



## **BIOJALOSTAMON MASSATASEEN LASKENTA JA OPTIMOINTI**

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan diplomityö

Master's programme in Biorefineries

2025

Lauri Toivonen

Tarkastajat: Professori Tuomas Koironen

DI Sami Partanen

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUTin insinööritieteiden tiedekunta

Kemiantekniikka

Lauri Toivonen

### **Biojalostamon massataseen laskenta ja optimointi**

Kemiantekniikan diplomityö

2025

59 sivua, 22 kuvaa ja 1 liite

Tarkastajat: Professori Tuomas Koironen ja DI Sami Partanen

Avainsanat: Massatase, biopolttoaineet, uusiutuvat polttoaineet, vetykäsittely, hiilivetyjen erotus

Tässä diplomityössä tavoitteena oli selvittää uusiutuvia biopolttoaineita valmistavalle biojalostamolle massatase ja selvittää mahdollisesti puutteellisia mittauspisteitä. Lisäksi tavoitteena oli optimoida ja pohtia erilaisia skenaarioita taseelle, laitoksen syöttövauhdin ja raaka-aineen koostumuksen muuttuessa. Löydettyjen arvojen/tietojen avulla prosessia voidaan edelleen tehostaa sekä seuranta kehittää ja parantaa.

Työn kirjallisuusosassa käydään läpi perustasolla biopolttoaineiden valmistusta uusiutuvista raaka-aineista vetykäsittelyn avulla, sekä hiilivetyjen ja hapankaasujen erotusta strippauksella, tislauksella ja pesureilla. Käsitellään myös massataseen teoriaa ja sen hyödyntämistä prosessin optimoinnissa.

Kokeellisessa osassa selvitettiin biojalostamon kolmen eri prosessilaitteen massataseet, hyödyntäen prosessinohjausjärjestelmän, laboratorioanalyysien ja erillisten ultraäänimittausten dataa. Laskelmien ja tutkimusten perusteella selvisi useita virtausmittauksiin liittyviä mittausrvirheitä, jolloin prosessilaitteiden taseet eivät täysin täsmänneet. Taseiden perusteella ehdotettiin uusia ja tehokkaampia tapoja laskea taseita sekä optimoida prosessia ja sen operointia.

## ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

LUT School of Engineering Science

Chemical engineering

Lauri Toivonen

### **Mass balance calculation and optimization in a biorefinery**

Master's thesis

2025

59 pages, 22 figures and 1 appendix

Examiners: Professor Tuomas Koironen and M.Sc. (Tech.) Sami Partanen

Keywords: Mass balance, biofuels, renewable fuels, hydrotreatment, hydrocarbon separation

In this thesis the main objective was to determine a mass balance and seek out possible deficiencies in flow measurements for a biorefinery that produces renewable diesel and naphtha. In addition, the goal was to optimize the mass balance and discuss possible scenarios when changing the production rate of the biorefinery and the effect of different compositions of raw materials. With the help of these parameters, the process efficiency of the refinery can be improved even further with the help of some predictability of the process itself.

Production of biofuels using hydrotreatment from renewable raw materials and hydrocarbon and sour gas separation by distillation, stripping and scrubbers are discussed in the literature review part of this thesis. Mass balance and the use of mass balance as a tool in process optimization are also presented and discussed in this thesis.

As a result in the experimental part of the thesis, mass balances were calculated for three different process units of the biorefinery utilizing data from process control system, laboratory analyses and ultrasonic measurements. Many discrepancies were found in the mass balances originating from different errors from flow measurements. Many new and more efficient ways to calculate mass balances and how to better operate and optimize the process were proposed based on the mass balances.

## KIITOKSET

Tämä työ tehtiin UPM Lappeenrannan biojalostamolle 1.11.2024-31.5.2025 välisenä aikana. Haluan kiittää biojalostamoja ja UPM:ää erittäin mielenkiintoisesta ja haasteellisesta diplomityöaiheesta. Iso kiitos kaikille biojalostamon työntekijöille, jotka ovat olleet mukana tämän työn toteuttamisessa ja auttaneet minua.

Haluan kiittää professori Tuomas Koirasta työn tarkastamisesta, ohjaamisesta sekä hyvistä ohjeista työhöni liittyen. Erityisesti haluan kiittää Sami Partasta työni ohjaamisesta ja kaikesta avusta, joiden avulla työn haasteista selvittiin. Kiitos myös Jukka-Pekka Niemiselle neuvoista ja tiedoista, joita ilman moni prosessiin liittyvä asia olisi jäänyt mysteeriksi.

Kiitos kaikille opiskelutovereilleni, joita ilman kaikki nämä opiskeluvuodet eivät olisi olleet yhtä mahtavia kaikkine ylä- ja alamäkineen. Erityisesti kiitos myös kiltahuoneella päivästä toiseen huumoria ja hyvää menoa luoneille kolmikirjaimisen kurssin nimen omaavalle porukalle ja sen ”hangarundeille”.

Lopuksi haluan vielä kiittää perhettäni, jotka ovat aina olleet tukenani näiden vuosien ajan. Viimeisenä vielä kiitos rakkaalle tyttöystävälleni Annille kaikesta tuesta kotona, mikä on aina auttanut vaikeissakin tilanteissa eteenpäin.

Lappeenrannassa 26.5.2025

Lauri Toivonen

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

### Roomalaiset

$A$	systemiin kertyvän aineen määrä	kg/h
$C$	systemissä kuluvan aineen määrä	kg/h
$G$	systemissä syntyvän aineen määrä	kg/h
$M$	yhdisteen moolimassa	g/mol
$M_{av}$	keskimääräinen moolimassa	kg/mol
$p$	paine	Pa
$R$	moolinen kaasuvakio	J/(mol K)
$S$	sisään tuleva virta	kg/h
$T$	lämpötila	K
$U$	ulos tuleva virta	kg/h
$V$	tilavuus	m <sup>3</sup>
$x$	todellinen virtaus	
$y$	mittausinstrumentin ilmoittama arvo	
$z$	mooliosuus	%

### Kreikkalaiset

$\varepsilon$	mittausvirhe	
$\rho$	tiheys	kg/m <sup>3</sup>

### Lyhenteet

ATR	autoterminen reformointi (Autothermal Reformation)
-----	--

CTO	raakamäntyöljy (Crude Tall Oil)
DEA	dietanoliamiini (Diethanol Amine)
FFA	vapaa rasvahappo (Free Fatty Acid)
GC	kaasukromatografi (Gas Chromatography)
HDM	metallien poisto (Hydrodemetallization)
HDN	typenpoisto (Hydrodenitrogenation)
HDO	hapenpoisto (Hydrodeoxygenation)
HDS	rikinpoisto (Hydrodesulfurization)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MDEA	metyylidietanoliamiini (Monodiethanol Amine)
MEA	etanoliiamiini (Monoethanol Amine)
NIST	National Institute of Standards and Technology
NTP	Normal Temperature and Pressure
PMÖ	puhdistettu mäntyöljy
POX	terminen osittaishapetus (Partial Oxidation)
RWGSR	käänteinen vesikaasun vaihtoreaktio (Reverse Water-Gas Shift Reaction)
SMR	metaanin höyryreformointi (Steam Methane Reforming)
TEA	trietanoliamiini (Triethanol Amine)
VK	vetykäsittely
VLE	höyry-neste-tasapaino (Vapor-Liquid Equilibrium)
VOC	herkästi haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Volatile Organic Compounds)
WGSR	vesikaasun vaihtoreaktio (Water-Gas Shift Reaction)

## Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Kiitokset

Symboli- ja lyhenneluettelo

1	Johdanto.....	9
2	Biojalostamo .....	11
2.1	Muita mäntyöljyn jalostamoita .....	12
3	Vetykäsittely .....	14
3.1	Vetykäsittelyn reaktiot .....	14
3.2	Katalyytit .....	21
3.3	Vedyn tuotanto .....	23
4	Hiilivetyjen erotus .....	24
4.1	Tislaus .....	24
4.2	Strippaus .....	29
4.3	Hapankaasujen käsittely .....	32
5	Taselaskenta .....	35
5.1	Massataseet .....	35
5.2	Tasetäsmäys .....	39
	Kokeellinen osa.....	41
6	Massataselaskennat prosessilaitteille.....	45
7	Johtopäätökset .....	52
	Lähteet .....	54

Liitteet

Liite 1. Prosessilaitteiden massataseaulukot

# 1 Johdanto

Teollisten prosessien tehokkuutta ja toimivuutta tarkastellaan ja seurataan pääosin jatkuvatoimisilla mittauksilla, joiden avulla prosessia ohjataan. Prosessin tehokkaalla ohjauksella ja pitkälle viedyllä optimoinnilla laitoksen energia- ja raaka-ainetehokkuus saadaan mahdollisimman korkeaksi. Tämä kuitenkin vaatii hyvää ja tarkkaa mittausdataa, jotta niiden avulla muodostetut taseet antavat mahdollisimman todenmukaisen kuvan prosessista. Taseet eivät aina kuitenkaan täsmää erinäisten mittausvirheiden takia. Tase on merkittävä työkalu prosessin lyhyt- tai pitkäaikaisessa seurannassa ja optimoinnissa.

Työ tehtiin uusiutuvia polttoaineita tuottavalle jalostamolle, jonka tasetarkasteluissa on aiemmin havaittu kehitystarpeita. Biojalostamo tuottaa raakamäntyöljystä uusiutuvia polttoaineita kuten dieseliä ja naftaa. Tämän työn tarkoituksena on selvittää ja laskea päiväkohtaiset massataseet prosessilaitteille kahden eri seurantajakson ajalta. Seurantajaksojen erona on vetykäsittelyprosessissa käytettävien katalyyttien ikä. Ensimmäisessä katalyytti on käyttöikänsä loppuvaiheessa ja toisessa alkuvaiheessa. Taseiden avulla haluttiin selvittää yleisesti millä tasolla jalostamon prosessilaitteistot toimivat, onko mittauksissa kenties jotain virheitä ja voisiko niitä kehittää jollain tavalla.

Työssä keskityttiin ainoastaan massataseisiin, joten energiataseita ei ole tässä työssä selvitetty. Työn suoraviivaistamiseksi laitekohtaisista taseista jätettiin pois muutamia laitteita kuten pohjakiehuttimet ja panostoimisia säiliöitä, joiden taseiden laskut eivät olleet kokonaisuuden kannalta merkityksellisiä tai niiden laskeminen olisi ollut liian hankalaa. Taseita ei ole tässä työssä lähdetty tarkemmin täsmäämään, koska työn laajuus olisi paisunut liian suureksi. Täsmäämättömiin taseisiin on kuitenkin pohdittu, mistä nämä virheet mahdollisesti aiheutuvat ja niiden korjaamiseksi on esitetty mahdollisia keinoja.

Työn kirjallisessa osassa käydään läpi vetykäsittelyn kemiaa, siinä käytäviä katalyyttejä, sekä hiilivetyjen erotuksessa käytettävien yksikköoperaatioiden kuten tislauksen ja höyrystrippauksen teoriaa ja toimintaa. Kirjallisuusosan lopussa käydään läpi myös taselaskennan teoriaa ja sen soveltamista työssä käsiteltyihin yksikköoperaatioihin.

Kokeellisessa osassa puolestaan lasketaan laitekohtaiset massataseet molemmilta katalyytin seurantajaksoilta. Taseiden avulla arvioidaan laitteiden tehokkuuksia virtauksien,

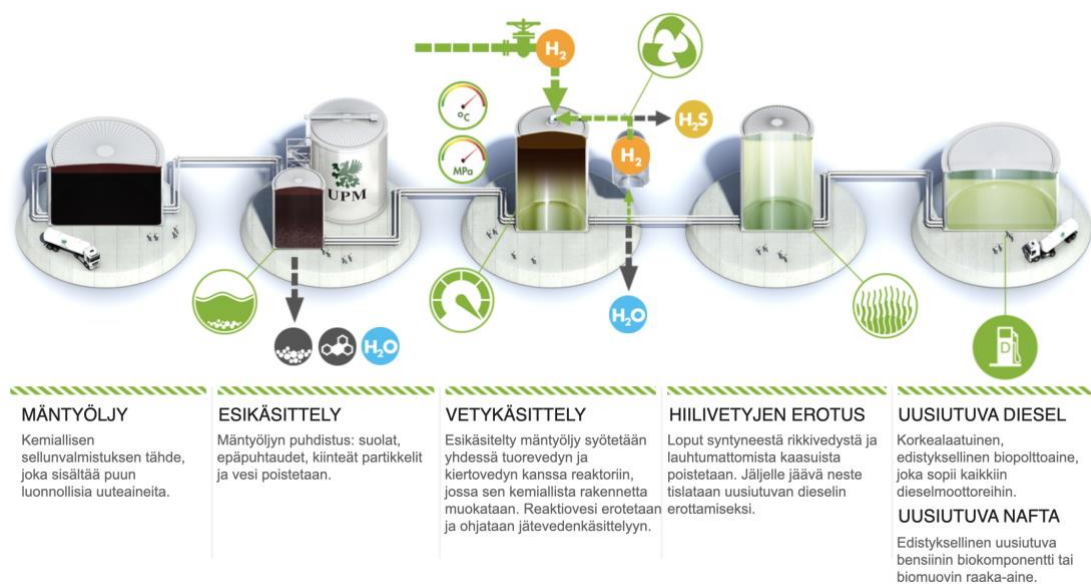
konversioiden, absorption ja desorption kautta kyseisen prosessilaitteen mukaan. Laitekohtaisten massataseiden avulla etsitään mahdollisia virheitä ja esitetään huomioita ja kehityskohtia, joilla prosessia voisi edelleen optimoida ja parantaa tulevaisuudessa. Taselaskentojen muodostamisessa käytettiin prosessinohjausjärjestelmään tallennettua mittausdataa, laboratoriosta saatavia tuloksia ja erillisistä mittauksista kerättyjä mittausarvoja. Työssä hyödynnettiin myös laitoksen henkilökunnalta saatua kokemustietoa.

## 2 Biojalostamo

UPM Lappeenrannan biojalostamo on vuonna 2015 käynnistetty maailman ensimmäinen kaupallisen mittakaavan mäntyöljyä raaka-aineenaan hyödyntävä uusiutuvaa dieseliä ja naftaa tuottava laitos. Laitos sijaitsee Kaukaan tehdasintegraatin alueella, ja sen tuotantokapasiteetti on 130 000 tonnia vuodessa uusiutuvia polttoaineita. (UPM, 2024.)

Jalostamon syöttöaineena käytetään raakamäntyöljyä (CTO), jota syntyy sellun keiton sivutuotteena. Mäntyöljy koostuu puun eri uuteaineista, kuten terpeeneistä, piestä, mäntyöljyn rasva- ja hartsihapoista sekä erilaisista neutraaliaineista. Mäntyöljyä tuodaan laitokselle sellutehtailta Suomesta ja ulkomailta. (Aro & Fatehi, 2017; UPM, 2024.)

Biojalostamon prosessissa mäntyöljy esikäsitellään, jolloin siitä erotetaan erilaisia epäpuhtauksia, joita ei haluta päästää vetykäsittelyyn asti. Näitä ovat esimerkiksi erilaiset suolat, kiinteät partikkelit, vesi, tärpätti ja piki. Tärpätti ja piki ovat jalostamon sivutuotteita. Seuraavaksi esikäsitelty mäntyöljy käsitellään vedyllä korkeassa lämpötilassa ja paineessa katalyyttisilla reaktioilla. Vetykäsittelyssä rasvahappojen rakenteesta poistetaan rikki, happi, tyyppiä sekä hiilivetyjen rakennetta muokataan täyttämään vaaditut kylmäominaisuudet. Biojalostamon yleinen prosessikaavio on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. UPM Lappeenrannan biojalostamon prosessikaavio. (UPM, 2024.)

