenes
3	Bottom Aromatics
4	H2_Consumption R1
5	H2_Consumption R2
6	R1 D_T
7	R2 D_T

Taulukossa 16 on esitetty tulokset tämän parametrin osalta kokeilemalla reaktoreille eri arvoja. Tulokset ovat jokaisen tässä käytetyn tasedatan neliöiden summa todenmukaisen ja mallin ennustaman arvon erotuksesta. Siniseksi värjätyllä alueella on neliöiden summa, kun on käytetty oletusarvoja molemmille reaktoreille. Vihreäksi värjätyllä alueella on neliöiden summa niistä muuttujista, joihin tämän parametrin tulisi vaikuttaa. Neliösumman tulisi pienentyä lähtötilanteeseen verrattuna, joka tarkoittaisi, että malli pystyisi ennustamaan paremmin muuttujan todellisen arvon. Kuten taulukosta voidaan havaita, parametrilla ei näytä olevan suurta vaikutusta muuttujiin neliösumman vaihtelun ollessa ainoastaan marginaalista.

Taulukko 16 Aromaattihydraustasapainon aktiivisuuden vaikutukset vedynkulutukseen, reaktorin sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaeroon sekä jälkimmäisen reaktorin pohjan PNA:han.

R1	1	1,5	2,0	3,0	3,0	3,0	0,01	1,5	0,01	1,5
R2	1	1,0	1,0	1,0	0,01	3,0	3,0	3,0	0,01	1,5
R1 WABT	3,39	3,39	3,39	3,39	3,39	3,40	3,39	3,40	3,39	3,39
R2 WABT	0,71	0,71	0,71	0,71	0,72	0,72	0,72	0,72	0,71	0,71
R1 Bed 1 D_T	10,03	9,99	9,95	9,87	9,87	9,86	10,11	9,98	10,13	9,99
R1 Bed 2 D_T	20,26	20,35	20,45	20,63	20,62	20,64	20,09	20,37	20,06	20,36
R1 Bed 3 D_T	11,32	11,27	11,21	11,07	11,08	11,06	11,42	11,26	11,44	11,26
R2 Bed 4 D_T	6,45	6,48	6,48	6,48	6,51	6,60	6,60	6,59	6,49	6,49
R2 Bed 5 D_T	2,07	2,07	2,06	2,06	2,00	2,22	2,27	2,24	2,01	2,11
Yield C1 - C4	0,55	0,55	0,55	0,55	0,54	0,55	0,55	0,55	0,54	0,55
Yield C5+ & Naphta	48,27	48,27	48,27	48,29	48,94	47,08	47,04	47,04	48,89	47,96
Yield Distillate	10,87	10,87	10,87	10,87	10,87	10,88	10,88	10,87	10,87	10,87
Yield Bottom	101,31	101,31	101,33	101,36	102,33	99,57	99,53	99,50	102,25	100,85
Bottom Paraffins	32,55	32,52	32,50	32,45	32,63	32,10	32,24	32,17	32,77	32,43
Bottom Naphtenes	8,85	8,86	8,87	8,89	8,77	9,14	9,07	9,10	8,71	8,92
Bottom Aromatics	16,55	16,52	16,49	16,42	16,73	15,83	16,01	15,92	16,92	16,36
H2_Consumption R1	488,63	486,70	484,77	480,96	481,18	480,54	492,00	486,25	492,68	486,60
H2_Consumption R2	166,22	166,56	166,94	167,73	179,16	147,28	145,35	146,26	176,70	161,28
R1 D_T	10,15	10,10	10,03	9,89	9,89	9,87	10,27	10,08	10,29	10,09
R2 D_T	15,09	15,13	15,12	15,09	14,93	15,85	15,98	15,88	14,92	15,28

Taulukossa 17 on kuvattu tasedatakohtaisesti pohjan PNA:n neliösummien muutosta. Punaiseksi värjätyt tasedatat *i* (30, 31 ja 34) on tässä taulukossa jätetty huomioimatta epäluotettavan datan pohjalta, jota malli ei pystynyt käsittelemään. Taulukossa on kaksi eri neliösummaa, koska tasedatan 36 arvot poikkeavat muista huomattavasti. Ensimmäisessä neliösumman sarakkeessa on huomioitu tasedata 36, kun taas jälkimmäisessä ei. Taulukosta 16 voidaan tämänkin osalta huomata, että parametrin vaikutus muuttujaan on hyvin vähäistä oletusarvoihin verrattuna.

Taulukko 17 Parametrin vaikutus pohjan PNA:n yhteenlaskettuun neliösummaan tasedatakohtaisesti.

		Tasedata i								Neliösumma	
R1	R2	29	30	31	32	33	34	35	36	29, 32, 33, 35, 36	29, 32, 33, 35
1	1	0,31	2,78	0,00	5,08	1,99	6,13	7,81	33,85	49,04	15,19
1,5	1,0	0,31	2,77	0,00	5,08	1,99	6,13	7,81	33,81	48,99	15,18
2,0	1,0	0,31	2,77	0,00	5,08	1,99	6,13	7,80	33,77	48,95	15,17
3,0	1,0	0,31	2,76	0,00	5,08	1,99	6,14	7,78	33,71	48,87	15,16
3,0	0,01	0,30	2,81	0,00	5,08	1,97	6,11	7,85	34,00	49,20	15,20
3,0	3,0	0,34	2,64	0,00	5,08	2,03	6,20	7,65	33,14	48,23	15,09
0,01	3,0	0,33	2,67	0,00	5,08	2,02	6,18	7,70	33,35	48,47	15,12
1,5	3,0	0,33	2,66	0,00	5,08	2,02	6,19	7,67	33,24	48,35	15,11
0,01	0,01	0,29	2,85	0,00	5,08	1,96	6,10	7,90	34,21	49,45	15,24
1,5	1,5	0,31	2,74	0,00	5,08	1,99	6,15	7,77	33,67	48,83	15,16

Taulukossa 18 on kuvattu vedynkulutuksen neliösummat tasedatakohtaisesti. Neliösumma on molempien reaktorien neliösummien summa. Vedynkulutuksessa ei näy tämän parametrin osalta myöskään suurempaa vaikutusta muuttujaan oletusarvoihin verrattuna.

Taulukko 18 Parametrin vaikutus reaktorien vedynkulutuksen yhteenlaskettuun neliösummaan tasedatakohtaisesti.

		Tasedata i								Neliösumma	
R1	R2	29	30	31	32	33	34	35	36	29, 32, 33, 35, 36	29, 32, 33, 35
1	1	3,95	37,40	0,00	30,21	10,14	93,02	13,89	466,24	524,44	58,20
1,5	1,0	3,84	37,28	0,00	30,20	10,16	93,32	13,79	464,66	522,65	57,99
2,0	1,0	3,75	37,13	0,00	30,19	10,20	93,58	13,70	463,17	520,99	57,83
3,0	1,0	3,54	36,86	0,00	30,16	10,23	94,10	13,52	460,27	517,73	57,45
3,0	0,01	3,44	38,01	0,00	30,15	9,53	98,44	15,35	465,42	523,89	58,47
3,0	3,0	4,08	34,79	0,00	30,17	11,77	85,80	10,41	450,80	507,23	56,43
0,01	3,0	4,74	35,61	0,00	30,26	11,68	84,28	11,01	459,77	517,46	57,69
1,5	3,0	4,40	35,21	0,00	30,21	11,73	84,97	10,71	455,28	512,34	57,06
0,01	0,01	4,03	38,79	0,00	30,23	9,43	96,82	15,87	474,21	533,77	59,56
1,5	1,5	3,95	36,75	0,00	30,20	10,60	91,21	12,97	462,21	519,92	57,70

Taulukossa 19 on kuvattu reaktorien sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaerot neliösummana tasedatakohtaisesti. Neliösumma on molempien reaktorien lämpötilaerojen summa. Parametrilla ei näytä olevan suurempaa vaikutusta tämänkään muuttujan osalta oletusarvoihin verrattuna.

Taulukko 19 Parametrin vaikutus reaktorien sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaeroon neliösummana.

		Tasedata i									
R1	R2	29	30	31	32	33	34	35	36	Neliösumma	
										29, 32, 33, 35, 36	29, 32, 33, 35
1	1	0,97	4,15	0,00	4,28	2,63	5,89	0,01	7,31	15,20	7,90
1,5	1,0	0,95	4,19	0,00	4,28	2,62	5,93	0,02	7,24	15,10	7,86
2,0	1,0	0,92	4,23	0,00	4,28	2,61	5,96	0,02	7,14	14,96	7,82
3,0	1,0	0,86	4,29	0,00	4,26	2,58	6,05	0,03	6,91	14,64	7,73
3,0	0,01	0,87	4,32	0,00	4,26	2,45	6,50	0,06	6,37	14,02	7,64
3,0	3,0	0,89	4,26	0,00	4,27	2,91	5,25	0,06	8,09	16,22	8,13
0,01	3,0	1,05	4,06	0,00	4,28	2,99	5,05	0,05	8,76	17,13	8,38
1,5	3,0	0,98	4,17	0,00	4,28	2,96	5,12	0,05	8,41	16,68	8,27
0,01	0,01	1,02	4,10	0,00	4,28	2,51	6,28	0,03	6,99	14,83	7,84
1,5	1,5	0,95	4,18	0,00	4,27	2,71	5,73	0,01	7,51	15,46	7,94

6.2.2 Aromaattihydrauksen tasapainovakio

Tämä on reaktorimallissa molemmille reaktoreille yhteinen deaktivoinnin viritysparametri, joka vaikuttaa myös vedynkulutukseen, reaktorin sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaeroon sekä jälkimmäisen reaktorin pohjan PNA:han. Muuttujan suositusarvo on -1,0…+1,0 ja oletusarvona -0,5, jota myös pidetään suositusarvona vetykrakkausyksikölle ohjelmistontuottajan toimesta. Taulukossa 20 on tämän muuttujan prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä $_j$, joka on esitetty yhtälössä (8).

Taulukko 20 Aromaattihydrauksen tasapainovakioon vaikuttavat prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä *j*.

j	Prosessiparametri
1	Bottom Paraffins
2	Bottom Naphtenes
3	Bottom Aromatics
4	H2_Consumption R1
5	H2_Consumption R2
6	R1 D_T
7	R2 D_T

Taulukossa 21 on esitetty tulokset neliösummina tämän parametrin osalta kokeilemalla parametrille eri arvoja. Taulukosta nähdään, että ennusteet onnistuvat melko hyvin arvojen -0,5 ja -1,0 välillä, mutta arvon kasvaessa näistä, ennusteet eivät pysy enää perässä. Näiden

tuloksien pohjalta vetykrakkaukselle suositeltavaa -0,5 arvoa ei ole syytä lähteä muuttamaan.

Taulukko 21 Aromaattihydrauksen tasapainovakion vaikutukset vedynkulutukseen, reaktorin sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaeroon sekä jälkimmäisen reaktorin pohjan PNA:han.

	-0,50	-0,70	-1,00	-0,30	-0,10	0,10
R1 WABT	3,39	2,61	2,81	17,65	125,44	153,42
R2 WABT	0,71	1,55	2,41	3,15	32,24	89,42
R1 Bed 1 D_T	10,03	11,40	12,48	7,00	6,31	8,22
R1 Bed 2 D_T	20,26	21,62	22,49	16,59	17,63	36,49
R1 Bed 3 D_T	11,32	9,65	8,65	16,43	22,86	9,35
R2 Bed 4 D_T	6,45	8,39	10,11	5,25	11,74	20,71
R2 Bed 5 D_T	2,07	3,60	4,95	1,63	3,38	66,85
Yield C1 - C4	0,55	0,57	0,57	0,54	0,53	0,73
Yield C5+ & Naphta	48,27	42,10	39,97	54,80	83,38	185,39
Yield Distillate	10,87	10,71	10,53	11,69	14,13	22,47
Yield Bottom	101,31	91,46	87,53	114,41	165,97	350,53
Bottom Paraffins	32,55	30,81	30,46	33,29	36,80	43,05
Bottom Naphtenes	8,85	10,28	11,69	5,40	5,20	5,56
Bottom Aromatics	16,55	15,36	14,76	20,84	22,84	27,19
H2_Consumption R1	488,63	483,94	483,60	513,69	561,44	449,12
H2_Consumption R2	166,22	131,65	133,01	235,18	440,33	1693,50
R1 D_T	10,15	9,53	9,42	13,33	23,17	10,08
R2 D_T	15,09	21,78	27,73	12,15	26,83	149,50

6.2.3 Deaktivoitumistekijät AAC1 & AAB1

AAC-muuttuja on keveiden tuotteiden tuotannolle ominainen tekijä, johon vaikuttaa ammoniakin osapaine ja katalyytin deaktivoituminen katalyytin ikääntyessä. Tämä kuvaa keveiden hiilivetyjen ikääntymisvaikutuksia reaktorissa katalyytin vanhentuessa kohti käyntijakson loppua.

AAB-muuttuja on vastaavasti C5+ saantojen deaktivoitumiskerroin, joka kuvaa nopeutta, joilla kunkin reaktorin B-kerroin muuttuu katalyytin iän myötä. B-kerroin kuvaa molekyylien halkeilemista reaktorissa, jolla taas ei ole kuitenkaan suoraan vaikutusta

saantoihin. Taulukossa 22 on näiden kahden muuttujan prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä $_j$, joka on esitetty yhtälössä (8).

Taulukko 22 Deaktivoitumistekijöihin AAC1 ja AAB1 vaikuttavat prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä *j*.

j	Prosessiparametri
1	Yield C1 - C4
2	Yield C5+ & Naphta
3	Yield Distillate
4	Yield Bottom

Nämä kaksi muuttujaa, AAC ja AAB ovat toisiaan poissulkevia, jolloin vain yhtä niistä voidaan käyttää kerrallaan, koska keveiden tuotteiden siirtäminen vaikuttaa luonnollisesti myös C5+ saantoon ja päinvastoin. Molemmille muuttujille oletusarvona on 0 ja käytettäessä suositellaan arvoa 0,005 - 0,006. Taulukossa 23 on esitetty tulokset näiden muuttujien vaikutuksista saantojen neliösummiin. Kuten taulukosta havaitaan, malli karkaa AAC-muuttujan osalta totaalisesti, kun taas AAB-muuttujan osalta malli pysyy hieman paremmin mukana. Näiden tulosten pohjalta ei suositella muuttujien kokeilemista ennen käyntijakson loppupuolta.

Taulukko 23 Deaktivoitumistekijöiden AAC1 ja AAB1 vaikutukset C4- ja C5+ saantoihin.

AAC R1	**0,000**	**0,005**	**0,006**	**-**	**-**
AAC R2	**0,000**	**0,005**	**0,006**	**-**	**-**
AAB R1	**0,000**	**-**	**-**	**0,005**	**0,006**
AAB R2	**0,000**	**-**	**-**	**0,005**	**0,006**
R1 WABT	3,39	158545,48	158549,06	3,39	3,40
R2 WABT	0,71	159185,05	159168,88	0,72	0,73
R1 Bed 1 D_T	10,03	188,55	188,41	10,10	10,11
R1 Bed 2 D_T	20,26	265,95	265,51	20,10	20,08
R1 Bed 3 D_T	11,32	396,92	396,73	11,41	11,41
R2 Bed 4 D_T	6,45	271,83	270,56	6,51	6,52
R2 Bed 5 D_T	2,07	121,50	120,94	2,06	2,06
Yield C1 - C4	0,55	7,96	7,93	0,54	0,54
Yield C5+ & Naphta	48,27	778,39	783,70	55,36	56,93
Yield Distillate	10,87	818,12	821,37	10,43	10,39
Yield Bottom	101,31	1744,06	1751,36	106,23	107,62
Bottom Paraffins	32,55	3815,67	3810,88	32,07	31,97
Bottom Naphtenes	8,85	891,48	891,91	8,84	8,85
Bottom Aromatics	16,55	93,60	93,89	16,40	16,36
H2_Consumption R1	488,63	12382,61	12371,54	492,71	493,44
H2_Consumption R2	166,22	6876,77	6836,61	174,49	176,20
R1 D_T	10,15	2379,14	2376,93	10,22	10,23
R2 D_T	15,09	755,96	752,40	15,14	15,14

6.2.4 Krakkaustekijä ”AA”

Tämä on myös reaktorikohtainen muuttuja, joka kuvaa katalyytin ikääntymisen vaikutuksia C4- ja C5+ tuotesaantoihin katalyytin huokoskoon pienentyessä ajan myötä. Vaikutus näkyy usein kuitenkin vasta käyntijakson loppupuolella, jonka takia molempien reaktorien oletusarvona on 0. Käytettäessä parametria sen suositusarvo on 0,06 - 0,08. Taulukossa 24 on näiden kahden muuttujan prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä $_j$, joka on esitetty yhtälössä (8).