Viimeisenä prosessivaiheena on hiilivetyjen erotus, missä vetykäsittelyssä syntyneet diesel, nafta ja kevyet jakeet erotetaan toisistaan strippaamalla ja tislaamalla. Prosessialueeseen kuuluu myös hapanvesiyksikkö jalostamon jätevesien puhdistusta varten ennen Kaukaan jätevedenpuhdistamolle pumppaamista, vetylaitos, jossa tuotetaan prosessin tarvitsema vety, sekä säiliöalue tuotteille, raaka-aineille ja sivutuotteille. Prosessin vaatima vety tuotetaan biojalostamolla sijaitsevalla vetylaitoksella. Lisäksi prosessivaiheiden vaatima lämpöenergia tuotetaan jalostamon omalla kattilalaitoksella.

## 2.1 Muita mäntyöljyn jalostamoita

Maailmalla on olemassa muutamia mäntyöljyä raaka-aineenaan hyödyntäviä biojalostamoita, jotka valmistavat uusiutuvia polttoaineita kuten dieseliä, uusiutuvaa lentopolttoainetta (SAF) ja naftaa. Kaikki sijaitsevat pohjoismaissa, joissa havupuiden esiintyvyys on suurempaa, mikä helpottaa CTO:n saatavuutta. Näitä ovat ruotsalainen SunPinen Piitimen biojalostamo, Nesteen Kilpilahden jalostamo, St1:n ja ruotsalaisen SCA:n yhteisjalostamot Göteborgissa ja Timrå Östrandissa. Nämä voidaan jakaa pelkkää CTO:ta hyödyntäviin ja sitä sivusyöttöaineenaan käyttäviin laitoksiin. SunPine käyttää raaka-aineenaan ainoastaan mäntyöljyä, kun taas muut jalostamot käyttävät sitä satunnaisesti pois lukien Östrandin biojalostamo. Tästä vertailusta on jätetty pois jalostamoita, jotka ainoastaan tislaavat mäntyöljyä eivätkä jatkojalosta sitä eteenpäin.

SunPine valmistaa UPM:n tavoin uusiutuvaa dieseliä CTO:sta, mutta sitä ei voida käyttää sellaisenaan, vaan se sekoitetaan ruotsalaisen öljynjalostaja Preemin toimesta fossiilisen dieselin sekaan. Tuotantoprosessit eroavat myös muilla tavoin, koska SunPine tuottaa dieselin lisäksi hartseja, joita muut uusiutuvan dieselin jalostajat eivät samoilla laitoksilla tuota. Jalostamo tuottaa näiden lisäksi myös tärpättiä ja bioöljyä, joka vastaa mäntyöljystä saatavaa pikeä. Laitos tuottaa vuosittain noin 105 miljoonaa litraa uusiutuvaa dieseliä. (IEA Bioenergy, 2018; SunPine, 2021.)

Göteborgin jalostamo valmistaa uusiutuvaa dieseliä, naftaa, SAF:ia sekä nestemäistä biokaasua yhteensä 200 000 tonnia vuodessa. Laitos käyttää muiden uusiutuvien raaka-aineiden kuten käytettyjen paistorasvojen ja eläinrasvojen lisäksi myös mäntyöljyä.

Jalostamo saa mäntyöljyä SCA:n omilta sellutehtailta, mutta se ei silti ole sen pääraaka-aine. (St1, 2025.)

Nesteen Kilpilahden jalostamolla sijaitsee kaksi uusiutuvien polttoaineiden tuotantolinjaa, jotka tuottavat vuosittain noin 260 000 tonnia uusiutuvia polttoaineita kuten SAF:ia, dieseliä ja naftaa. Neste pystyy käyttämään prosesseissaan raakamäntyöljypohjaisia syöttöaineita, mutta se on pääosin keskittynyt erilaisten jäterasvojen kuten käytetyn paistorasvan ja eläinrasvojen hyödyntämiseen prosesseissaan. (Aslam et al., 2022; Neste, 2025.)

Östrandin biojalostamo on SCA:n ja St1:n yhteisomistuksessa oleva jalostamo, joka on suunnitteilla ruotsin Timrån kaupunkiin. Jalostamon on tarkoituksena valmistaa vuodessa 185 000 tonnia SAF:ia ja 50 000 tonnia naftaa. Laitos eroaa merkittävästi muista edellä mainituista biojalostamoista, koska se käyttää raaka-aineenaan sahanpurua ja kuorta. Tuotantoprosessi hyödyntää nestemäisen aineen vetykäsittelyn sijaan biomassan muuttamista ensin synteetikaasuksi ja sen jälkeen Fischer-Tropsch menetelmää hyödyntäen muuntaa kaasun ja uusiutuvalla energialla tuotetun vedyn naftaksi ja uusiutuvaksi lentopolttoaineeksi. (Biorefinery Östrand, 2025.)

## 3 Vetykäsittely

Vetykäsittelyllä tarkoitetaan raaka-aineen rakenteen muuttamista tai muokkaamista katalyyttien ja korkeapaineisen vedyn avulla, mikä vaatii korkean lämpötilan ja paineen toimiakseen. Vetykäsittelyä hyödynnetään niin uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa kuin fossiilisten polttoaineiden jalostuksessa. Uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa vetykäsittelyllä on merkittävä rooli lopputuotteen laadun suhteen, jotta rasvahapot saadaan muutettua parafiinisiksi hiilivedyiksi. Valmistusreaktiossa syntyy myös merkittäviä määriä propaania triglyseridien eli rasvahappojen hajotessa vapaiksi rasvahapoiksi (FFA). Fossiilisten polttoaineiden tapauksessa vetykäsittelyä käytetään samanlaisiin tarkoituksiin kuten uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa eli rikinpoistoon ja krakkaukseen. (Anthonykutty et al., 2015; Kiatkittipong et al., 2013.)

Vetykäsittelyn tavoitteena on muokata yhdisteiden rakenteita useilla erilaisilla reaktioilla, joista tärkeimmät ovat rikin-, typen- ja hapenpoisto sekä olefiinien ja aromaattisten yhdisteiden sisältämien kaksoissidosten hajottaminen eli kyllästäminen. Katalyyttisellä vetykäsittelyllä voidaan myös suorittaa metallien poistoa, hiilivetyjen krakkaamista eli hiilivetyketjujen pilkkomista ja hiilivetyjen isomerointia, jossa hiilivetyketjuja haaroitetaan. Reaktiot vaativat yleensä useamman kuin yhden reaktorin tapahtuakseen tehokkaasti, koska muuten reaktorin koko kasvaa liian suureksi. Myöhemmissä kappaleissa esitetään tarkemmin vetykäsittelyn eri reaktioita, katalyyttejä sekä vedyn tuotantoa. (Anthonykutty et al., 2015; Koutsoumanis et al., 2022.)

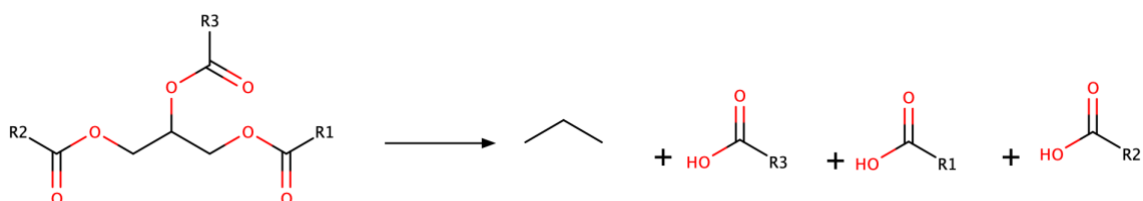
### 3.1 Vetykäsittelyn reaktiot

Tässä kappaleessa käsitellään eri vetykäsittelyn reaktioita tarkemmin. Reaktiot käsitellään niiden yleisessä tapahtumisjärjestyksessä, kuitenkin huomioiden, että hapen-, typen- ja rikinpoisto tapahtuvat lähes samanaikaisesti. Reaktioiden järjestystä voidaan kuitenkin halutessa muuttaa siirtämällä reaktiospesifisten katalyyttien paikkaa reaktoreissa, mutta edellä mainittu järjestys on silti tehokkain katalyyttien käyttöään maksimoimiseksi.

Katalyyttimyrkyllisten metallien poisto (HDM) on ensimmäinen vaihe vetykäsittelyssä, jossa tavoitteena on poistaa raaka-aineen seasta mahdolliset metallit, jotka eivät ole vielä poistuneet esikäsittelyn aikana. Metallit ovat peräisin mäntyöljyn sisältämästä tuhkasta tai ne ovat kertyneet molekyyli-rakenteeseen, jos öljy on jostain muusta alkulähteestä. Näiden poistaminen raaka-aineesta on tärkeää katalyyttien myrkyttymisen ehkäisemiseksi. Esimerkiksi raakamäntyöljyssä yleisimmin esiintyviä metalleja ovat fosfori, kalsium, rauta, pii, natrium ja kalium. Niiden määrä voi vaihdella muutamasta kymmenestä ppm:stä aina useaan tuhanteen öljyn laadun mukaan. Metallien poistamiseksi vetykäsittelyreaktorissa tulee olla erillinen kohta tai kokonaan erillinen reaktori, johon metallit voidaan kerätä esimerkiksi inertin aineen tai katalyyttisen reaktion avulla. (FI 124508B, 2009; Pal et al., 2022.)

Kaksoissidosten kyllästäminen eli saturaatio tarkoittaa tyydyttymättömien rasvahappojen hiilivetyketjujen sisältämien kaksoissidosten muuttamista yksinkertaisiksi sidoksiksi vedyn avulla. Saturaatio on tärkeää dieselin säilyvyyden kannalta, koska kaksoissidokset voivat hajotessaan muodostaa vettä, jota ei saa päästää polttoaineen sekaan. Toinen tärkeä reaktio on aromaattisten renkaiden sisältämien kaksoissidoksien purkaminen, mikä on erityisen tärkeää typenpoistossa. Tämä nostaa lopputuotteen laatua ja vähentää myrkyllisten yhdisteiden kuten bentseenin määrää tuotteessa. (Farooqui et al., 2022.)

Hapenpoisto on yksi isoimmista ja tärkeimmistä vetykäsittelyn reaktioista, koska tavalliset rasvahapot sisältävät paljon happea. Hapen poistaminen on tärkeää korkealaatuisen polttoaineen tuottamiseksi, millä muun muassa lisätään polttoaineen säilyvyyttä ja vähennetään sen happamuutta. (Dimitriadis et al., 2022.) Kuvassa 2 on esitetty triglyseridin hajoamisreaktio propaaniksi ja eri pituisiksi vapainiksi rasvahapoiksi kaksoissidosten hajottamisen jälkeen.

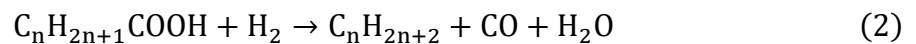


Kuva 2. Triglyseridin hajoamisreaktio, jossa R1, R2 ja R3 ovat eri pituisia hiilivetyketjuja.

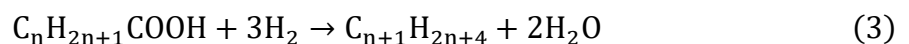
Hapenpoisto voidaan jakaa kolmeen erilaiseen reaktiopolkuun dekarboksylaatioon, dekarbonylaatioon ja vetydeoksigenaatioon (HDO). Hapenpoisto kilpailee rikinpoiston kanssa samasta katalyyttien reaktiivisesta alueesta, minkä takia tehokas hapenpoisto on myöhempien reaktioiden takia merkittävässä roolissa. (Farooqui et al., 2022; Kiatkittipong et al., 2013.) Reaktiossa 1 on esitetty dekarboksylaation reaktioyhtälö.



Dekarboksylaatiossa rasvahapon rakenteesta poistetaan karboksyyli-ryhmä ja samalla syntyy hiilidioksidia, mutta reaktio ei kuluta lainkaan vetyä. Reaktio toimii tehokkaasti matalammassakin paineessa HDO:hon verrattuna, mutta se aiheuttaa hiiliketjun lyhentymistä karboksyyli-ryhmän irtoamisen takia. (Na et al., 2010; Veriansyah et al., 2012.) Dekarbonylointireaktio on esitetty reaktiossa 2.



Dekarbonyloinnissa puolestaan poistuu kaksoissidoksellinen happi, joka synnyttää vettä ja hiilimonoksidia, koska reaktio kuluttaa vetyä. Reaktion nimi on kuitenkin hieman hämäävä, koska todellisuudessa reaktio voi poistaa kokonaisen karboksyyli-ryhmän rasvahaposta, mutta reaktio aiheuttaa silti dekarboksyyloinnin tavoin hiilivetyketjun lyhenemisen. (Kiatkittipong et al., 2013; Veriansyah et al., 2012.) HDO:n perusreaktio on esitetty alla olevassa reaktiossa 3.

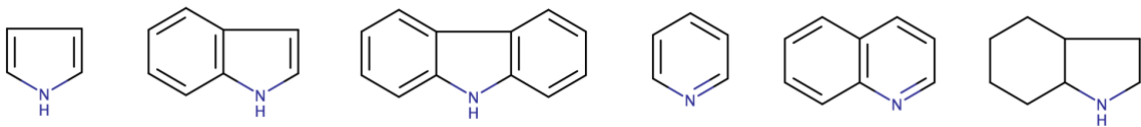


HDO-reaktio poistaa rasvahapon rakenteesta molemmat happimolekyylit, mutta tosin kuin kaksi aikaisempaa reaktiota, se ei lyhennä hiilivetyketjun pituutta. Tämä kuitenkin vaatii kolminkertaisen määrän vetyä dekarbonylointiin verrattuna, mikä lisää reaktion energiankulutusta, mutta ei synnytä lainkaan CO<sub>x</sub>-yhdisteitä vaan ainoastaan vettä. HDO on näistä reaktioista toivotuin, koska se ei tuota ylimääräisiä kaasuja eli hiilidioksidia ja hiilimonoksidia. (Kiatkittipong et al., 2013; Veriansyah et al., 2012.)

CO<sub>x</sub> yhdisteet ovat epätoivottuja vetykäsittelyssä, koska ne voivat reagoida vedyn kanssa korkeassa paineessa eksotermisessä reaktiossa muodostaen metaania ja vettä. Reaktiota kutsutaan Sabatier-reaktioksi tai metanaatioksi. Toinen ylimääräinen prosessissa esiintyvä reaktio on käänteinen vesikaasun vaihtoreaktio (RWGSR), jossa hiilidioksidi ja vety reagoivat keskenään muodostaen hiilimonoksidia ja vettä. Nämä reaktiot eivät ole toivottuja,

koska ne kuluttavat paljon vetyä ja muodostavat ylimääräistä lämpöä, mikä voi kiihdyttää muita epätoivottuja reaktioita kuten krakkausta. Kyseiset reaktiot vaativat tapahtuakseen korkean lämpötilan ja paineen, jotka ovat samanlaisia kuin vetykäsittelyprosessissa. (Donnis et al., 2009; Kiatkittipong et al., 2013; Veriansyah et al., 2012.)