Taulukko 24 Krakkaustekijään ”AA” vaikuttavat prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä *j*.

j	Prosessiparametri
1	Yield C1 - C4
2	Yield C5+ & Naphta
3	Yield Distillate
4	Yield Bottom

Taulukossa 25 on kuvattu parametrin vaikutusta C4- ja C5+ tuotteiden yhteenlaskettuun neliösummaan tasedatakohtaisesti. Kuten jo aiemmin todettiin, tasedatat 30, 31 ja 34 on jätetty huomioimatta epäluotettavan datan johdosta, mikä on myös havaittavissa taulukosta 21. Neliösumman ensimmäisessä sarakkeessa on huomioitu tasedata 36 kun taas toisessa ei. Malli on neliösummien perusteella onnistunut ennustamaan paremmin C4- ja C5+ saantoja oletusarvoihin verrattuna. Summat eivät kuitenkaan ole poikkeuksellisen hyviä ja heittelevät tasedatojen mukaan melko paljon. Mallissa käytetty ajankohta ei myöskään ole suositusten mukaan ajoittunut käyntijakson loppupuolelle, vaan ennemminkin käyntijakson puoliväliin. Käyntijakson loppupuolella tästä parametrista voisi saada huomattavasti parempia tuloksia.

Taulukko 25 Parametrin vaikutus C4- ja C5+ saantoihin neliösummana.

		Tasedata i								Neliösumma	
R1	R2	29	30	31	32	33	34	35	36	29, 32, 33, 35, 36	29, 32, 33, 35
0,00	0,00	1,35	34,24	0,00	1,68	2,46	112,47	5,74	3,67	14,91	11,23
0,006	0,006	2,781	40,70	0,00	2,04	1,79	108,17	3,91	1,43	11,95	10,52
0,007	0,007	3,127	42,25	0,00	2,17	1,69	107,89	3,71	1,18	11,88	10,70
0,008	0,008	3,424	43,01	0,00	2,14	1,58	106,51	3,44	0,87	11,45	10,58
0,006	0,008	3,398	42,82	0,00	2,11	1,59	106,59	3,49	0,90	11,50	10,59

6.2.5 Krakkausaktiivisuuden deaktivoitumisnopeus

Tämä on reaktorikohtainen parametri, jonka tulisi vaikuttaa yksikön tuotteiden C4- ja C5+ tuotesaantoihin. Parametrille suositeltava arvo on 0,01 - 3. Oletusarvo ensimmäiselle reaktorille on 0,6 ja toiselle reaktorille 1. Näitä arvoja muuttamalla tulisi löytää kummallekin reaktorille optimiarvot, jolla malli pystyisi ennustamaan parhaiten todelliset C4- ja C5+

tuotteiden saannot. Taulukossa 26 on tämän muuttujan prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä $_j$, joka on esitetty yhtälössä (8).

Taulukko 26 Krakkausaktiivisuuden deaktivoitumisnopeuteen vaikuttavat prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä *j*.

j	Prosessiparametri
1	Yield C1 - C4
2	Yield C5+ & Naphta
3	Yield Distillate
4	Yield Bottom

Taulukossa 27 on kuvattu parametrin vaikutusta C4- ja C5+ tuotteiden yhteenlaskettuun neliösummaan tasedatakohtaisesti. Parametrin vaikutuksia kokeiltiin sillä ajatuksella, että ensimmäisen reaktorin arvoa pidettiin suhteellisen pienenä, koska kyseessä on krakkautumisen aktiivisuuteen vaikuttava parametri ja käytettävässä reaktorimallissa krakkautuminen tapahtuu nimenomaan toisessa reaktorissa. Kuten taulukosta 22 nähdään, neliösummat muuttuvat pienemmäksi oletusarvoihin verrattuna, mutta muutokset eivät kuitenkaan ole merkityksellisen suuria. Näiden tuloksien perusteella oletusarvona käytettävät arvot ovat suositeltavia.

Taulukko 27 Parametrin vaikutus C4- ja C5+ saantoihin neliösummana.

		Tasedata i									
R1	R2	29	30	31	32	33	34	35	36	Neliösumma	
										29, 32, 33, 35, 36	29, 32, 33, 35
0,60	1,00	1,35	34,24	0,00	1,68	2,46	112,47	5,74	3,67	14,91	11,23
0,50	1,00	1,33	34,23	0,00	1,68	2,46	112,45	5,75	3,70	14,92	11,23
0,50	1,50	2,04	36,34	0,00	1,68	2,22	107,84	4,80	2,52	13,25	10,73
0,50	2,00	2,86	38,42	0,00	1,67	2,01	103,34	4,03	1,58	12,15	10,57
0,50	2,50	3,83	40,65	0,00	1,67	1,83	98,98	3,39	0,89	11,61	10,72
0,50	3,00	4,95	42,83	0,00	1,66	1,69	94,60	2,94	0,45	11,68	11,23
0,80	2,50	3,85	40,65	0,00	1,67	1,83	98,96	3,39	0,88	11,61	10,72
1,00	2,00	2,86	38,40	0,00	1,67	2,00	103,34	4,02	1,58	12,14	10,56
1,00	2,50	3,83	40,68	0,00	1,67	1,83	98,99	3,39	0,89	11,60	10,71

6.2.6 Typpivaikutus hydraukseen

Tämä on reaktorikohtainen parametri, joka vaikuttaa vedynkulutuksen, reaktorien sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaerojen sekä jälkimmäisen reaktorin pohjan PNA:n vastaavuuden parantamiseen. Ohjearvoiksi suositellaan 0,1 - 0,3, mutta oletusarvona on 0. Taulukossa 28 on tämän muuttujan prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä $_j$, joka on esitetty yhtälössä (8).

Taulukko 28 Typpivaikutus hydraukseen vaikuttavat prosessiparametrit ja prosessiparametrien lukumäärä *j*.

j	Prosessiparametri
1	Bottom Paraffins
2	Bottom Naphtenes
3	Bottom Aromatics
4	H2_Consumption R1
5	H2_Consumption R2
6	R1 D_T
7	R2 D_T

Taulukossa 29 on esitetty tulokset tämän parametrin osalta muuttujien neliösummiin. Taulukosta voidaan havaita neliösummien muutosten olevan hyvin vähäistä tämän parametrin osalta.

Taulukko 29 Typpivaikutus hydraukseen vaikutukset vedynkulutukseen, reaktorin sisäänmenon ja ulostulon lämpötilaeroon sekä jälkimmäisen reaktorin pohjan PNA:han

R1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,2	0,30	0,30	0,20	0,10	0,00
R2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,20	0,30	0,30	0,30	0,30
R1 WABT	3,37	3,43	3,24	3,17	3,18	3,25	3,41	3,42	3,35	3,22	3,15	3,15	3,22	3,42	3,15
R2 WABT	0,71	0,71	0,71	0,71	0,44	0,44	0,44	0,45	0,45	0,45	0,45	0,47	0,47	0,46	0,47
Delta_T R1 B1	9,99	9,51	9,81	10,01	10,01	9,79	9,54	9,53	10,02	9,82	10,03	10,03	9,81	9,53	10,03
Delta_T R1 B2	20,35	20,11	19,94	19,88	19,95	20,02	20,13	20,12	20,36	19,96	19,88	19,89	19,96	20,13	19,89
Delta_T R1 B3	11,27	11,87	11,66	11,49	11,44	11,62	11,85	11,86	11,26	11,64	11,47	11,47	11,64	11,85	11,47
Delta_T R2 B4	6,46	6,55	6,46	6,42	2,99	3,02	3,06	3,23	3,19	3,18	3,17	3,40	3,42	3,48	3,40
Delta_T R2 B5	2,05	2,07	2,05	2,04	1,49	1,49	1,49	1,53	1,54	1,52	1,52	1,56	1,56	1,56	1,56
Yield C1 - C4	0,55	0,55	0,55	0,55	0,50	0,50	0,50	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
Yield C5+ & Naphta	48,53	48,76	48,40	48,28	40,52	40,48	40,72	41,25	40,99	41,00	41,04	41,63	41,63	41,92	41,63
Yield Distillate	10,87	10,89	10,85	10,84	9,80	9,80	9,82	9,89	9,86	9,86	9,87	9,95	9,95	9,99	9,95
Yield Bottom	101,68	102,07	101,40	101,22	84,92	84,86	85,25	86,39	85,89	85,91	85,98	87,25	87,26	87,81	87,25
Bottom Paraffins	32,61	32,57	32,58	32,62	32,58	32,53	32,53	32,54	32,56	32,55	32,60	32,60	32,55	32,54	32,60
Bottom Naphtenes	8,88	8,92	8,86	8,84	9,51	9,52	9,57	9,52	9,47	9,45	9,44	9,38	9,39	9,46	9,38
Bottom Aromatics	16,53	16,55	16,52	16,51	17,78	17,79	17,85	17,74	17,71	17,70	17,69	17,56	17,58	17,61	17,56
H2_Consumption R1	486,56	488,79	486,46	485,58	486,58	487,50	490,32	490,17	487,83	487,86	486,91	486,78	487,72	490,07	486,78
H2_Consumption R2	168,84	170,51	168,71	167,76	134,84	135,14	136,11	137,63	136,61	136,63	136,37	138,12	138,45	139,55	138,12
R1 D_T	10,10	10,05	10,07	10,10	10,15	10,11	10,12	10,11	10,16	10,11	10,15	10,14	10,11	10,11	10,14
R2 D_T	15,05	15,22	15,05	14,97	8,09	8,13	8,17	8,57	8,51	8,46	8,43	8,91	8,96	9,04	8,91

7 TULOKSET

Tässä kappaleessa on esitetty tulokset, jotka saatiin käyttämällä ensimmäistä, yksinkertaista deaktivoinnin viritysmenetelmää. Menetelmän tarkoituksena oli löytää jaetuille ajanjaksoille kullekin optimaalinen deaktivoitumisnopeus reaktorikohtaisesti, joka vastaisi reaktorin todenmukaista katalyytin deaktivoitumista parhaiten. Optimaalisen deaktivoitumisnopeuden löytämiseksi käytettiin pienimmän neliösumman menetelmää, jossa verrattiin tasedatojen todellisia, kalibroituja tuloksia Petro-SIM simulointiohjelman tekemiin ennustuksiin tasedatakohtaisesti. Tämän lisäksi haluttiin kokeilla millä tavoin tasedatan laatu vaikuttaa deaktivoitumisnopeuteen painottamalla tasedatoja ensin pelkästään kokonaismassataseen, ja sen jälkeen sekä kokonaismassataseen, että vetyatomitaseen perusteella. Taulukoihin 30 ja 31 on koottu tällä menetelmällä saadut keskeiset tulokset reaktorikohtaisesti ilman painotuksia, sekä niiden kanssa.

Taulukko 30 Ensimmäisen reaktorin R1 deaktivoitumisnopeudet kokonaismassataseesta sekä kokonaismassataseesta ja vetyatomitaseesta määritettynä.

Reaktori 1

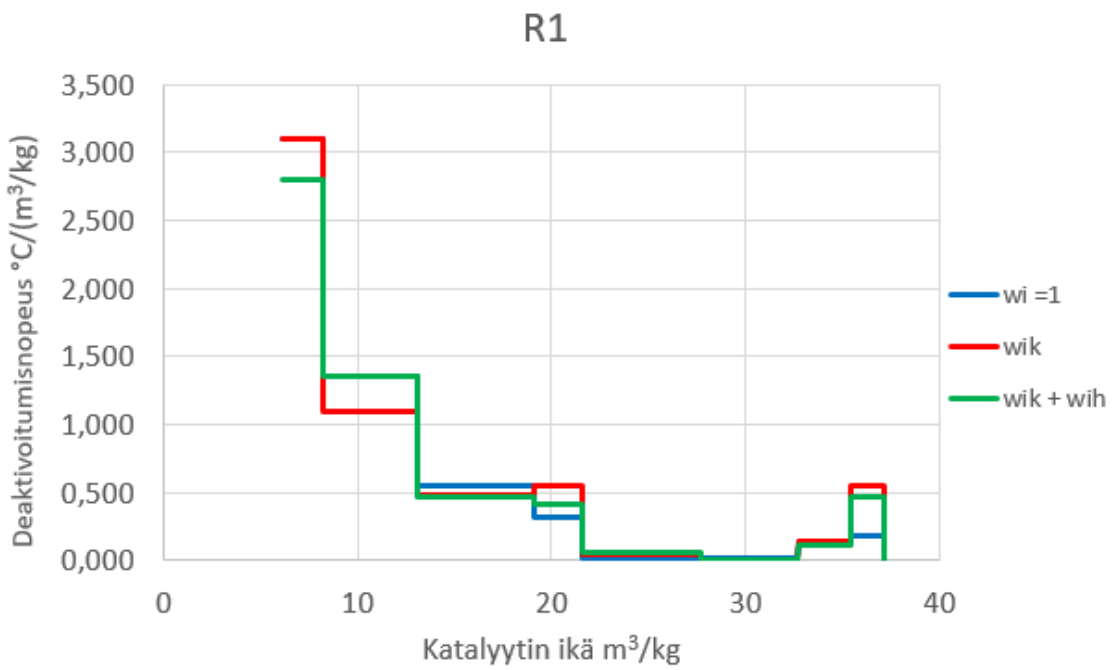
Tasedata	Deaktivoitumisnopeus °C/(m3/kg)		
	Ilman painotuksia	Kokonaismassatase	Kokonaismassatase & vetyatomitase
3 - 8	3,1000	3,1000	2,8000
9 - 14	1,3500	1,1000	1,3500
16 - 21	0,5463	0,4900	0,4750
26 - 28	0,3142	0,5548	0,4175
29 - 36	0,0254	0,0425	0,0600
37 - 41	0,0195	0,0010	0,0003
44 - 47	0,1400	0,1400	0,1200
48 - 49	0,1800	0,5500	0,4750
50	0,0001	0,0001	0,0001

Taulukko 31 Toisen reaktorin R2 deaktivoitumisnopeudet kokonaismassataseesta sekä kokonaismassataseesta ja vetyatomitaseesta määritettynä.