Typenpoistossa (HDN) raaka-aineen rakenteesta poistetaan typpeä, mutta kaikkea ei kuitenkaan saada prosessissa poistettua. Typpeä sisältäviä yhdisteitä on olemassa useita erilaisia. Näistä yleisimpiä ovat pyridiinit, kinoliinit, akridiinit, indolit, karbatsolit sekä erilaiset anilliinit ja amiinit. Amiineja lukuun ottamatta kaikki muut yhdisteet ovat heterosyklisiä mono- tai polyaromaattisia yhdisteitä, joissa typpi on joko sisällä rengasrakenteessa tai kiinnittyneenä yhteen tai useampaan bentseenirenkaaseen. Yhdisteet ovat yleisiä dieselluokan yhdisteissä kiehumispisteittensä takia. (da Cunha et al., 2016; Furimsky & Massoth, 2005.) Kuvassa 3 on esitetty muutamia yleisiä typpeä sisältäviä yhdisteitä.

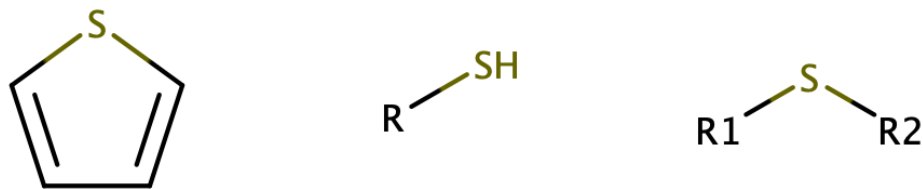


Kuva 3. Pyrroli, indoli, karbatsoli, pyridiini, kinoliini ja indoliini.

Typpeä sisältävät yhdisteet ovat haitallisia lopputuotteen stabiiliuden ja poltosta syntyvien päästöjen ( $\text{NO}_x$ ) kannalta. Ne saattavat polymerisoitua muodostaen eräänlaista sakkaa, mikä aiheuttaa hankaluuksia poltossa. Tämä voi vahingoittaa polttomoottoria ja myrkyttää auton katalysaattorin lisäten sen typpipäästöjä. (Da Cunha et al., 2016.)

HDN-reaktiossa vety reagoi typen kanssa irrottaen sen yhdisteestä muodostaen ammoniakkikaasua ( $\text{NH}_3$ ). Reaktio kuluttaa paljon vetyä sen stoikiometrisyyden vuoksi, mikä tekee siitä yhden vetyä kuluttavimman yksittäisen reaktion koko prosessissa. Rengasrakenteiset molekyylit hajoavat parafiinisiksi ketjuiksi tai muodostavat erilaisia mono- tai polysykloheksaaniyhdisteitä. Typpiyhdisteet ovat luonnostaan hyvin stabiileja, mikä tekee typen poistosta erityisen haastavaa, minkä vuoksi läheskään kaikkea typpeä ei saada HDN-vaiheessa poistettua. (Furimsky & Massoth, 2005; Kwao et al., 2024.)

Rikinpoistossa (HDS) vety reagoi rikin kanssa muodostaen rikkivetyä ( $H_2S$ ). HDS on lopputuotteen laadun kannalta erittäin tärkeä reaktio, koska uusiutuvissa polttoaineissa rikin suurin sallittu määrä on maksimissaan 5 ppm. Esimerkiksi CTO voi sisältää jopa 2000 ppm rikkiä, mikä korostaa rikinpoiston merkitystä käytettäessä CTO:ta raaka-aineena. Kuten typen tapauksessa, myös rikkiyhdisteitä on monia erilaisia kuten erilaiset sulfidit, merkaptaanit eli tiolit ja tiofeenit. (Anthonykutty et al., 2015; Kwao et al., 2024.) Alla olevassa kuvassa 4 on esitetty muutamia yleisiä rikkiyhdisteitä.

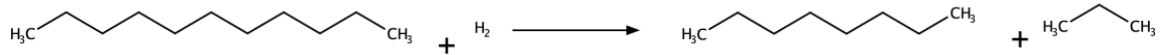


Kuva 4. Tiofeeni, merkaptaanin ja sulfidin. Eri pituisia hiilivetyketjuja on merkitty kirjaimella R, R1 ja R2.

Rikinpoisto on reaktiona huomattavasti aktiivisempi kuin esimerkiksi typenpoisto, mikä johtuu rikin korkeasta reaktiivisuudesta. Erilaisten tiofeenien rikinpoisto tapahtuu kahdella tavalla: ensimmäinen tapa vaatii kaksoissidosten saturoinnin ennen kuin rikki reagoi vedyn kanssa hajottaen rengasrakenteen, mikä on yleinen raskailla molekyyleillä. Toinen reaktioväylä on suora irtoaminen molekyylirakenteesta ilman saturaatiota. Tämä reaktiotyyppi on yleinen merkaptaneilla ja sulfidiyhdisteillä, mutta voi tapahtua myös tiofeeneille, mikäli prosessiolosuhteet ovat otolliset. (Kwao et al., 2024; Majodina et al., 2023.)

Krakkaus eli tarkemmin vetykrakkaus on yleinen hiilivetyjen rakennetta pilkkova reaktio, jossa pitkä hiilivety katkeaa kahdeksi eri- tai saman mittaiseksi alkaaniksi. Uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa krakkaus voidaan jakaa kahteen osaan: ensimmäinen krakkaus tapahtuu jo ennen hapenpoistoa, kun triglyseridi hajoaa kolmeksi vapaaksi rasvahapoksi ja propaaniksi. Toinen osa tapahtuu rikinpoiston jälkeen, kun pitkäketjuisia tai mäntyöljyn sisältämiä monisyklisiä hiilivetyjä hajotetaan pienemmiksi yhdisteiksi. Näitä ovat muun muassa bensiini- tai petroliluokan hiilivedyt tai kevyet kaasut kuten propaani,

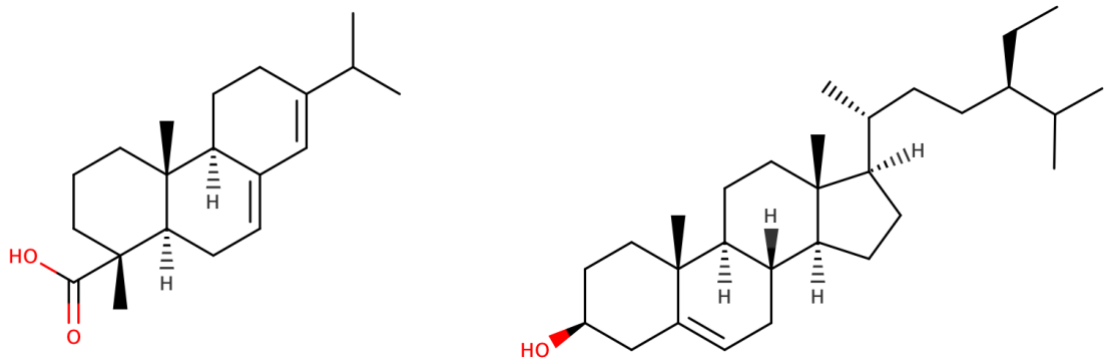
etaani ja butaani. Hiilivetyketjujen krakkaus on myös laajalti käytössä fossiilisten polttoaineiden valmistuksessa, kun raskaista jakeista halutaan esimerkiksi dieselluokan hiilivetyjä. (Bezergianni, Kalogianni & Vasalos, 2009; Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga & Hernández-Loyo, 2012.) Kuvassa 5 on esitetty vetykrakkausreaktion peruseriaate.



Kuva 5. Undekaanin vetykrakkaus oktaaniksi ja propaaniksi.

Krakkauksen tarkoituksena on iseroinnin tavoin parantaa dieselin kylmäominaisuuksia kuten samepistettä ja suodatettavuuspistettä. Liiallinen krakkaus voi kuitenkin lisätä bensiiniluokan komponenttien määrää lopputuotteessa, mikä ei ole haluttua, jos diesel on päätuote. Liian korkea lämpötila voi aiheuttaa hiilivetyketjujen ennenaikaista krakkautumista, mikä voi aiheuttaa koksaantumista katalyyttien pinnalle. Tämä aiheuttaa katalyyttien tukkeutumista, joka voi pitkällä aikavälillä hidastaa reaktioita, kasvattaa energiankulutusta ja nostaa reaktorin paine-eroa. Paine-eron kasvu johtuu petien hitaasta tukkeutumisesta. Lämpötilan nousua voidaan ehkäistä lisäämällä reaktoriin jäähdytysvetyä, mikä hillitsee reaktorin lämpötilan liiallista nousua. Jäähdytys on tärkeää, koska kaikki vetykäsittelyreaktiot ovat eksotermisiä reaktioita. (Robinson & Dolbear, 2017; Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga & Hernández-Loyo, 2012.)

Mäntyöljyn käsittelyssä vetykrakkauksella on muutamia erikoisominaisuuksia, koska mäntyöljy sisältää huomattavia määriä erilaisia monisyklisiä hartsihappoja (esim. terpenoidit) ja neutraaliaineita, joihin lukeutuu esimerkiksi sterolit. Hartsihappojen ja neutraaliaineiden määrät mäntyöljyssä vaihtelevat puun lajikkeen, sijainnin ja vuodenajan mukaan. Monimutkaisesta molekyyli-rakenteestaan huolimatta yhdisteet noudattavat samoja reaktiopolkua kuin muutkin yhdisteet. (Anthonykutty et al., 2015; Aro & Fatehi, 2017.) Kuvassa 6 on esitetty kaksi mäntyöljylle ominaista yhdistettä.



Kuva 6. Mäntyöljyn yleisin hartsihappo abieteenihappo ja neutraaliaine  $\beta$ -sitosteroli.

Hartsihappojen ja sterolien rakenteista saturoidaan kaikki kaksoissidokset, minkä jälkeen niistä poistetaan kaikki happi ennen kuin niistä voidaan krakata mono- tai polysyklisiä yhdisteitä, joista osa sisältää haarautuneita parafiinisia hiilivetyketjuja. Sykliset yhdisteet voivat vielä krakkautua edelleen parafiinisiksi hiilivedyiksi, mikä parantaa hieman dieselin kylmäominaisuuksia. (Anthonykutty et al., 2015; Castano et al., 2010.)

Isomerointi tarkoittaa hiilivetyketjujen haaroittamista tai uudelleenjärjestämistä, joka ei kuluta lainkaan vetyä. Isomeroinnissa suoraketjuiset n-alkaanit muutetaan i-alkaaneiksi muuttamatta molekyylin hiiliatomien määrää. Tämä laskee lopputuotteen samepistettä parantaen sen kylmäominaisuuksia. Reaktio ei siis tarkasti katsoen ole vetykäsittelyreaktio, mutta se vaatii samanlaiset reaktio-olosuhteet kuin muutkin reaktiot. Vaikka reaktio ei kulutakaan vetyä, sitä tarvitaan korkeassa paineessa estämään kaksoissidosten muodostumista ja yhdisteiden ketjupolymeroitumista, joka voi aiheuttaa koksautumista. (Bogomolova et al., 2023; Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga & Hernández-Loyo, 2012; Wang, Liu & Wu, 2019.) Alla olevassa kuvassa 7 on esitetty esimerkki isomerointireaktio.



Kuva 7. Undekaanin isomerointi 2,7-dimetyylinonaaniksi.

Isomerointi on dieselin saannon kannalta parempi reaktio, koska se ei synnytä kevyempiä jakeita eli bensiiniä tai kaasuja. Se ei myöskään kuluta vetyä, mikä vähentää sen energiankulutusta krakkaukseen verrattuna. Riittävä vetypaine on tärkeää isomeroinnissa, koska lyhyemmillä hiilivetyketjuilla on mahdollisuus syklisoitua ja muodostaa ei-toivottuja nafteeneja eli sykloalkaaneja. Isomeroinnilla on kuitenkin dieselin setaanilukuun eli polttoaineen syttymisherkkyyteen negatiivinen vaikutus, minkä vuoksi liika isomerointi ei ole suotavaa. Korkea setaaniluku tarkoittaa yleensä heikompaa kylmänkestävyyttä. Reaktiota on pääosin hyödynnetty bensiinin oktaaniluvun kasvattamiseen. Toimintaperiaate on täysin identtinen, mutta komponentit ovat erilaisia. (Le Goff, Kostka & Ross, 2017; Rasmussen, 2017.)

Typen- ja rikinpoistossa syntyneet ammoniakki- ja rikkivetykaasut voivat muodostaa epäorgaanisia suoloja kuten esimerkiksi ammoniumvetysulfidia ((NH<sub>4</sub>)HS) ja ammoniumkloridia (NH<sub>4</sub>Cl). Suoloja voi saostua, kun siirrytään korkeasta lämpötilasta ja paineesta matalampaan lämpötilaan ja paineeseen. Tätä voidaan ehkäistä syöttämällä linjaan vettä, jonka avulla kaasut voidaan sitoa nesteeseen, jolloin ne eivät ehdi kiteytyä putkistojen tai jäähdyttimien pinnoille aiheuttaen tukkeumia tai korroosiota. (Alvisi & De Freitas Cunha Lins, 2008.)

### 3.2 Katalyytit

Vetykäsittelyprosessissa merkittävässä roolissa ovat erilaiset jalometalleista koostuvat katalyytit. Katalyytit voidaan jakaa hetero- ja homogeenisiin katalyytteihin niiden olomuodon mukaan, vaikkakin ne voivat sisältää täysin samoja aktiivisia yhdisteitä. Katalyyttejä käytetään vetykäsittelyreaktoreissa, mutta myös vedyn valmistuksen eri vaiheissa kuten höyryreformoinnissa. Seuraavissa kappaleissa käsitellään erilaisia katalyyttejä, niiden ominaisuuksia ja merkitystä vetykäsittelyn reaktioissa.

Heterogeeniset katalyytit ovat eri faasissa olevia kiinteitä katalyyttejä. Heterogeeniset katalyytit voivat olla kiinteinä peteinä tai vapaasti liikkuvina rakeina. Vetykäsittelyssä hyödynnettävät katalyytit ovat pääosin jalo- tai siirtymämetallipohjaisia ja ne voivat olla kiinnitettyinä johonkin tukimateriaaliin. Jalometallit kiinnitetään tukimateriaaliin jo katalyyttien valmistusvaiheessa. Tukimateriaalin tarkoituksena on lisätä katalyytin aktiivista pinta-alaa ja täten mahdollistaa mahdollisimman tasalaatuinen vetykäsittely. Materiaalin

tulee olla siis mahdollisimman halpaa ja rakenteeltaan huokoista, millä voidaan maksimoida reaktiivinen pinta-ala. Yleisiä heterogeenisissä katalyyteissä käytettyjä tukimateriaaleja ovat alumiinioksidi eli aluna, hiili, piidioksidi, erilaiset zeoliitit, titaani-, zirkonium- ja ceriumdioksidi. Aluna on tukimateriaaleista ylivoimaisesti käytetyin, mutta zeoliiteilla on myös useita sovelluksia. (Kwao et al., 2024; Majodina et al., 2023.)

Katalyyttien tärkeimmät osat ovat aktiiviset jalo- ja siirtymämetallit. Tunnettuja vetykäsittelyssä hyödynnettäviä katalyyttejä ovat nikkeli (Ni), molybdeeni (Mo), koboltti (Co), volframi (W), platina (Pt), palladium (Pd), rhodium (Rh), renium (Re) ja rutenium (Ru). Siirtymämetallit ovat jalometalleja suositumpia, koska jalometallien hinnat ovat jopa tuhatkertaisia näihin verrattuna. Lisäksi niiden ominaisuudet ovat hyvin samanlaisia, mikä lisää siirtymämetallien suosiota. Siirtymämetalleja käytetään usein pareittain (esimerkiksi NiMo ja CoMo), mikä lisää niiden selektiivisyyttä ja tehokkuutta. Paritettuna tehokkaiden tukimateriaalien kanssa nämä siirtymämetallit ovat erittäin kustannustehokkaita jalometallikatalyytteihin verrattuna. (Kwao et al., 2024; Lorenzi et al., 2020; Majodina et al., 2023.)