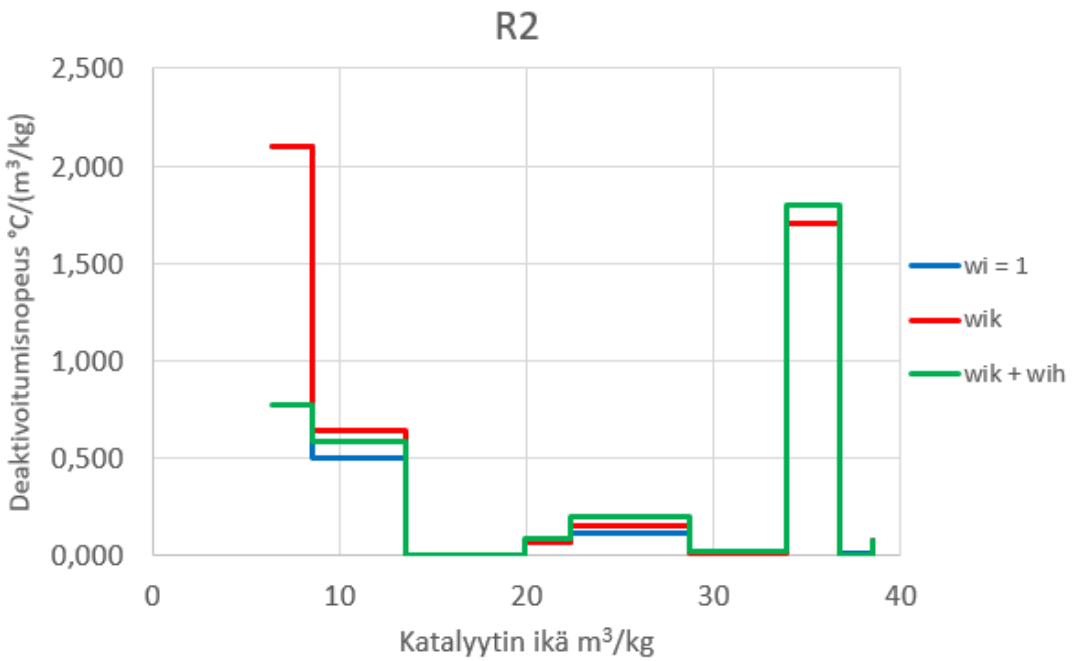
Reaktori 2

Tasedata	Deaktivoitumisnopeus °C/(m3/kg)		
	Ilman painotuksia	Kokonaismassatase	Kokonaismassatase & vetyatomitase
3 - 8	2,1000	2,1000	0,7750
9 - 14	0,5000	0,6410	0,5795
16 - 21	0,0001	0,0001	0,0001
26 - 28	0,0630	0,0665	0,0788
29 - 36	0,1155	0,1500	0,2000
37 - 41	0,0158	0,0110	0,0129
44 - 47	1,7000	1,7000	1,8000
48 - 49	0,0086	0,0025	0,0025
50	0,0750	0,0750	0,0750

Kuvien 30 ja 31 kuvaajiin on tuotu taulukoiden 30 ja 31 tulokset havainnollistamaan kuinka deaktivoitumisnopeuden arvo vaihtelee, kun on huomioitu tasedatan laatu mukaan.



Kuva 30. Ensimmäisen reaktorin deaktivoitumisnopeuden arvot. Kuvaajassa *wi* kuvaa painottamatonta dataa, jolloin kaikilla oli sama painokerroin 1, *wik* kuvaa kokonaismassatasetta ja *wik* + *wih*, kun kokonaismassa- ja vetyatomitase huomioitiin.



Kuva 31. Toisen reaktorin deaktivoitumisnopeuden arvot. Kuvaajassa *wi* kuvaa painottamatonta dataa, jolloin kaikilla oli sama painokerroin 1, *wik* kuvaa kokonaismassatasetta ja *wik* + *wih* kuvaa, kun kokonaismassa- ja vetyatomitase huomioitiin.

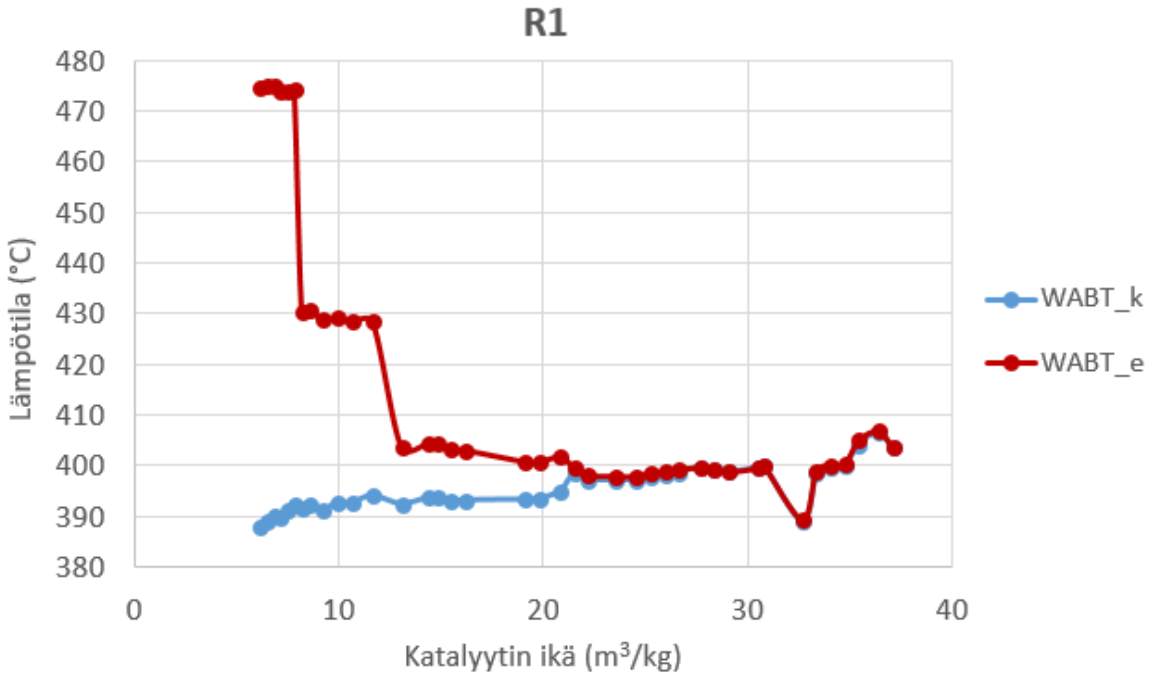
Yksinkertaista deaktivoinnin viritysmenetelmää käyttämällä löydettiin kullekin ajanjaksolle optimaaliset, todenmukaista vastaavat arvot katalyytin deaktivoitumisnopeudelle. Katalyytin käyttöiän arvioimista varten käytettiin kappaleessa 5.6 esitettyä menetelmää, jossa tunnetun deaktivoitumisnopeuden arvon perusteella voidaan ennustaa laskemalla WABT-arvo halutulla ajanhetkellä.

Käytännössä saatu deaktivoitumisnopeuden arvo on reaktorin WABT-arvon muutoksen kulmakerroin katalyytin iän funktiona, joka ilmaistaan kuutiometreinä öljysyöttöä per katalyyttikilo (m^3/kg). Kahden tasedatan välisenä aikana katalyytin deaktivoitumisella on ollut tietty deaktivoitumisnopeuden arvo ja reaktorin kalibroitu WABT-arvo on muuttunut jonkin verran, todennäköisimmin ylöspäin. Tämä tarkoittaa, että reaktorin operointilämpötilaa on jouduttu nostamaan, jotta sillä on voitu kompensoida deaktivoitumisen aiheuttamaa katalyytin aktiivisuuden häviötä, joka on tapahtunut saadulla deaktivoitumisnopeuden arvolla.

Näin ollen, kun tiedetään katalyytin deaktivoitumisnopeus sekä katalyytin ikä, voidaan laskemalla ennustaa reaktorin WABT-arvon muutos haluttuna katalyytin iän hetkenä olettaen, että operointiolosuhteet ja deaktivoitumisnopeus ovat pysyneet samoina. Taulukossa 32 on havainnollistettu tätä menetelmää esimerkin avulla. Taulukossa 32 on esitetty tulokset, kun on pyritty laskemalla ennustamaan ensimmäisen reaktorin WABT-arvo tasedatan 50 hetkellä. Jokaiselta ajanjaksolta on otettu kaksi esimerkkiä, joissa käytetään samaa deaktivoitumisnopeuden arvoa. Deaktivoitumisnopeuden arvoina käytetään kokonaismassataseen ja vetyatomitaseen painokertoimilla saatuja deaktivoitumisnopeuden arvoja. Kuvassa 32 on esitetty tulokset kuvaajan avulla koko tarkasteltavan ajanjakson aikana.

Taulukko 32 Ensimmäisen reaktorin R1 ennustetut WABT-arvot tasedatan 50 hetkellä. Katalyytin iän muutos on laskettu Katalyytin iän muutos on laskettu vähentämällä ennustettavan tasedatan katalyytin ikä tasedatan 50 tasehetkellä olevasta katalyytin iästä.

Tasedata	Deaktivoitumis nopeus (C/(m^3/kg)	Kalibroitu WABT	Katalyytin ikä tasehetkellä (m3/kg)	Katalyytin iän muutos	Lämpötilan muutos (°C)	Tasedata 50 uusi laskettu WABT
3	2,8000	387,93	6,15	30,97	86,71	474,64
4	2,8000	389,03	6,49	30,63	85,76	474,80
9	1,3500	391,42	8,23	28,89	39,00	430,42
10	1,3500	392,31	8,57	28,54	38,53	430,85
16	0,4750	392,39	13,09	24,03	11,41	403,80
18	0,4750	393,64	14,38	22,73	10,80	404,44
26	0,4175	393,28	19,13	17,98	7,51	400,79
27	0,4175	393,44	19,83	17,29	7,22	400,65
29	0,0600	398,56	21,55	15,56	0,93	399,49
30	0,0600	397,20	22,18	14,94	0,90	398,10
37	0,0003	399,64	27,71	9,40	0,00	399,64
38	0,0003	399,25	28,41	8,71	0,00	399,25
44	0,1200	388,85	32,71	4,41	0,53	389,38
45	0,1200	398,60	33,39	3,73	0,45	399,05
48	0,4750	404,17	35,45	1,67	0,79	404,97
49	0,4750	406,49	36,42	0,70	0,33	406,82
50	0,0001	403,49	37,12	0,00	0,00	403,49



Kuva 32. Ensimmäisen reaktorin R1 kalibroidut WABT-arvot, sekä tasedatan 50 hetkelle laskemalla ennustetut WABT-arvot.

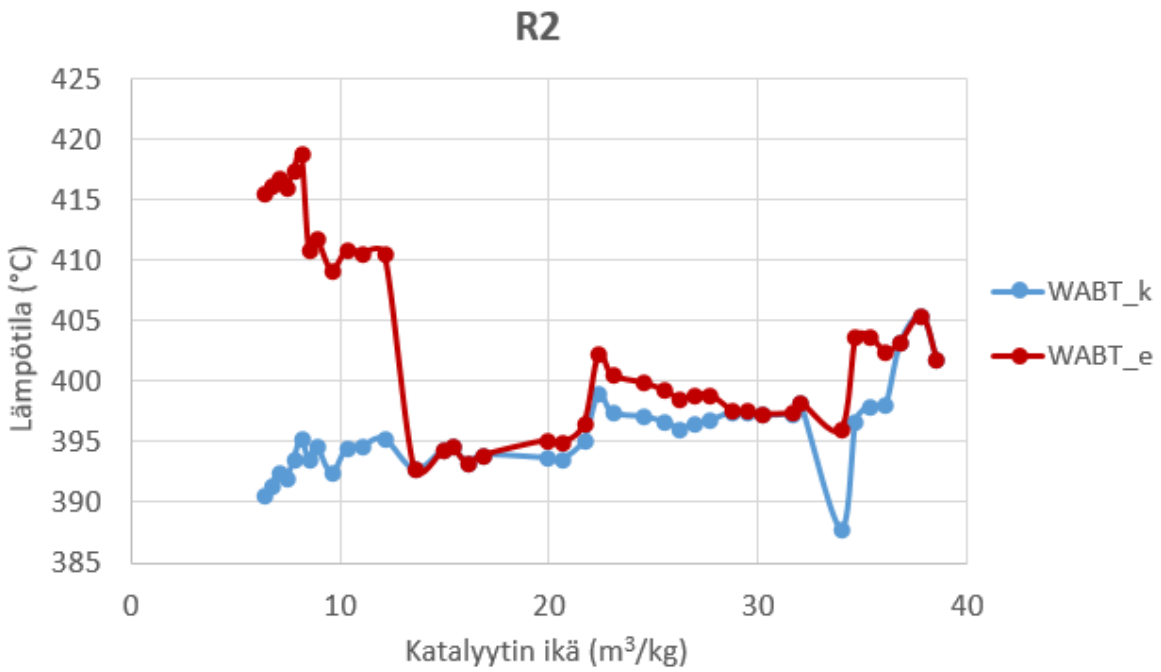
Taulukosta 32 ja kuvasta 32 voidaan havaita, että käyntijakson alkupuolella, jolloin katalyytin deaktivoitumisnopeus on ollut suurempaa, tasedatalle 50 lasketut ennusteet ovat menneet todella pahasti yläkanttiin. Tasedatasta 16 lähtien on päästy hyvin lähelle kalibroitua tasedatan 50 WABT-arvoa 403,49 °C Katalyytin iän ollessa tarkasteltavan käyntijakson puolessa välissä, hieman yli 20 m^3/kg, havaitaan, että laskemalla saadut ennustetut WABT-arvot ovat hyvin lähellä todellisia, kalibroituja WABT-arvoja.

Taulukossa 33 on esitetty tulokset, kun on pyritty laskemalla ennustamaan toisen reaktorin WABT-arvo tasedatan 50 hetkellä. Jokaiselta ajanjaksolta on otettu kaksi esimerkkiä, joissa käytetään samaa deaktivoitumisnopeuden arvoa. Deaktivoitumisnopeuden arvoina käytetään kokonaismassataseen ja vetyatomitaseen painokertoimilla saatuja arvoja. Kuvassa 33 on esitetty tulokset kuvaajan avulla koko tarkasteltavan ajanjakson aikana.

Taulukko 33 Toisen reaktorin R2 ennustetut WABT-arvot tasedatan 50 hetkellä. Katalyytin iän muutos on laskettu vähentämällä ennustettavan tasedatan katalyytin ikä tasedatan 50 tasehetkellä olevasta katalyytin iästä.

Tasedata	Deaktivoitumis nopeus (C/(m^3/kg)	Kalibroitu WABT	Katalyytin ikä tasehetkellä (m3/kg)	Katalyytin iän muutos	Lämpötilan muutos (°C)	Tasedata 50 uusi laskettu WABT
3	0,7750	390,63	6,38	32,13	24,90	415,53
4	0,7750	391,43	6,73	31,78	24,63	416,06
9	0,5795	393,47	8,53	29,97	17,37	410,84
10	0,5795	394,65	8,89	29,61	17,16	411,81
16	0,0001	392,70	13,58	24,92	0,00	392,70
18	0,0001	394,32	14,92	23,58	0,00	394,32
26	0,0788	393,67	19,85	18,66	1,47	395,14
27	0,0788	393,54	20,57	17,94	1,41	394,96
29	0,2000	398,97	22,36	16,14	3,23	402,20
30	0,2000	397,42	23,01	15,50	3,10	400,51
37	0,0129	397,47	28,75	9,76	0,13	397,60
38	0,0129	397,45	29,47	9,03	0,12	397,56
44	1,8000	387,78	33,93	4,57	8,23	396,01
45	1,8000	396,72	34,64	3,86	6,96	403,68
48	0,0025	403,25	36,78	1,73	0,00	403,26
49	0,0025	405,42	37,78	0,72	0,00	405,42
50	0,0750	401,80	38,51	0,00	0,00	401,80

Taulukosta 33 ja kuvasta 33 voidaan havaita, että ensimmäisen reaktorin tapaan käyntijakson alkupuolella ennusteet ovat menneet reilusti yläkanttiin, kunnes tasedatasta 29 lähtien, jolloin katalyytin ikä on ollut n. 22 m^3/kg, on jo päästy muutamien asteiden päähän tasedatan 50 kalibroidusta WABT-arvosta 401,80 °C



Kuva 33. Toisen reaktorin R2 kalibroidut ja ennustetut WABT-arvot.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä käytettiin VK-yksiköstä luotua simulointimallia apuna mallintamaan reaktoreissa tapahtuvaa katalyytin deaktivoitumista yksiköstä kerätyn tasedatan perusteella. Katalyytin deaktivoitumista viritettiin simulointimallissa kahta eri menetelmää kokeilemalla vastaamaan yksikön todellista katalyytin deaktivoitumista. Tämän pohjalta pystyttiin arvioimaan katalyytin aktiivisuuden tilaa sekä myös ennustamaan laskemalla WABT-arvoa halutulla hetkellä. Työn kirjallisuusselvityksen perusteella pyrittiin ymmärtämään ja selvittämään katalyytin deaktivoitumiseen vaikuttavia tekijöitä.