Käytetyimpiä siirtymämetallikatalyyttejä (NiMo ja CoMo) voidaan käyttää kaikkiin vetykäsittelyn eri reaktioihin. Reaktioselektiivisyyteen voidaan vaikuttaa muokkaamalla metallien pitoisuuksia katalyyteissä. Tiedetyt metallit ovat aktiivisempia tiettyihin reaktioihin. Esimerkiksi molybdeeni on selektiivinen rikin-, typen- ja metallienpoistossa sekä krakkauksessa. Isomerointia lukuun ottamatta kaikkiin reaktioihin voidaan käyttää alunaa tukimateriaalina, kun taas isomerointi vaatii piipohjaisen tukimateriaalin. (Majodina et al., 2023.)

Katalyyttien rikitys on tärkeä osa niiden aktivointia, kun ne otetaan ensimmäistä kertaa reaktoriin lastauksen jälkeen käyttöön. Tämä on prosessin kannalta tärkeää, jotta öljyn rakenteesta saadaan poistettua selektiivisesti ja tehokkaasti rikkiä, typpeä ja myös happea aktivoimalla katalyytin pinnat suosimaan näitä reaktioita. Rikityksessä oksidimuodossa olevat metallikatalyytit muutetaan sulfideiksi korkeassa lämpötilassa joko rikkivedyn, ammoniumsulfidin, erilaisten tiolien tai kiinteän rikin avulla. Lisäksi reaktioon syötetään vetyä, jolloin reaktion sivutuotteena syntyy vettä, jos rikitys suoritetaan rikkivedyn avulla. Tämän takia rikkivedyn käyttö katalyyttien rikityksessä on ammoniumsulfidia suositumpaa. (Gao, Fang & Cheng, 2010; Kwao et al., 2024.)

Homogeeniset katalyytit puolestaan ovat samassa faasissa reagoivan aineen kanssa eli tässä tapauksessa nesteenä. Katalyytit voidaan jakaa vesi- ja öljyliukoisiin katalyytteihin. Tällaisia katalyyttejä, kuten metanolia ja kaliumhydroksidia, on perinteisesti käytetty ensimmäisen sukupolven biodieselin eli FAMEn valmistuksessa. Uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa homogeenisiä katalyyttejä ei ole tutkimusten mukaan käytetty, koska niillä ei saavuteta yhtä tehokasta lopputulosta kuin kiinteillä heterogeenisillä katalyyteillä. (Mateus-Rubiano et al., 2024; Schacht-Hernández et al., 2024.)

Nestemäisiä katalyyttejä (esimerkiksi NiMo) voidaan käyttää raskaiden fossiilisten öljyjakeiden vetykäsittelyssä, mutta teollisia sovelluksia ei ole olemassa. Tyypillisiä reaktioita ovat kevyt typen- ja rikinpoisto sekä etenkin krakkaus. Katalyytit ovat siis samanlaisia, mutta seos täytyy valmistaa erilaisista liuoksista, mikä tekee siitä kalliimpaa. Lisäksi nestemäisten katalyyttien käyttö vaatii tietynlaisen prosessilaitteiston, jolla katalyytti voidaan regeneroida ja palauttaa takaisin käyttöön. (Schacht-Hernández et al., 2024.)

### 3.3 Vedyn tuotanto

Vetykäsittely kuluttaa paljon vetyä, jota voidaan valmistaa erilaisilla tuotantomenetelmillä. Vetyä voidaan valmistaa höyryreformoinnilla maakaasusta (SMR), höyryreformoinnin ja osittaishapetuksen yhdistelmällä, autotermisellä reformoinnilla (ATR), termisellä osittaishapetuksella (POX) tai elektrolyysillä vedestä. Kaikki menetelmät, pois lukien elektrolyysi, käyttävät pääsääntöisesti raaka-aineenaan fossiilista maakaasua. Elektrolyysi on tulevaisuuden vaihtoehto fossiilipohjaiselle vedyn tuotannolle, mutta prosessi kuluttaa paljon sähköä. Höyryreformointi on ylivoimaisesti käytetyin menetelmä vedyn tuotannossa. SMR:ssä korkeapaineisen höyryn ja maakaasun seos syötetään uuniin, jossa ne reagoivat keskenään katalyyttisessä reaktiossa lähes 1000°C:n lämpötilassa. Reaktiossa syntyy vetyä ja hiilimonoksidia. Hiilimonoksidista saadaan vielä valmistettua lisää vetyä vesikaasun vaihtoreaktiolla (WGSR) erillisessä reaktorissa, jossa höyry ja hiilimonoksidi reagoivat keskenään muodostaen hiilidioksidia ja vetyä. (Crews & Shumake, 2017; Lorenzi et al., 2020; Murzin, 2015.)

Maakaasun puhtaus on tärkeää höyryreformoinnissa, koska nikkelpohjainen reformointikatalyytti on erittäin altis myrkyttymiselle. Tämän vuoksi maakaasu tulee puhdistaa rikkiyhdisteistä ja olefiineista ennen reformeriin syöttöä. Rikkiyhdisteiden kuten

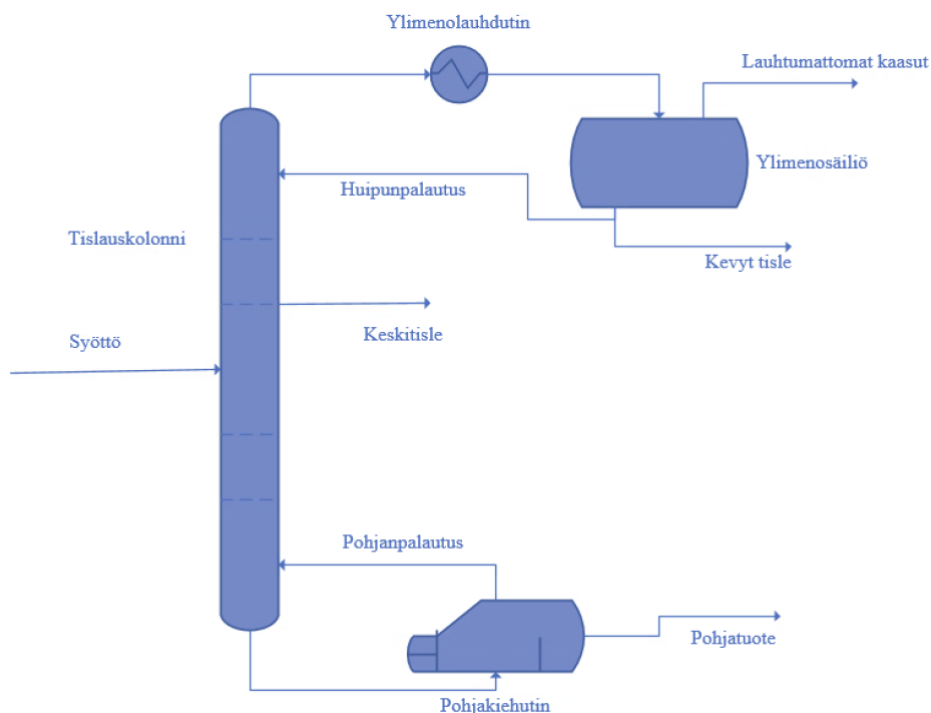
rikkivedyn poisto vaatii erillisen reaktorin, mutta olefiinit voidaan hajottaa syöttämällä maakaasuvirtaan kiertovetyä. (Crews & Shumake, 2017; Murzin, 2015.)

## 4 Hiilivetyjen erotus

Erotus on yksi tärkeimmistä öljynjalostuksessa ja monissa muissa teollisissa prosesseissa käytettävistä yksikköprosesseista, joissa halutaan erottaa kaksi tai useampi komponentti tai aine toisistaan. Erotusprosessit ovat aineensiirtoreaktioita, koska niissä ei tapahdu lainkaan kemiallisia reaktioita. Erotuksen tarkoituksena on saavuttaa mahdollisimman korkea puhtaus mahdollisimman lyhyessä ajassa ja pienellä energiankulutuksella. Useasti prosessissa saatetaan käyttää useita eri erotusmenetelmiä erilaisten komponenttien erottamiseksi, koska kaikki erotusmenetelmät eivät sovi kaikenlaisiin sovelluksiin. Seuraavissa kappaleissa esitellään yleisimmät öljynjalostusteollisuudessa käytettävät hiilivetyjen erotusmenetelmät, jotka ovat tislaukset, strippaus eli desorptio ja absorptio. (Murzin, 2015.)

### 4.1 Tislaukset

Tislaukset ovat maailman yleisin erotusmenetelmä, joka kuluttaa erittäin paljon energiaa. Kulutus voi olla jopa puolet koko laitoksen energiankulutuksesta, koska tislaukset vaativat paljon energiaa useiden prosessivirtojen lämmitykseen ja jäädytykseen. Tislaukset perustuvat kaasumaisten tai nestemäisten komponenttien erottamiseen näiden kiehumispisteiden mukaan kahteen (binääritislaukset) tai useampaan eri fraktioon. Perinteisen tislauksen lisäksi atseotrooppisten seosten, esimerkiksi sykloheksaanin ja bentseenin, erottamiseen tehostamiseen voidaan käyttää liuottimia. Prosessi vaatii kuitenkin ylimääräistä prosessilaitteistoa liuottimen erotusta ja talteenottoa varten, mikä tekee siitä perinteistä prosessia kalliimman ja hieman monimutkaisemman. Tislaukset voidaan tehdä panos- tai jatkuvatoimisesti, mutta tässä osiossa keskitytään jatkuvatoimiseen tislaukseen. (Biasi et al., 2021; Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015.) Kuvassa 8 on esitetty perinteinen öljynjalostuksessa käytetty jatkuvatoiminen tislaukkelaitteisto.



Kuva 8. Jatkuvatoiminen tislauslaitteisto pohjakolonnilla. (Hsu & Robinson, 2017 mukailleen.)

Prosessi voidaan jakaa erotuskolonnin paineen mukaan atmosfääriseen ja vakuuissa tapahtuvaan tislaukseen. Atmosfäärinen tislauksee tapahtuu normaalissa ilmanpaineessa, ja sitä käytetään yleensä kevyempien komponenttien, kuten kevyiden bensiinijakeiden tai kaasujen erotukseen, koska näiden lämmittäminen höyryksi ei vaadi niin paljoa energiaa. Normaalipaineessa tapahtuvaa tislauksee ei kuitenkaan käytetä moneen muuhun sovellukseen sen korkean energiankulutuksen takia. Tislauksee normaalipaineessa vaatii myös enemmän välipohjia tarvittavan puhtauden saavuttamiseksi tyhjötislaukseen verrattuna. (Hsu & Robinson, 2017; Osuolale & Zhang, 2017.)

Vakuumi-, alipaine- tai tyhjötislauksessa erotus tapahtuu alipaineessa, joka saadaan luotua systeemiin alipainepumpuilla tai höyryejektoreilla. Paine voidaan laskea muutamaa kymmeneen millibaariin, riippuen alipainejärjestelmän tehosta. Alipaineen avulla komponenttien kiehumispistettä saadaan laskettua normaalipaineen kiehumispistettä alemmas, mikä vähentää tislauksen lämpötilaa ja parantaa näin jakeiden erottumista. Tämä estää myös raskaiden komponenttien krakkautumista, jota voi tapahtua hyvin korkeissa lämpötiloissa. Tarvittavien välipohjien määrä myös vähenee tyhjötislauksessa

normaalipaineessa tapahtuvaan tislaukseen verrattuna. Jatkuvan alipaineen ylläpitäminen kuitenkin kuluttaa paljon energiaa, mikä tekee tyhjötislauksen operoinnista hieman atmosfääristä tislausta kalliimpaa. (Hsu & Robinson, 2017.)

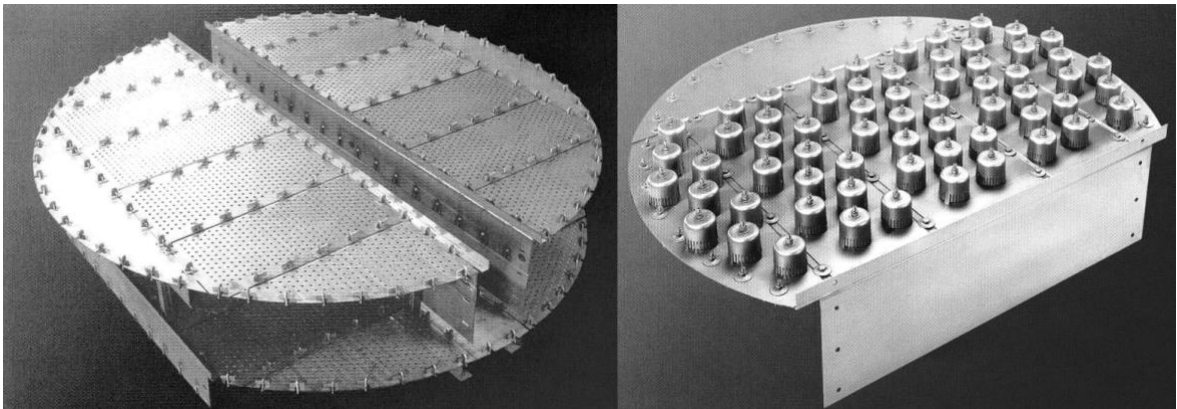
Tislauslaitteiston merkittävin laite on tislauskolonni, joka on pitkä putkimainen laite, jossa komponenttien pääasiallinen erottuminen tapahtuu. Neste syötetään kolonniin yleensä keskivaiheille tai hieman sen alapuolelle. Binääritislauksessa tuotevirtoja on vain kaksi eli kolonnin ylä- ja alaosasta, mutta monikomponenttislauksessa keskitysleitä voidaan ottaa useista kolonnin eri kohdista tislattavan seoksen mukaan. Esimerkiksi raakaöljyn tislauksessa tuotevirtoja voi olla pohjan ja huipun lisäksi jopa neljä. Tislauslaitteisto suunnitellaan aina tarkasti tislattavien komponenttien mukaan. (Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015.)

Tislauskolonneja on olemassa kahta eri mallia: pohja- ja täytekappalekolonneja. Pohjien ja täytekappaleiden tarkoituksena on tehostaa aineiden erottumista kasvattamalla kaasu- ja nestefaasien välistä kosketusaikaa. Täytekappalekolonnit on pakattu täyteen kiinteitä petejä tai erilaisia irrallaan olevia kappaleita, esimerkiksi Raschig- ja Pall-renkaita tai Intalox-satuloita, jotka voivat olla muovisia, metallisia tai keraamisia. On tärkeää, että nämä kappaleet eivät aiheuta liian suurta painehäviötä kolonniin ja ne on pakattu tasaisesti, jotta nestevirtaus pysyy tasaisena kaikkialla kolonnissa. Tehokkaasti pakatut täytekappaleet voivat vastata teholtaan useita välipohjia. (Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015.) Kuvassa 9 on esitetty muutamia tislauskolonneissa käytettäviä täytekappaleita.



Kuva 9. Täytekappalekolonneissa käytettäviä metallisia Pall-renkaita ja keraamisia Intalox-satuloita. (Xintao Technology, 2019.)

Pohjakolonneissa käytetään irtonaisten kappaleiden sijaan pohjia, joissa on erilaisia reikiä. Pohjatyyppejä on olemassa kolme erilaista: seula- eli reikäpohjat, venttiili- ja kellopohjat. Reikäpohjissa on vain tavallisia suojaamattomia aukkoja, kun taas venttiilipohjissa reiän kohdalla on venttiili, joka nousee höyryn paineesta ja sulkeutuu se laskiessa. Venttiilipohjista on myös olemassa välimalleja, joissa venttiili on kiinnitetty paikalleen hieman auki. Kellopohja toimii hieman samalla periaatteella kuin venttiilipohja, mutta siinä höyry joutuu vielä kulkemaan alaspäin kellon sisäreunan ja pohjan reiän seinämän välistä ennen kuin se pääsee nousemaan ylöspäin. (Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015.) Kuvassa 10 on esitetty tislauskolonnissa käytettävät seula- ja kellopohja.



Kuva 10. Tislauskolonniin seula- ja kellopohja. (MTL, 2024.)

Venttiili- ja kellopohjat ovat huomattavasti kalliimpia ja alttiimpia tukkeutumille kuin seulapohjat, mikäli nesteen seassa on kiintoainepartikkeleita. Reikäpohjat ja kiinteät venttiilipohjat sen sijaan ovat alttiita nesteen vuotamiselle, jota kutsutaan myös nimellä ”weeping”. Vuotamista voi ilmetä, jos kolonnin höyrynpaine laskee liian alhaiseksi ja nestettä pääsee valumaan alemmalle pohjalle reikien läpi. Kiinteään asentoon lukitut venttiilipohjat ovat hieman kestävämpiä nesteen vuotamiselle kuin tavalliset seulapohjat. (Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015.)

Toinen vakava tislauksen prosessihäiriö on kolonnin tulviminen, joka johtuu liian suuresta höyryn virtauksesta. Tällöin nestettä sitoutuu kaasufaasiin liian paljon. Kun nestettä kulkeutuu liikaa höyryn mukana ylemmille tasoille, sitä vapautuu kaasufaasista liian paljon aiheuttaen palautuskuilun tukkeutumisen. Tämän seurauksena nestettä ei enää pääse virtaamaan alaspäin, mikä aiheuttaa tulvimista. Lopulta höyry ei enää pääse kulkeutumaan

reikien tai venttiilien läpi ylemmälle pohjalle, mikä kasvattaa välin painetta, kunnes paineen kerääntyttyä se purkautuu voimakkaasti seuraavalle välipohjalle. Tämä tekee prosessin ohjauksesta haastavaa ja jopa mahdotonta. (Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015.)

Muita pienempiä operointihaasteita ovat kolonnin tulvimista edeltävät jo aiemmin mainittu nesteen kulkeutuminen ja vaahtoaminen eli nesteen laajentuminen. Vaahtoaminen johtuu kaasun sekoittumisesta nesteeseen, mikä pienessä määrin edistää kaasu- ja nestefaasien välistä kontaktia. Liika vaahtoaminen voi kuitenkin johtaa nesteen kulkeutumiseen, joka voi johtaa kolonnin tulvimiseen. (Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015.)

Teollisen tisluslaitteiston muita merkittäviä laitteita ovat kiehutin ja lauhdutin, kuten kuvassa 8 on esitetty. Ilman näitä laitteita tislusprosessi ei toimi. Pohjakiehutin sijaitsee yleensä kolonnista erillään omana laitteenaan. Kiehutin on lämmönvaihdin, jossa höyryn tai muun lämmönsiirtonesteen avulla kolonnin pohjalle valunut neste kuumennetaan höyryksi. Höyry lähtee nousemaan kolonnia ylöspäin ja lauhtuu lopulta jollekin välipohjalle siirtäen samalla lämpöenergiaa muuhun nesteeseen. Osa pohjakiehuttimelle valuvasta nesteestä otetaan talteen tislauksen pohjatuotteena. Huipun tai ylitteen lauhdutin on puolestaan yleensä lähellä kolonnin yläosan ulostuloaukkoa. Lauhdutin on kiehuttimen tavoin lämmönvaihdin, joka jäähdyttää pääosan kolonnista tulevasta ylitteestä. Lauhduttimen jälkeen on yleensä säiliö, jossa ylitteestä voidaan erottaa lauhtumattomat kaasut omaan keräilylinjaan ja palauttaa osa jäähtyneestä nesteestä takaisin tisluskolonnin yläpäähän huipunpalautuksena. (Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015; Smith, 2012.)

Huipunpalautuksen tarkoituksena on jäähdyttää kolonnin yläosaa, mikä tehostaa nesteen erottumista höyrystä ja siirtää seoksen lähemmäs höyry-neste-tasapainoa (VLE). Tämä parantaa ulostulevan tisleen puhtautta. Se on yksi tärkeimmistä kolonnin lämpötilaa säätelevistä parametreista pohjakiehuttimen lämpötilan säädön lisäksi. Huipunpalautuksen avulla voidaan määrittää palautussuhde (reflux ratio), joka on palautettavan nesteen ja kolonnista poistettavan tisleen tai kolonnin huipulta poistuvan höyryvirran suhde. Mitä suurempi palautussuhde on, sitä vähemmän teoreettisia välipohjia tarvitaan halutun puhtauden saavuttamiseksi. (Hsu & Robinson, 2017; Murzin, 2015; Smith, 2012.)

Kolonnin sisäinen komponenttien erottuminen voidaan jakaa kahteen operointialueeseen, väkevöinti- ja haihdutusosaan. Alueiden sijoittuminen määrittyy tislattavan seoksen syöttöpohjan mukaan. Väkevöintiosa sijaitsee syöttöpohjan yläpuolella, jossa syöttö ja

tislepuoli ovat. Haihdutusosa puolestaan sijaitsee syöttöpohjan alapuolella, jossa syöttö ja pohjatuotteet kohtaavat. Alueiden nimet tulevat niissä tapahtuvista ilmiöistä. Väkevöintiosassa tislettä puhdistetaan epäpuhtauksista eli väkevöidään, kun taas haihdutusosassa pohjatuotteesta haihdutetaan tislekomponentteja irti, jotta ne siirtyvät kolonnissa ylöspäin. (Murzin, 2015.)

## 4.2 Strippaus

Strippaus on erotusprosessi, jossa nesteestä erotetaan siihen absorboituneita haihtuvia epäpuhtauksia, kuten kaasuja (esimerkiksi rikkivetyä ja ammoniakkia) tai muita orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä, höyryn tai ilman avulla. Strippausta voidaan kutsua absorptioon käänteisreaktioksi eli desorptioksi. Ilma- ja höyrystrippauksen toimintaperiaatteet ovat lähes identtiset, mutta niiden käyttökohteet eroavat toisistaan. Ilmastrippausta voidaan käyttää jätevesien puhdistamiseen erilaisista herkästi haihtuvista orgaanisista yhdisteistä (VOC), kun taas höyrystrippausta voidaan käyttää jätevesien puhdistamisen lisäksi öljynjalostuksessa kaasujen erottamiseen. Tässä osassa keskitytään höyrystrippaukseen. (Toth & Mizsey, 2015.)

Prosessissa puhdistettava neste syötetään strippauskolonnin yläosaan ja höyry alaosaan, mistä neste lähtee painovoimaisesti valumaan kohti pohjaa ja höyry nousemaan kohti kolonnin yläosaa. Strippausta voidaan käyttää tislauksen esikäsitteilyä, jolloin tislausta voidaan tehostaa. (Murzin, 2015.)

Prosessissa faasien kohdatessa nesteen sisältämät kaasut ja kevyet komponentit desorboituvat nesteestä, koska kuuma höyry tekee kaasuista helpommin erotettavia. Tämän jälkeen ne absorboituvat höyryyn. Puhdistettu neste valuu kolonnin pohjalle, josta se siirtyy seuraavaan prosessivaiheeseen. Höyryyn imeytyneet kaasut johdetaan ulos kolonnin huipulta lauhduttimen kautta erotussäiliöön, jossa höyry lauhtuu nesteeksi, ja siihen imeytyneet kaasut vapautuvat. Vapautuneet kaasut voidaan kerätä jatkokäsittelyä varten tai ne voidaan käyttää energiantuotantoon polttamalla kattilassa riippuen kaasujen koostumuksesta. Raakaöljyn tai paljon kevyitä jakeita sisältävän nesteen strippauksessa höyryn mukaan saattaa tarttua helposti lauhtuvia hiilivety-yhdisteitä, jotka saadaan erotussäiliössä talteen omaksi faasikseen. Muodostunut nestefaasi voidaan palauttaa takaisin kolonniin samalla tavalla huipunpalautuksena kuin tislauksessa tai ottaa talteen omana

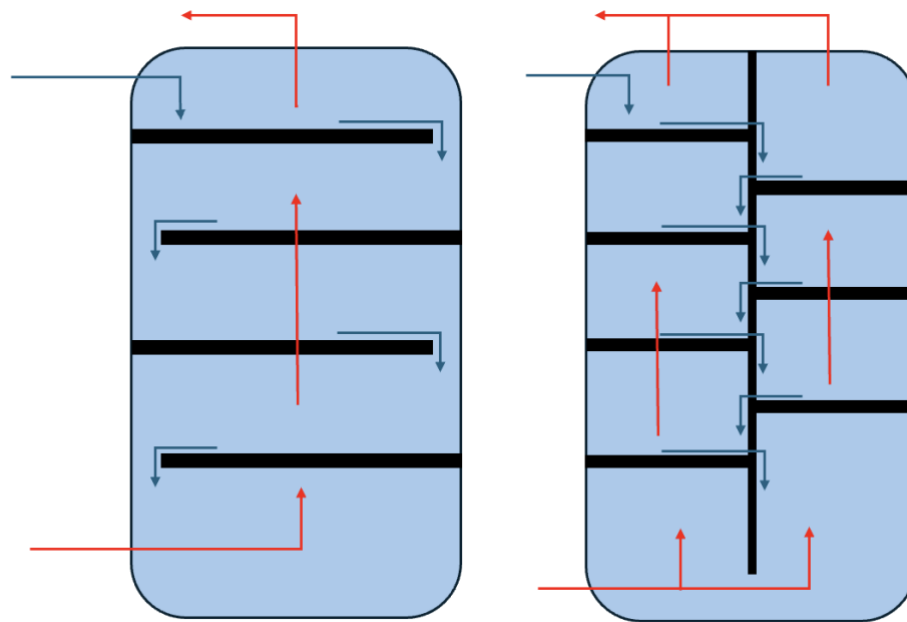
tuotevirtanaan. Tässä tapauksessa huipunpalautuksella ei ole niin merkittävää vaikutusta erotusprosessiin, kuten tislauksessa. (Murzin, 2015; Toth & Mizsey, 2015.)

Höyrystrippauksessa höyrynpaineella on suuri merkitys stripperin tehokkuuteen, koska sen avulla vaikutetaan kolonnin osapaineeseen. Korkealla kaasun osapaineella alennetaan nestefaasin osapainetta, kun höyry sekoittuu nesteeseen. Faasien sekoittuessa höyry alentaa hiilivetyjen osapainetta, mikä laskee niiden kiehumispisteitä helpottaen keveiden hiilivetyjen ja kaasujen haihtumista. (Plellis-Tsaltakis & Lygeros, 2011.)

Öljynjalostuksessa strippausvaihe on yleensä ennen tislausta etenkin raakaöljyn tislauksessa, koska sen avulla huomattava määrä lauhtumattomia kaasuja, kuten propaania ja butaania, saadaan talteen ennen varsinaista tislausta. Näitä kaasuja voidaan käyttää energiantuotantoon tai ottaa talteen esimerkiksi nestekaasuksi. Tällä tavoin tislausprosessia saadaan tehostettua toimimaan selektiivisemmin, mikä lisää lopputuotteiden puhtautta ja parantaa tislauksen energiatehokkuutta. (Hsu & Robinson, 2017.)

Strippauslaitteisto on hyvin samanlainen kuin tislauslaitteisto, koska ne sisältävät useita samoja prosessilaitteita. Näitä ovat erotuskolonne, lauhdutin, pohjalämmitin ja ylitteen säiliö. Pohjalämmitin ei ole kuitenkaan välttämätön stripperin toiminnan kannalta, koska lauhdetta ei aina uusiokäytetä, vaan se ohjataan hapanvedenkäsittelyyn puhdistusta varten. Lauhdetta voidaan kuitenkin uusiokäyttää, mikäli höyryä ei ole saatavilla jatkuvalla syötöllä esimerkiksi höyryverkosta. (Murzin, 2015.)

Strippauskolonnit ovat pohja- tai täytekappalekolonneja samalla tavalla kuin tislauksessa riippuen sovelluksesta. Pohjakolonneissa voidaan käyttää samoja välipohjia kuin tislauksessa. Tämän vuoksi pohjakolonneissa saatetaan käyttää myös täytekappaleita tehostamaan kaasujen desorptiota. Höyrystrippausta voidaan teoreettisesti tehostaa rakentamalla kolonnin sisälle rinnakkainen strippaus. (Murzin, 2015; Paiva, Biasi & Ceriani, 2024.) Alla olevassa kuvassa 11 on esitetty perinteinen ja parastrippauskolonne.

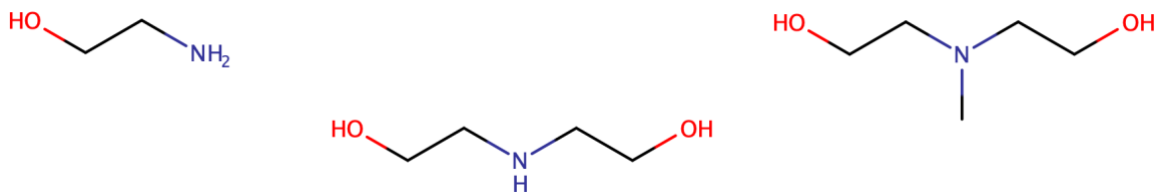


Kuva 11. Perinteinen strippauskolonni ja kahteen lohkoon jaettu parastrippauskolonni, missä höyryvirta on esitetty punaisella ja nestevirta sinisellä. (Paiva, Biasi & Ceriani, 2024 mukailleen.)

Stripperin höyryvirta voidaan siis jakaa kahteen tai jopa useampaankin osaan, mutta nestevirta kolonniin pysyy kuitenkin samana, jolloin puhutaan parastrippauksesta. Samalla tavalla nestevirta voidaan jakaa kahteen ja höyryvirta pysyy samana, jolloin kyseessä on metastrippaus. Tällä tavalla strippausprosessin energiankulutusta saadaan vähennettyä merkittävästi kasvattamatta kolonnin kokoa. Pohjien lukumäärä voidaan lähes kaksinkertaistaa samankokoiseen kolonniin. Parastrippaus ei kuitenkaan sovi suurille neste- ja höyrymäärille höyryn jakaantumisen vuoksi, koska liian heikolla höyrymäärällä sen voima ei riitä liikkumaan nestekerroksen läpi. Tällöin strippausprosessi ei toimi laisinkaan. Näiden haasteiden takia sitä ei voida soveltaa suurille jalostamoille, joissa kolonnien läpi kulkevat nestemäärät ovat erittäin suuria. Samaa periaatetta voidaan teoreettisesti soveltaa myös tislaukseen, mutta käytännön teollisen tason sovelluksia ei tiettävästi ole. (Biasi et al., 2021; Paiva, Biasi & Ceriani, 2024.)