Yksinkertaisella deaktivoinnin viritysmenetelmällä verrattiin todellisia ja simulointimallilla ennustettuja WABT-arvoja muuttamalla deaktivoitumisnopeuden arvoa. Simulointimalli saatiin vastaamaan hyvin yksikön reaktorien toimintaa todellisuudessa. Katalyytin deaktivoitumiselle löydettiin optimaaliset deaktivoitumisnopeuden arvot pienimmän neliösumman menetelmän mukaan. Menetelmän yksi huonoista puolista on kuitenkin se, että tämä joudutaan tekemään manuaalisesti iteroimalla ja täten vaatii paljon aikaa optimaalisen arvon löytämiseksi.

Menetelmän toinen hankaluus on tasedatan jakaminen ajanjaksoihin. Tässä työssä se tehtiin puhtaasti kokeilemalla käyttäen pienimmän neliösumman menetelmää. Tasedatojen määrää vaihdettiin ajanjaksoissa ja katsottiin missä vaiheessa simulointimallin ennusteet poikkeavat liikaa todellisista WABT-arvoista neliösumman kasvaessa poikkeuksellisen paljon. Tässä työssä kuitenkin onnistuttiin tasedatan jakamisessa eri jaksoihin. Työssä tarkasteltiin noin kahden vuoden ajanjaksolta kerättyä tasedataa taaksepäin, joten tulevaisuudessa tätä menetelmää käyttämällä on mahdollista päivittää tasedatojen tuloksia reaaliaikaisesti, jolloin myös tasedatan jakaminen eri jaksoihin helpottuu. Työssä ei kuitenkaan onnistuttu luomaan tähän aukotonta ohjeistusta, vaan vaaditaan käyttäjän harkintaa.

Toinen katalyytin deaktivoitumisen virittämiseen kokeiltu menetelmä oli yksityiskohtainen deaktivoinnin viritysmenetelmä. Tässä menetelmässä muuttujien määrä muuttui yhdestä seitsemään, jolloin myös muuttuvien prosessiparametrien määrä kasvoi. Menetelmää kokeiltiin yksi muuttuja kerrallaan ja tarkasteltiin sen vaikutusta prosessiparametreihin

käyttäen pienimmän neliösumman menetelmää. Muuttujia muutettiin ohjelmistontuottajan antamien suositusarvojen mukaisesti. Suurimmassa osassa eri muuttujien vaikutus prosessiparametreihin positiivisella tavalla oli hyvin vähäistä. Useimpien muuttujien kohdalla todettiin oletusarvon olevan paras vaihtoehto.

Tällä menetelmällä tehtiin myös kaikki manuaalisesti iteroimalla. Työssä ei kuitenkaan kokeiltu muuttujien vaikutusta prosessiparametreihin käyttämällä useampaa kuin yhtä muuttujaa samaan aikaan. Tämä vaatisi erittäin paljon työtä ja aikaa, joka ei tämän työn aikataulun puitteissa ollut mahdollista. Tämän menetelmän kohdalla suositellaan seuraavaksi askeleeksi kokeilemaan samanaikaisesti useamman muuttujan vaikutusta prosessiparametreihin, jolloin myös ajan säästämiseksi olisi suositeltavaa käyttää jonkinlaista automatisoitua ohjelmaa apuna.

Työssä ennustettiin myös saatujen deaktivoitumisnopeuksien arvojen perusteella reaktorien WABT-arvo tarkasteltavan ajanjakson viimeisen tasedatan kohdalla. Molempien reaktorien jokaisen tasedatan kohdalla ennustettiin WABT-arvo tasedatan 50 kohdalla, ja verrattiin saatua ennustetta tasedatan 50 todelliseen WABT-arvoon. Tämän perusteella pystyttiin näkemään mihin WABT-arvoon löydetyillä deaktivoitumisnopeuksien arvoilla olisi päästy tarkasteltavan ajanjakson lopulla, kun yksikköä olisi ajettu samalla konversiolla. Tulokset osoittivat, että kyseistä menetelmää käyttämällä päästiin käyntijakson alun nopeampaa deaktivoitumista huomioimatta muissa tapauksissa muutaman asteen sisään todellisesta tasedatan 50 WABT-arvosta.

Työssä käytössä olleesta 50:n eri tasehetken tasedatasta hylättiin yhdeksän, mikä on lähes 20 %. Tasedataa hylättiin siinä esiintyvien puutteiden takia, joko analysoinnissa tai näytteenotossa tapahtuneen virheen seurauksena, tai jos yksikkö ei ole ollut operointimuutoksista johtuen vielä stationääritilassa, jolloin näytteiden ottaminen ei ole ollut kannattavaa. Tasedataa varten otettavien näytteiden tarkkaa näytteenottoaikaa ei myöskään kirjata ylös, joka taas aiheuttaa systemaattista virhettä yksikön kokonaismassa- ja vetyatomitaseeseen. Näytteiden tuloksia verrataan automaatiojärjestelmästä kerättävään dataan, joka otetaan yhden tunnin keskiarvon mukaan, jolloin pahimmassa tapauksessa näytteiden tuloksia verrataan eri tunnin keskiarvoon, kuin milloin näyte on otettu. Tällä menettelytavalla ei saada parasta mahdollista irti siitä, mihin yksiköstä luotua

simulointimallia käyttämällä on pyrkimys, mallintamaan yksikössä ja etenkin sen reaktoreissa tapahtuvia kemiallisia reaktioita, joiden avulla saadaan tarkempaa tietoa yksikön tilasta.

LÄHTEET

Anceyeta J. 2011. Modelling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. Chapter 3. Modeling of catalytic hydrotreating. s. 243.

Anceyeta J. 2016. Deactivation of Heavy Oil Hydroprcessing Catalysts – Fundamentals and Modeling. Chapter 3. Deactivation of Hydroprocessing Catalysts.

Argyle M. ja Bartholomew C. 2015. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. Catalysts, 5(1), s. 145-165.

Bezergianni S. 2012. Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production. [Verkkojulkaisu], [Viitattu 10.12.2018]. Saatavilla: https://www.intechopen.com/books/liquid-gaseous-and-solid-biofuels-conversion-techniques/catalytic-hydroprocessing-of-liquid-biomass-for-biofuels-production

Boskovic G. ja Baerns M. 2004. Catalyst Deactivation. Springer Series in Chemical Physics. s. 477-503.

De Oliveira, Pedro Miguel Carrica. 2007. Modelling of a fixed bed industrial hydrotreating unit. [Verkkojulkaisu], [Viitattu 16.10.2019]. Saatavilla: https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137363051/Traineeship_Report.pdf

Engineering ToolBox. 2017. WABT - weighted average bed temperature. [Verkkojulkaisu], [Viitattu 10.10.2019]. Saatavilla: https://www.engineeringtoolbox.com/WABT-weighted-average-bed-temperature-reactor-formula-example-d_1995.html

Fahim M. A., Alsahhaf, T. A. ja Elkilani, A. 2010. Hydroconversion. Fundamentals of Petroleum Refining. s. 153-198.

Forzatti P. ja Lietti L. 1999. Catalyst deactivation. Catalysis Today 52. s. 165-181.