### 4.3 Hapankaasujen käsittely

Höyrystrippauksessa erotetut kaasut ovat usein sekoitus monia erilaisia kaasuja, joista osasta halutaan päästä eroon, kuten rikkivety ja hiilidioksidi, jotka ovat hapankaasuja. Hapankaasujen poisto kaasuvirroista on tärkeää, koska nämä aiheuttavat korroosiota putkistoihin ja prosessilaitteisiin. Tällöin kaasu voidaan puhdistaa pesurilla, jossa hyödynnetään absorptiota. Absorptiossa erotettavat kaasut imeytetään kaasufaasista nestemäiseen liuottimeen, joka on stabiili korkeissakin lämpötiloissa ja omaa hyvän absorptiokyvyn. Öljynjalostuksessa yleisesti käytössä oleva absorbentti on amiinin vesiliuos, koska se on emäksinen aine, mikä muodostaa hapankaasujen kanssa stabiileja vesiliukoisia suoloja. Amiinipesurien käyttö on hyvin yleistä myös maakaasun tuotannossa. (Faramawy, Zaki & Sakr, 2016; Pan et al., 2023.) Kuvassa 12 on esitetty muutamia amiinipesureissa käytettäviä amiiniyhdisteitä.

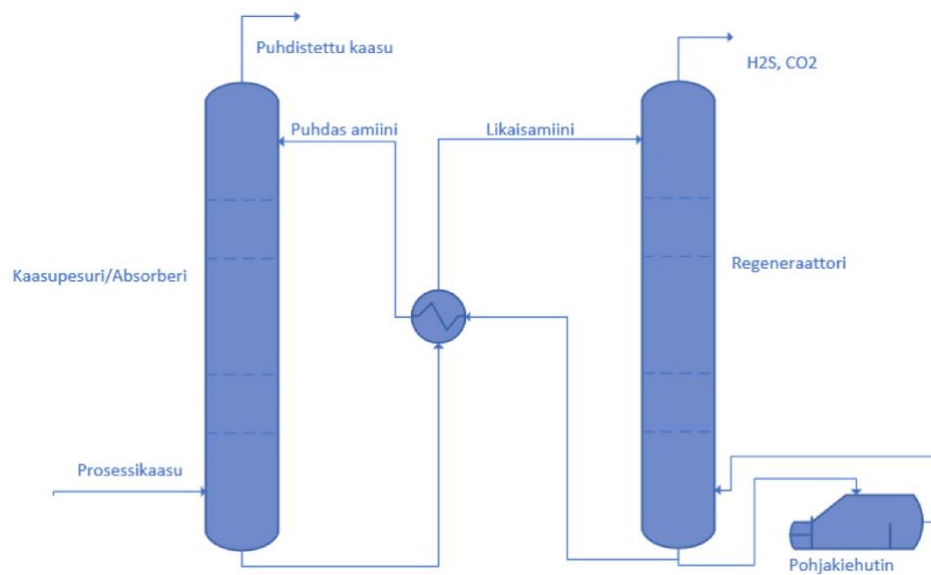


Kuva 12. Aminoetanoli, dietanoliamiini ja metyyli-dietanoliamiini ovat yleisiä hapankaasupesureissa käytettäviä amiineja.

Amiineja on olemassa primäärisiä, sekundäärisiä ja tertiäärisiä, joilla kaikilla on omat selektiivisyytensä ja reaktiivisuutensa. Yleisimpiä amiinipesureissa käytettyjä amiineja ovat 2-aminoetanoli (MEA), dietanoliamiini (DEA), trietanoliamiini (TEA) ja metyyli-dietanoliamiini (MDEA). Amiinien reaktiivisuus on suurinta primäärisillä ja pienempää tertiäärisillä. (Faramawy, Zaki & Sakr, 2016; Robinson, 2017.)

Pesurit rakentuvat strippereiden tavoin lähes samoista prosessilaitteista, joista merkittävin on kolonni. Kolonnit voivat samalla tavalla olla täytekappale- tai pohjakolonneja erotettavien kaasujen mukaan. Pesurikolonni tarvitsee absorptioluottimen puhdistus- ja talteenottojärjestelmän, jotta liuotinta voidaan uusiokäyttää mahdollisimman pitkään, mikä

vähentää pesureiden operointikustannuksia. Kaasupesureissa ei stripperiin ja tislaukseen verrattuna tarvitse käyttää ylitteen jäähdytintä, koska lauhtumattomat kaasut eivät enää lauhdu kuin erittäin kylmässä lämpötilassa. Mikäli kaasut olisivat lauhtuvia, niin tällöin ylitteen lauhdutinta voitaisiin käyttää. (Murzin, 2015; Robinson, 2017.) Kuvassa 13 on esitetty havainnollistava pesurilaitteisto, jossa käytetään amiinia liuottimena.



Kuva 13. Absorptiolaitteisto, johon kuuluu amiinin regeneraattori. (Cifre et al., 2009 mukailen.)

Erotusprosessi toimii samalla tavalla kuin strippauksessa, mutta tässä tapauksessa kaasu on puhdistettava prosessivirta, joka syötetään kolonnin alapäähän ja absorbenttina toimiva liuotin syötetään vastavirtaan kolonnin yläpäästä. Kolonniin syötettävää amiinia kutsutaan puhtaaksi amiiniksi ja ulostulevaa amiinia, johon on absorboitunut hapankaasuja, kutsutaan likaiseksi amiiniksi. Likainen amiini tulee puhdistaa stripperissä tai regeneraattorissa siihen imeytyneistä kaasuista. Regeneraattorissa kolonniin ei syötetä mitään likaisen amiinin lisäksi, vaan amiinia kuumennetaan pohjakiehuttimella höyryn tai muun lämmönsiirtonesteen avulla, jolloin imeytyneet kaasut vapautuvat amiiniliuoksesta. Regeneraattorista saadaan puhdasta amiinia, jota voidaan käyttää uudelleen. Vapautuneet kaasut voidaan polttaa kattilassa sekundäärikaasuina huonon lämpöarvonsa vuoksi tai

rikkivety voidaan ohjata rikin talteenottoon, jossa se voidaan muuttaa Clausin prosessilla kiinteäksi rikiksi. (Murzin, 2015; Robinson, 2017.)

Vetykäsittelyssä syntyy rikkivedyn ja hiilidioksidin lisäksi myös kohtalaisia määriä ammoniakkaa, joka ei reagoi amiinin kanssa samalla tavalla kuin muut hapankaasut. Vastaavasti ammoniakki on erittäin vesiliukoinen, mikä auttaa sen absorboimisessa kaasuvirrasta. Suuri osa ammoniakista voidaan käyttämällä tavallista tai hieman emäksistä vettä, jota voidaan syöttää kaasuvirran sekaan. Näin estetään enimmänsä ammoniakin pääsy amiinipesurille asti. Amiiniliuoksen tulee sisältää tarpeeksi vettä, mutta tarpeeksi amiinia, jotta hapankaasujen ja ammoniakijäämien talteenotto kaasufaasista onnistuu mahdollisimman hyvin. Regeneroinnissa tulee huomioida optimaaliset olosuhteet ammoniakin haihtumiselle liuottimesta. Ammoniakki saattaa muuten kerätä mukaansa rikkivetyä, joka jää haihtumatta amiiniliuoksesta. Tämä heikentää puhtaan amiinin absorptiokykyä heikentäen kaasupesurin toimintaa. (Pan et al., 2023; Polacek & Bullin, 1993.)

Pesureita voidaan käyttää kaasujen poistamisen lisäksi myös kiintoaineiden erottamiseen esimerkiksi jätteenpolttolaitoksilla (Peukert & Wadenpohl, 2001). Toinen yleinen sovellus hapankaasujen puhdistamisen lisäksi on savukaasujen puhdistus, jolla pystytään vähentämään haitallisten yhdisteiden kuten rikkidioksidin tai typen oksidien vapautumista ilmakehään savukaasujen mukana. Savukaasujen puhdistaminen vaatii juuri kyseiselle poistettavalle kaasulle sopivan liuottimen. Esimerkiksi rikkidioksidin poistamiseen voidaan käyttää kalsiumkarbonaattia ( $\text{CaCO}_3$ ) tai natriumhydroksidia ( $\text{NaOH}$ ). (Kim et al., 2021; Liu, Wall & Stanger, 2016; Zhao et al., 2021.)

## 5 Taselaskenta

Taseet ovat yksi parhaimmista tavoista matemaattisesti mallintaa ja optimoida teollista prosessia. Taseiden perusolettamuksena on, että kaikki mikä menee sisään, tulee myös ulos, mikä pohjautuu massan säilymislakiin. Säilymisen lain mukaan ainetta ei synny eikä häviä vaan sen muoto voi muuttua. Muuntamalla taseen arvoja, voidaan muuttaa ja optimoida tuotteen laatua tai saantoa. Taseita voidaan laskea manuaalisesti tai simulointiohjelmien avulla esimerkiksi ASPEN simulointiohjelmistolla. Taselaskenta voidaan tehdä yksittäiselle prosessilaitteelle tai kokonaiselle prosessille, jolloin optimointia voidaan tehdä laitekohtaisest ja seurata sen vaikutusta muuhun prosessiin. (Heikkilä & Malmén, 2019; Nandagopal, 2023.)

Taseet voidaan jakaa aine-, energia- ja massataseeseen. Ainetaseen avulla nähdään eri komponenttien osuudet prosessivirroissa. Ainetaseen selvittäminen vaatii yleensä useita näytteenottoaikoja, jotka ovat relevanteissa paikoissa, jotta kaikki prosessivirtojen osuudet voidaan selvittää. Energiatase kuvaa prosessin tai prosessilaitteen energiavirtoja. Energiataseeseen vaikuttavat monet parametrit kuten lämmönsiirtokertoimet, aineiden lämpötilat, virtausmäärät ja reaktion ekso- tai endotermisyys. Kaikki nämä muuttujat tekevät energiataseen tarkasta mittaamisesta haastavampaa kuin aine- ja massataseen laskennasta, koska näiden mittaaminen vaatii useita virtaus- ja lämpötilamittauksia. (Heikkilä & Malmén, 2019.) Massatasetta ja sen laskentaa käsitellään tarkemmin kappaleessa 5.1.

### 5.1 Massataseet

Massatase koostuu kaikesta prosessiin syötettävistä ja ulos tulevista virroista. Näihin virtoihin lukeutuvat raaka-aineet, pää- ja sivutuotteet, jätevirrat (päästöt, jätevesi ja kiinteät jätteet), apuaineet (katalyytit) ja hyödykkeet (esim. höyry, vesi ja typpi). (Heikkilä & Malmén, 2019.) Tasapainotilassa olevan systeemin massatase voidaan yksinkertaisimmillaan selittää alla olevan yhtälön (4) avulla.

$$S = U \tag{4}$$

missä  $S$  sisään menevä virta (kg/h)

$U$  ulos tuleva virta (kg/h)

Tasapainotilassa olevassa ei-reaktiivisessa systeemissä ei tapahdu kertymistä, mutta useissa systeemeissä pientä kertymistä voi tapahtua, esimerkiksi koksautuminen vetykäsittelyreaktiossa, jolloin systeemiin kertyy hitaasti enemmän tavaraa kuin sieltä lähtee ulos. Toinen mahdollinen kertyminen voi hetkellisesti ilmetä, jos sisäänmeno- tai ulostulovirran nopeus tilapäisesti muuttuu, jolloin toinen virta ei ole vielä samansuuruinen. Tällöin kertymä saattaa olla eri suuruinen kuin nolla.

Yhtälöä (4) voidaan soveltaa tämän työn mukaan esimerkiksi tislaukolonneihin ja muihin erotus- tai sekoituslaitteisiin, joissa ei tapahdu kemiallisia reaktioita. Tasapainotilan yhtälö ei kuitenkaan sovellu systeemeille, joissa tapahtuu fysikaalisia tai kemiallisia reaktioita, esimerkiksi vetykäsittelyreaktoreille, joten yhtälön (4) avulla ei voida käsitellä tällaisia systeemejä. (Nandagopal, 2023.) Reaktiivisille epätasapainosysteemeille voidaan käyttää yhtälön (5) mukaista kaavaa.

$$S + G - U - C = A \quad (5)$$

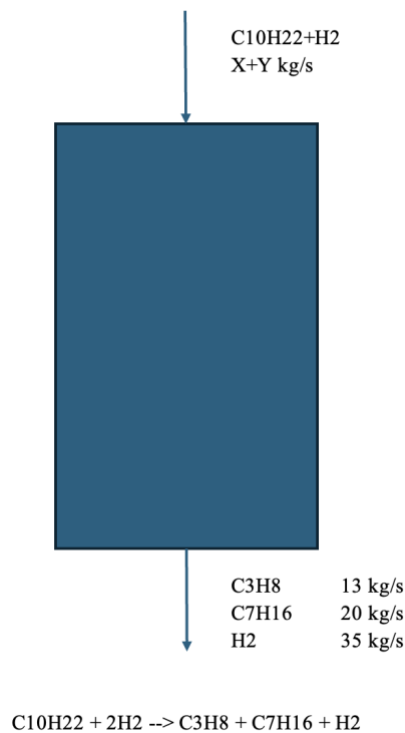
missä	$G$	systeemissä syntyvän aineen määrä (kg/h)
	$C$	systeemissä kuluvan aineen määrä (kg/h)
	$A$	systeemiin kertyvän aineen määrä (kg/h)

Reaktiivisissa systeemeissä negatiivinen kertymä tarkoittaa vähenemistä, jolloin systeemiin tulee vähemmän tavaraa kuin sieltä lähtee ulos. Tällöin systeemi on tyhjenemistilassa, joka ei normaalissa prosessitilanteessa ole toivottavaa. Yksi mahdollinen tyhjenemistä aiheuttava tekijä voi olla vuoto, jolloin ainetta päätyy pois systeemistä.

Monien reaktiivisten systeemien voidaan olettaa olevan teoreettisesti tasapainosysteemejä, jolloin niihin voidaan soveltaa tasapainosysteemin kaavaa. Näin voidaan tehdä prosessin yksinkertaistamiseksi ja laskennan helpottamiseksi, jolloin esimerkiksi reaktiokinetiikkaa ei tarvitse huomioida, vaan reaktioiden oletetaan tapahtuvan välittömästi. Oletuksia voidaan tehdä myös muista syistä. Esimerkiksi, jos jotain reaktiossa reagoivaa ainetta on ylimäärä, sen kulumista ei tarvitse huomioida tasapainoyhtälössä. Tällöin laitteen virrat ovat yhtä suuret, jolloin kertymistä ei tapahdu.

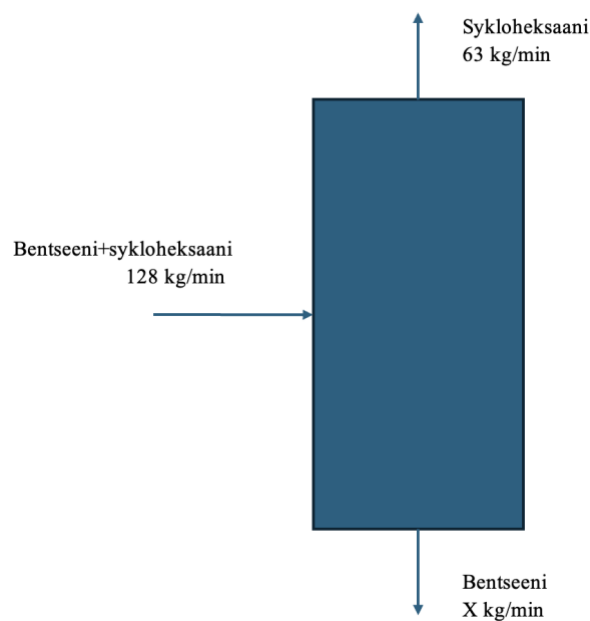
Kolmas massataselaskentaan liittyvä systeemi on epätasapainotilassa oleva ei-reaktiivinen systeemi, jossa sisään ja ulostulovirtojen erotus ei ole nolla. Tällaisessa tapauksessa kyse voi olla esimerkiksi panostojen reaktorin täyttämistä tai tyhjentämisestä. Systeemissä ei siis tapahdu näissä vaiheissa mitään reaktioita, minkä takia sen yhtälö poikkeaa aiemmin käsitellyistä. Tällaista systeemiä ei kuitenkaan tässä työssä tarkemmin käsitellä, koska kaikki prosessilaitteet käsitellään jatkuvassa käytössä olevina systeemeinä. (Nandagopal, 2023.)

Massa- ja ainetaseen laskennassa tärkeä apuväline on havainnollistava kuva, jonka avulla voidaan helpottaa eri virtojen laskentaa. Tämän jälkeen systeemille muodostetaan taseyhtälöt, joista ratkaistaan tuntemattomat komponentit tai virrat. Useampia virtoja, esimerkiksi kierrätys- ja ohitusvirtoja, sisältäville systeemeille voidaan soveltaa eräänlaista laatikointimenetelmää. Laatikoinnissa kierrätys- ja ohitusvirrat voidaan laskea niiden liittymäkohtien avulla, joissa laitteeseen menevään tai sieltä tulevaan virtaan lasketaan mukaan nämä virrat. (Nandagopal, 2023.) Alla olevassa kuvassa 14 on esitetty havainnollistava vetykäsittelyreaktorin massataselasku.



Kuva 14. Vetykäsittelyreaktorin massataselasku, jossa reaktoriin tulevan virran suuruus halutaan ratkaista.

Reaktoriin menevän hiilivedyn moolivirta saadaan laskemalla syntyvien hiilivetyjen moolivirrat yhteen. Vedyn määrän laskemiseen tulee muodostaa reaktioyhtälö, jonka stoikiometristen kertoimien avulla vedyn määrä syötössä voidaan ratkaista. Reaktiossa kuluu reaktioyhtälön mukaisesti kaksi moolia vetyä, jolloin reaktoriin syötettävän määrän tulee olla kaksinkertainen ulostulevaan virtaan verrattuna. Yksinkertaistettu binääritislauskolonnin massataselasku on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Yksinkertaistettu binääritislauskolonnin massataselasku, jossa pohjatuotteen määrä halutaan ratkaista.

Tislauskolonnin massatase saadaan tässä tapauksessa laskettua ratkaisemalla tuntematon virta yhtälön (4) avulla. Tislauksen tehokkuutta voidaan määrittää massataseen avulla, kun tiedetään komponenttien osuudet eri virroissa. Korkea pitoisuus tisleessä ja matala pitoisuus alitteessa kertoo tehokkaasta tislausprosessista. Monimutkaisemmissa sovelluksissa mooli- ja massavirtoja voidaan joutua laskemaan tiheyden avulla, jotta tilavuusvirta, joka on hyvin yleinen virtausmittauksen yksikkö, saadaan muutettua mooli- tai massavirraksi.

## 5.2 Tasetäsmäys

Tasetäsmäys on tärkeä statistinen apuväline taselaskennassa, kun kaikkia virtoja ja komponentteja ei ole tiedossa. Täsmäys perustuu systeemin aine- tai massataseeseen, joka koostuu prosessinohjausjärjestelmän mittaustiedoista ja mahdollisesti laboratoriossa tehdyistä mittauksista saaduista tiedoista. Prosessimittauksissa esiintyy aina hieman virhettä, minkä takia prosessin täydellistä tilaa ei välttämättä voida tietää. Tällöin tasetäsmäystä voidaan hyödyntää näiden mittausvirheiden minimointiin parantamaan tulosten tarkkuutta ja luotettavuutta. Täsmäyksellä saatujen oikeiden arvojen avulla tase saadaan toteutumaan massan säilymislain eli yhtälön (4) mukaan. Mittausvirheellä tarkoitetaan mittaussignaalien mittaaman ja todellisen virtauksen erotusta, mikä voidaan esittää yhtälön (6) mukaan. (Behnami et al., 2019; Narasimhan & Jordache, 2000.)

$$y = x + \varepsilon \quad (6)$$

missä	$y$	mittaussignaalien ilmoittama arvo
	$x$	todellinen virtaus
	$\varepsilon$	mittausvirhe

Virheet voidaan jakaa satunnaisiin ja systemaattisiin virheisiin. Satunnaiset virheet ovat ennustamattomia ja äkillisiä virheitä, joiden suuruutta tai suuntaa ei voida ennustaa. Niitä voi ilmetä monista erilaisista syistä, joista osa ei välttämättä ole lainkaan estettävissä. Näitä voivat olla muun muassa virtapiikit, tiedonsiirron häiriöt mittarilta näyttöpäätteelle tai muut mittaussignaaliin liittyvät häiriöt. Satunnainen virhe saattaa olla jokaisella kerralla erilainen, vaikka mittaus toistetaan identtisissä olosuhteissa. (Behnami et al., 2019; Narasimhan & Jordache, 2000.)

Systemaattinen virhe tarkoittaa jatkuvaa ja toistuvaa virhettä, joka on yhtä suuri ja samansuuntainen mittausarvon vääristymä. Tällaista mittausvirhettä ei saada poistetuksi ennen kuin sen juurisyyhyn puututaan. Systemaattista virhettä voivat aiheuttaa esimerkiksi mittarin impulssiputken osittainen tukkeutuminen liasta, mittarin vääränlainen asennus, virheellinen kalibrointi, mittarin korroosio tai prosessissa oleva vuoto. Näistä korroosio ja impulssiputken tukkeutuminen ovat pitkällä aikavälillä ilmeneviä, kun taas virheellinen kalibrointi, vääränlainen asennus ja vuodot voivat näkyä välittömästi tai myöhemmin

yllättäen ja pysyä samassa virhetasossa. Systemaattisia virheitä ilmenee harvemmin kuin satunnaisia virheitä, mutta niiden suuruus on yleensä paljon suurempi. (Behnami et al., 2019; Narasimhan & Jordache, 2000.)

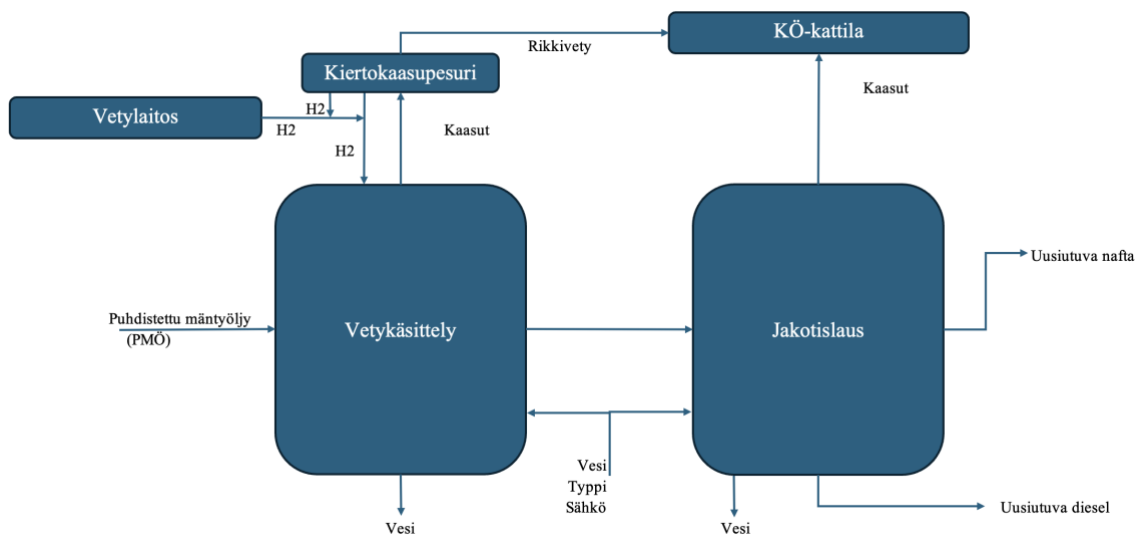
Taseen täsmäyksessä voidaan kuitenkin olettaa, että satunnaisia ja systemaattisia virheitä ei ole tai ne on poistettu kokonaan järjestelmästä. Tällöin täsmäytyksessä voidaan keskittyä mittausten tarkkuuden parantamiseen laskennallisten menetelmien avulla samalla minimoimalla satunnaisvirheiden vaikutusta mittausdataan. (Lim et al., 2012; Narasimhan & Jordache, 2000.)

Tasetäsmäyksessä tulee usein ilmi muuttujia, kuten virtauksia tai komponenttien osuuksia, joita ei ole alun perin prosessista haluttu mitata. Tämä voi johtua kustannussyistä tai kyseisen virtauksen mittausta ei ole koettu tarpeelliseksi. Mittaamattomat muuttujat voidaan jakaa määriteltäviin ja määrittelemättömiin muuttujiin. Määrittelemättömiä muuttujia ei voida määrittää, kun taas määriteltävät muuttujat voidaan määrittää muiden muuttujien avulla, jotka ovat mitattuja. (Romagnoli & Sanchez, 2000.)

Prosessin tase voidaan täsmätä ainoastaan, jos sille on olemassa esimerkiksi yhtälön (4) tapainen taseyhtälö. Taseessa tulee olla myös riittävästi mitattuja muuttujia, joita tulee olla lukumäärällisesti enemmän kuin tuntemattomia muuttujia. Kun taseeseen on saatu tarpeeksi tietoja, tuntemattomat virrat voidaan ratkaista massatasapainon yhtälön avulla manuaalisesti, kuten esimerkiksi kuvassa 15 tai simulointiohjelmiston avulla.

## Kokeellinen osa

Tässä diplomityössä käsitellään biojalostamon kahden laitoksen alueilla olevien kolmen prosessilaitteen toiminta, ja niille lasketaan laitekohtaiset massataseet. Taseita on tarkoitus hyödyntää prosessin optimointiin ja laitteiden tehokkuuksien tarkasteluun. Tietojen arkaluontoisuuden vuoksi laitteita on vain kolme ja massataseet ovat indeksikorjattuja alkuperäisen datan suojaamiseksi. Alla olevassa kuvassa 16 on esitetty koko prosessialueen yleinen prosessikaavio.



Kuva 16. Biojalostamon yleinen lohkokaavio vetykäsittely- ja jakotislausosalle.

Kokeellisessa osassa selvitetään laitekohtaiset massataseet katalyytin alku- ja loppusyklin ajalta. Loppusyklin mittausarvot kerättiin keväältä 2024 ja alkusyklin arvot kerättiin vuoden 2025 vaihteessa huoltopysäytyksen jälkeisen ylösajon jälkeen. Tekstin selkeyden vuoksi loppusyklistä käytetään nimitystä ensimmäinen seurantajakso ja alkusyklistä toinen seurantajakso.

Laskennassa käytetty data kerättiin laboratorionäytteistä, erillisistä ultraäänivirtausmittauksista ja Wedge -ohjelmasta. Wedge toimii historiatietokantana, johon prosessinohjauksen säädöt ja mittaukset tallentuvat. Tasetaulukoissa molempien syklien

ensimmäinen päivä ei sisällä koko vuorokauden dataa, vaan ainoastaan 18 tunnin mittaukset, joten ne on jätetty datan oikeellisuuden vuoksi pois.

Taseita laskettaessa muutamia virtauksia yksinkertaistettiin tai poistettiin niiden tarpeettomuuden takia. Esimerkiksi prosessilaitteen ohitus tai turvasoihtuun menevät virtaukset eivät ole normaalitilassa käytössä tai niihin ei virtaa mitään. Monia kierrätysvirtauksia pystyttiin jättämään huomioimatta, koska tase katkaistiin kierrätyksen jälkeen olevan virtausmittauksen avulla.

Kappaleissa vertaillaan laskettujen taseiden avulla katalyytin vaihdon vaikutuksia prosessilaitteiden virtaamiin kuten kaasujen muodostumiseen ja syöttöön. Muutamien laitteiden kohdalla arvioidaan myös niiden erotus- tai reaktorien tapauksessa konversiotehokkuutta.

Muutamien kaasuvirtojen selvittämistä varten kerättiin erillisiä laboratorionäytteitä, jotta näiden tilavuusvirrat pystyttiin muuntamaan massavirroiksi. Näytepisteitä oli yhteensä neljä kappaletta, yksi kierto- ja hapankaasu sekä kaksi polttokaasua. Näytteitä kerättiin yhteensä 14 kpl 24.1.-6.2.2025 välisenä aikana. Yksi kiertokaasunäyte epäonnistui rikkoutuneen näyteastian takia ja toisesta kiertokaasunäytteestä ei syystä tai toisesta saatu analysoitua rikkivetypitoisuutta. Myöhemmin kuitenkin selvisi, että muistakaan tämän työn ulkopuolisista näytteistä ei saatu analysoitua rikkivetypitoisuutta, joten ongelma liittyi kaasukromatografiaan. Rikkivedyn puuttumisen vaikutus kaasun tiheyteen oli kuitenkin hyvin pieni.

Kaasut analysoitiin kaasukromatografilla biojalostamon omassa käyttölaboratoriossa ja niistä selvitettiin kaasukomponenttien mooliosuudet. Mooliosuuksien avulla laskettiin keskimääräinen moolimassa jokaiselle kaasun komponentille yhtälön (7) avulla.

$$M_{av} = \frac{z}{100 \%} * \frac{M}{1000} \quad (7)$$

missä	$M_{av}$	keskimääräinen moolimassa (kg/mol)
	$z$	mooliosuus (%)
	$M$	yhdisteen moolimassa (g/mol)

Kiertokaasunäytteillä LIMS eli jalostamon laboratoriotulosten arkisto oli laskenut automaattisesti keskimääräisen moolimassan, mutta tämä arvo oli liian epätarkka. Tämän

takia kaikille kaasuille laskettiin manuaalisesti jokaisen komponentin moolimassa laboratoriotuloksista saatujen mooliosuuksien avulla. Ratkaistun moolimassan avulla ratkaistiin kaasuseoksen tiheys hyödyntäen yhtälöä (8) manuaalisesti. Polttokaasuilla LIMS laski tiheyden automaattisesti, mutta näitä arvoja ei voitu käyttää, koska järjestelmän oma laskentakaava jätti osan komponenteista pois ja kaava sisälsi kertoimia, joita ei normaaleissa laskentakaavoissa käytetä.

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (8)$$

missä	$\rho$	tiheys (kg/Nm <sup>3</sup> )
	$p$	paine (Pa)
	$R$	moolinen kaasuvakio (J/(mol K))
	$T$	lämpötila (K)

Yhtälö (8) pohjautuu ideaalikaasun tilanyhtälöön, jonka avulla saadaan moolimassan avulla ratkaistua kaasuseoksen tiheys. Jalostamon tilavuusvirtausmittaukset antavat tuloksensa yksikössä Nm<sup>3</sup>/h, mikä tarkoittaa, että tilavuusvirtaus on normitettu. Jalostamolla ei kuitenkaan ole käytössä yhtenäistä kaasujen tilavuusvirtauksien muuntokaavaa tai normeerausolosuhteita massavirtauksien muunnoksissa, joita esimerkiksi IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tai NIST (National Institute of Standards and Technology) käyttävät.