Jechura J. 2018. Hydroprocessing. [Verkkojulkaisu], [Viitattu 10.10.2019] Saatavilla: https://inside.mines.edu/~jjechura/Refining/08_Hydroprocessing.pdf

Jones D. S. J. ja Pujadó P. P. 2006. Handbook of Petroleum Processing. Dordrech, Netherlands. Springer.

Karaiste J. 2016. Öljynjalostamon pohjaöljy-yksikön höyrytaseen täsmäys matemaattisella menetelmällä. Diplomityö. Aalto-yliopisto. s. 19.

KBC Advanced Technologies Limited 1995-2019.

Kokayeff P., Zink S. ja Roxas P. 2015. Hydrotreating in Petroleum Processing. s. 371-374.

Määttä R. 2016. Raakaöljyn tislausyksikön simulointimallit operatiiviseen käyttöön. Diplomityö. Aalto-yliopisto. s. 7.

Mälkönen P. 2017. Vetykrakkausyksikön (VK) prosessin kuvaus ja normaalioperointi. Operointiohje. Nesteen sisäinen dokumentti.

Moulijn J., van Diepen A. ja Kapteijn, F. 2001. Catalyst deactivation: is it predictable? Applied Catalysis A: General, 212(1-2), s. 3-16.

Murzin D. Y. 2015. Chapter 6. Cracking. Chemical Reaction Technology. Berlin, Saksa. Walter de Gruyter GmbH. s. 157-190.

Nilsson M., Lipnizki F., Trägårdh G. ja Östergren K. 2008. Performance, energy and cost evaluation of nanofiltration plant operated at elevated temperatures, Sep. Purif. Technol., 60. s. 36-45.

Olsen C. 2012. The ART of Trapping Silicon and Arsenic. Advanced Refining Technologies. No. 112. [Verkkojulkaisu], [Viitattu 5.11.2019]. Saatavilla: https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/Documents/112SE-The%20ART%20of%20Trapping%20Silicon%20and%20Arsenic.pdf

Otwinowski D. ja Streff M. 2015. Optimal Hydroprocessing Reactor Performance, UOP. [Verkkojulkaisu], [Viitattu 15.10.2019]. Saatavilla: https://www.uop.com/wp-content/uploads/2016/01/Optimal-Hydroprocessing-Reactor-Performance.pdf

Parkash S. 2003. Refining processes handbook. 3. Hydrocracking processes. Elsevier. ISBN: 978-0-7506-7721-9.

Petrucci R. 2007. General Chemistry: Principles and Modern Applications 9th Ed. New Jersey: Pearson Education Inc.

Robinson P. ja Dolbear G. E. 2007. Practical Advances in Petroleum Processing. Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals. s. 178.

Robinson P. R. 2011. Hydroconversion processes and technology for clean fuel and chemical production. Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing. s. 287-325.

Scherzer J. ja Gruia A. J. 1996. Hydrocracking Science and Technology. CRC Press. ISBN 9780824797607 - CAT# DK5414. s. 112-113.

Schmidt M. ja Rasmussen H. 2006. Guarding against contaminants. Catalysis ptq. s. 19-20.

Siegel J. ja Olsen C. 2008. Feed Contaminants in Hydroprocessing Units, Advanced Refining Technologies, 2008. [Verkkojulkaisu], [Viitattu 5.11.2019] Saatavilla: https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/Documents/104SE-Feed%20Contaminants%20in%20Hydroprocessing%20Units.pdf

Speight J. G. 2011. Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes, Chapter 11. Thermal Decomposition of Hydrocarbons. 3.2 Hydrocracking.

Stangeland B. 1974. A Kinetic Model for the Prediction of Hydrocracker Yields. Industrial & Engineering Chemistry.

Stefanidis G., Bellos G. ja Papayannakos N. 2005. Fuel Processing Technology Volume 86, Issue 16. An improved weighted average reactor temperature estimation for simulation of adiabatic industrial hydrotreaters. s. 1761 -1775.

Suullinen tiedonanto, Paavo Mälkönen (Käyttöinsinööri), 11.11.2019

Tamminen E., Mäkilä J., Toppinen S. ja Uotila P. 2018. Neste – Tasetäsmäys. Nesteen sisäinen dokumentti. s. 74.

Torchia D. ja Mattenson K. 2000. Commercial Experience with Improved Hydrocracking Catalysts. Akzo Nobel Catalysts LLC. National Petrochemical & Refiners Association, AM-00-31, s. 10.

Van Kooperen A. 2017. Leveraging hydro cracking to upgrade low value streams, ptq – petroleum technology quarterly, Q3.

Vogelaar B. 2005. Deactivation of Hydroprocessing Catalysts New insights in catalyst structure, activity and stability. New insights in catalyst structure, activity and stability. s. 13.

LIITTEET

Liite 1. Painokertoimet

Liite 2. Esimerkkilasku katalyyttiepäpuhtaudesta

LIITE 1 **Painokertoimet**

Taulukko 34 Taulukkoon on koottu yksinkertaisella deaktivoinninviritysmenetelmällä käytetyt painokertoimet kokonaismassataseille ja vetyatomitaseille.

Tasedata	Painokerroin	Kokonaismassatase	Vetyatomitase
3	1,000	0,500	0,500
4	1,000	0,500	0,500
5	1,000	0,500	0,500
6	1,000	0,500	0,500
7	1,000	0,500	0,500
8	0,560	0,500	0,014
9	0,559	0,500	0,014
10	0,562	0,298	0,278
11	1,000	0,500	0,500
12	0,230	0,067	0,106
13	1,000	0,500	0,500
14	0,610	0,110	0,500
16	1,000	0,500	0,500
17	0,620	0,500	0,057
18	0,766	0,500	0,283
19	1,000	0,500	0,500
20	0,991	0,491	0,500
21	1,000	0,500	0,500
26	0,879	0,379	0,500
27	1,000	0,500	0,500
28	1,000	0,500	0,500
29	1,000	0,500	0,500
30	1,000	0,500	0,500
31	1,000	0,500	0,500
32	0,242	0,101	0,079
33	1,000	0,500	0,500
34	1,000	0,500	0,500
35	0,553	0,371	0,132
36	0,721	0,500	0,196
37	0,765	0,500	0,282
38	0,695	0,500	0,152
39	0,667	0,437	0,211
40	0,705	0,500	0,168
41	0,693	0,380	0,393
44	0,818	0,500	0,404
45	1,000	0,500	0,500
46	1,000	0,500	0,500
47	0,764	0,500	0,278
48	0,449	0,250	0,159
49	0,774	0,500	0,301
50	1,000	0,500	0,500

LIITE 2

Syötössä oleville katalyyttimyrkyille on laskettu käyntijakson ajalta kokonaismäärät. Tässä liitteessä on esitetty laskuesimerkki syötön piipitoisuudelle kahden tasedatan väliseltä ajalta. Oletetaan, että tasedatojen välisenä aikana syötön piipitoisuus on pysynyt samana ennen seuraavaa tasedataa.

Esimerkkilaskua varten valittiin tasedata 18 päivämäärältä 29.8.2018, jolloin tasenäytteet on otettu ja analysoitu. Seuraavan, tasedatan 19 päivämäärä on ollut 7.9.2018, joten laskussa tarkastellaan näiden välistä ajanjaksoa, joka on 9 päivää. Tasedatojen välisenä aikana ajetun syötön määrä haettiin automaatiojärjestelmästä käyttämällä 12 tunnin keskiarvodataa. Ajetun syötön kokonaismäärä oli 28 511 992,3 kg.

Syötön piipitoisuus tasedatan 18 hetkellä oli laboratorion analyysituloksen perusteella 0,06 mg/kg.

Piin kokonaismäärä tasedatojen väliseltä ajalta on:

m= 28 511 992,3 kg * 0,06 mg/kg = 1 710 719,538 mg = 1,7107 kg

Standardiolosuhteissa laskettuna syötön tiheys huomioituna 15 °C:een lämpötilassa piin kokonaismäärä samalta ajanjaksolta on:

m = 26 039 153,8 * 0,06 mg/kg = 1 562 349,228 = 1,5623 kg