Vetykäsittelyreaktoreille syötettävän kiertokaasun massavirtausmuunnoksessa käytetään 0°C ja 101 325 Pa arvoihin normeerattuja laskukaavoja. Muunnoskaavat käyttävät kuitenkin erillisiä kompensointiparametrejä, joita ei muille kaasuvirroille ole annettu tai ole olemassa. Reaktorien virtauksista on myös olemassa tilavuusvirtausmittaukset, josta massavirtaukset lasketaan sisäisen laskentakaavan avulla. Arvojen yhteneväisyyden maksimoimiseksi edellä mainittuja lämpötilan ja paineen arvoja päädyttiin käyttämään kaikkien tässä työssä esitettyjen kaasuvirtojen tiheyksien ja massavirtojen laskennassa näiden yhteneväisyyden maksimoimiseksi pois lukien reaktorien syöttövirtaukset, joista käytetään niiden olemassa olevia massavirtausmittauksia. Kompensointiparametrien olemassaolon vuoksi on oletettavaa, että todelliset kaasujen massavirtaukset eroavat jonkin verran tässä työssä lasketuissa taseissa olevista massavirtauksista. Yksi massavirtamittaus ennen kiertokaasun

ja tuorevedyn sekoittumista ei kuitenkaan käytä näitä parametrejä, vaan laskee tiheyden yhtälön (8) mukaan ja kertoo sen yhteen kiertokaasun tilavuusvirtauksen kanssa.

Reaktoreihin menevien kiertokaasuvirtauksien kompensointiparametrit vaikuttavat molempien seurantajaksojen aikana hieman eri tavalla kaasuvirtauksien suuruuksiin, kun verrataan suoraan tilavuusvirtauksista ilman kompensointiparametreja laskettuja arvoja. Reaktorien syöttöön menevän kaasun virtauksen eroavat 31 % ja 34 % ensimmäisellä ja toisella seurantajaksolla. Ensimmäisellä seurantajaksolla muihin reaktoreihin eli 3, 5 ja 6 menevät virtaukset ovat lähes täysin samoja, mikä on merkittävä havainto. Kuitenkin toisella seurantajaksolla virtaukset eroavat toisistaan huomattavasti, reaktorissa 2 29 %, reaktorissa 3 5 % sekä reaktoreissa 5 ja 6 4 %. Kompensointiparametrien vaikutus on siis alkupään syötössä merkittävä ja pienempi taas jälkimmäisillä reaktoreilla. Kompensointiparametrien tarkemmalle merkitykselle ja valintakriteereille ei ole annettu tarkempaa selitystä.

Erillisen näytekasetin tulokset eivät siis ole niiden keräämisajan vuoksi täydellisesti verrattavia ensimmäisen seurantajakson kaasuvirtauksiin. Tämän takia ensimmäisen seurantajakson kaasuvirrat eivät välttämättä anna täysin oikeaa kuvaa prosessin suorituskyvystä.

Kaasuvirtoihin laskettiin kaksi versiota, joista toisessa käytettiin normitettuna lämpöparametrina 0°C asteen sijasta 20°C, kuten NTP olosuhteissa käytettäisiin. Molemmissa käytettiin kuitenkin samaa ilmanpainetta ja molaarista kaasuvakiota. Pienemässä lämpötilassa lasketut kaasuvirrat ovat 7 % suurempia kuin 20°C lämpötilassa lasketut kaasuvirrat. Tässä työssä kaasuvirtaukset on laskettu 0°C lämpötilassa.

Muutamiiin virtauksiin, jota ei voitu selvittää millään muilla keinoilla, asennettiin liikuteltava ultraäänimittaus. Mittauksia tehtiin neljästä paikasta, jotka olivat kaikki hapanvesilinjoja. Mittaukset suoritettiin 9.4.–22.5.2025 välisenä aikana, jolloin yhdestä mittauspaikasta kerrallaan kerättiin ajodataa 7 päivän ajalta. Huomioitavaa on, että mittaukset suoritettiin suuremmalla tuotantonopeudella kuin ensimmäisellä seurantajaksolla ja toisen seurantajakson alussa. Tämän takia suurta osaa näiden tulosten avulla lasketuista taseista ei voida pitää täysin luotettavina. Virtausten vaikutusta tiettyjen laitteiden taseisiin käydään tarkemmin läpi kyseisten prosessilaitteiden taseiden käsittelyssä.

Ultraäänimittaus tarvitsee muutamia ennakkotietoja virtausmittauksen tueksi kuten nesteen tiheyden, viskositeetin, putken halkaisijan, materiaalin, seinämän paksuuden ja lämpötilan.

Putkien rakennetiedot kerättiin jalostamon putkistoisometreistä. Putken lämpötila mitattiin manuaalisesti jalostamon lämpökameralla juuri ennen mittauksen aloittamista.

Nesteen tiheyden arvot ja kahden prosessilaitteen virtauksien viskositeettien arvot otettiin jalostamon omista suunnitteludokumenteista. Kahden muun prosessilaitteen hapanvesien viskositeetit puolestaan jouduttiin arvioimaan lämpötilan mukaan laboratoriolaitevalmistaja Anton Paarin taulukoista. Viskositeettien analysointi ei olisi onnistunut, koska käytössä olevissa laitteissa ei ollut riittävän alhaista mittausaluetta niin lämpimien nesteiden viskositeettien mittaamiseen. Mittauksiin käytettyjä ennakkotietoja ei ole esitetty tässä työssä.

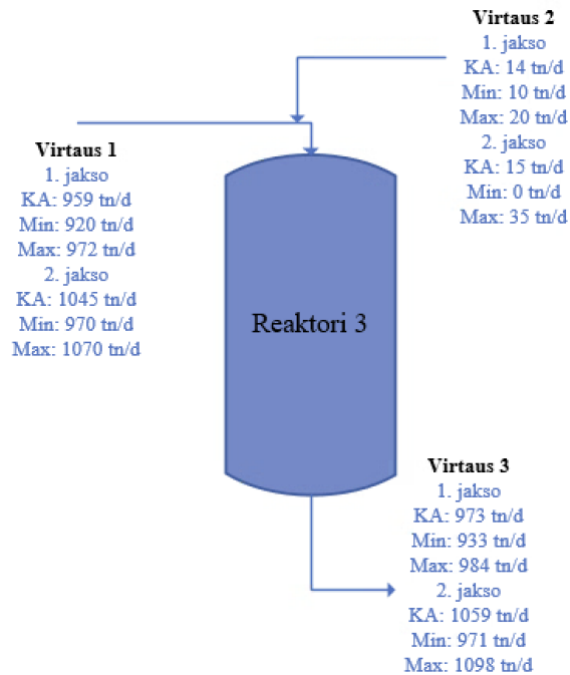
## 6 Massatase-laskennat prosessilaitteille

Tässä osiossa käsitellään jalostamon kolmen eri prosessilaitteen massataseet. Taseiden avulla arvioidaan prosessilaitteiden tehokkuutta ja toimintaa. Tarkemmat päiväkohtaiset massataseet on esitetty liitteessä 1. Ensimmäinen käsiteltävä prosessilaitte on reaktori 3, joka on vetykäsittelyreaktori. Virtaus 2 on kaasua, kun taas 1 ja 3 ovat pääosin nestettä, jonka seassa on kaasua. Alla olevassa kuvassa 17 on esitetty reaktori 3:n massatasekuvaaja.



Kuva 17. Reaktori 3:n massatasekuvaaja.

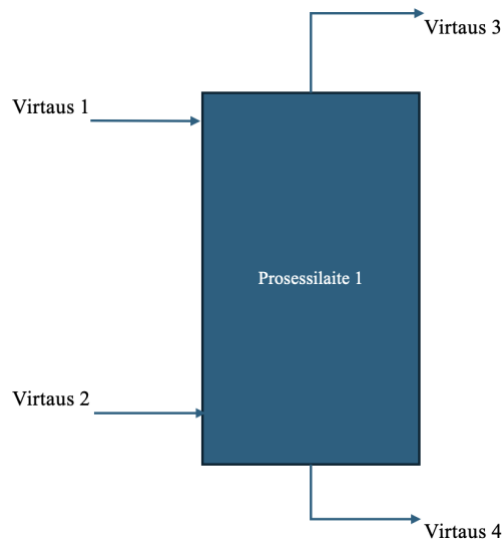
Reaktori 3 on kolmas kuudesta vetykäsittelyreaktorista. Reaktorin massataseen laskenta on hyvin suoraviivainen prosessi. Virtauksessa 2 on tilavuusvirtausmittari, jonka tulokset muutetaan kompensointikertoimen ja oman kaavan avulla massavirtaukseksi. Tämän takia taseen laskennassa on käytetty kaasuvirtauksen valmiiksi laskettuja massavirtauksen arvoja, koska yhtälöllä (8) ratkaistua massavirran arvoa voidaan pitää kompensointikertoimien olemassaolon takia hieman epäluotettavana. Alla olevassa kuvassa 18 on esitetty reaktori 3:n massataseiden tärkeimmät arvot molemmilta seurantajaksoilta.



Kuva 18. Reaktori 3:n massataseiden keski-, minimi- ja maksimiarvot.

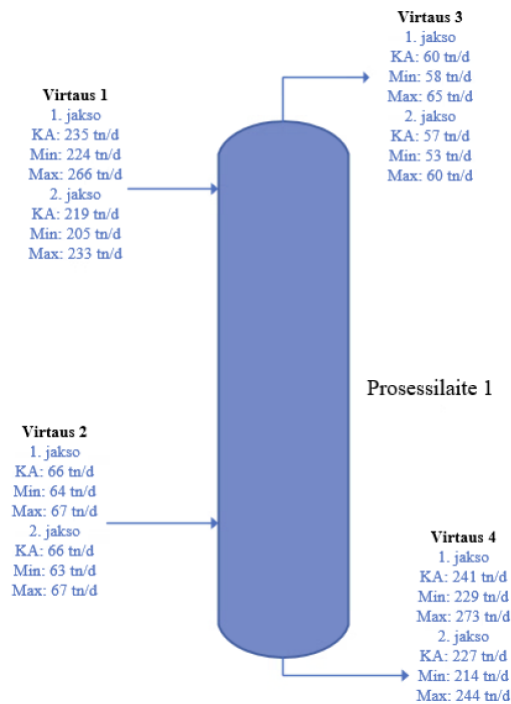
Reaktori 3:n massataseista voidaan huomata, että syötettävän nesteen virtaukset ovat ensimmäisellä jaksolla (liite 1, taulukko 1) tasaisia, kun taas toisella seurantajaksoilla (liite 1, taulukko 2) syöttö tippuu alkuvaiheessa muutaman päivän ajaksi ennen palautumista alkuperäiselle tasolle. Syöttö kuitenkin kasvaa muutamalla prosentilla loppusyklin ajaksi. Kaasuvirtauksen suuruus laskee ensimmäisen seurantajakson alusta noin 30 %, kunnes se tasaantuu jakson lopun ajaksi. Alun korkea kaasun kulutus ei voida tarkemmin selittää, koska tuotantotaso pysyy tasaisena koko seurantajakson ajan. Toisella seurantajaksoilla kaasun syöttö on alkuvaiheessa nolla, kunnes sitä nostetaan tasaisesti syklin läpi loppuun asti.

Seuraavana prosessilaitteena esitetään jalostamon prosessilaitte 1, jonka massatase ratkaistiin käyttämällä mittausdataa ja kaasun laboratorioanalyysistä saatua koostumusdataa. Prosessilaitte 1 on erotuskolonne, jossa virtaukset 1 ja 4 ovat nestettä, kun taas 2 ja 3 ovat kaasua. Neste syötetään vastavirtaan kaasun kanssa pakatussa kolonnissa, jolloin aineensiirto faasien välillä saadaan maksimoitua. Kuvassa 19 on esitetty prosessilaitte 1:n massatasekuvaaja.



Kuva 19. Prosessilaitte 1:n massatasekuvaaja.

Laitteen taseessa on sovellettu kaasun virtausta aina kaasukompressoreiden painepuolelta asti, mikä on sitten laskettu takaperin laboratorioanalyysistä ja prosessin online-mittarista saatujen mittaustulosten eli tiheyksien avulla. Tilavuusvirrat muutettiin massapohjaisiksi virroiksi analyysien avulla yhtälön (8) mukaan lasketun tiheyden avulla. Kaasun määrät ovat molemmissa jaksoissa lähes samat, mutta ensimmäisellä seurantajaksoilla virtaus on hieman jälkimmäistä seurantajaksoa suurempi. Kuvassa 20 on esitetty prosessilaitte 1:n massataseiden tärkeimmät arvot seurantajaksoilta.



Kuva 20. Prosessilaitte 1:n massataseiden keski-, minimi- ja maksimiarvot.

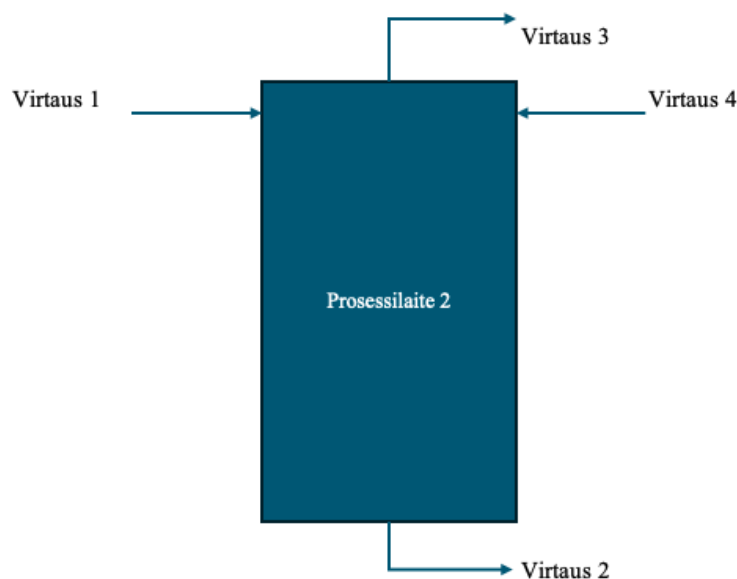
Ensimmäisen seurantajakson taseesta (liite 1, taulukko 3) voidaan havaita, että syötön nestevirtaus (virtaus 1) tekee ensimmäisen viikon aikana reilun nousun, jonka jälkeen määrä tippuu ja tasaantuu loppujakson ajaksi. Toisen seurantajakson (liite 1, taulukko 4) aikana syöttö on aluksi korkeammalla tasolla, kunnes sen virtaus tippuu muutamaksi päiväksi. Tämän jälkeen virtaus lähtee kuitenkin nousuun seuraten reaktorien syöttövirtauksen kasvua. Nestesyöttö kasvaa toisen seurantajakson alimmasta syöttömäärästä hieman vajaat 10 %. On kuitenkin huomioitavaa, että nesteen syöttö on jakson alkuvaiheessa ennen pudotusta lähes yhtä korkealla kuin korkeammalla tuotantotasolla jakson lopulla.

Prosessilaitteeseen syötettävä kaasu oli yksi erillisessä datapaketissa analysoiduista kaasuista. Tämän takia ensimmäisen seurantajakson taseen virtausten kanssa tulee huomioida, että data on otettu tuoreen katalyyttipakkauksen kanssa. Tuloksia ei siis voi pitää täysin luotettavina, mutta laitteen tase toteutuu kuitenkin järkevin arvoin molemmilla seurantajaksoilla. Huomioitavaa on kuitenkin, että laitteen alitteen määrä on ratkaistu muiden virtojen avulla massataseyhtälöllä (4), joten tällä saattaa olla pieniä vaikutuksia todelliseen virtaukseen verrattuna. Ylitekaasun mittausdata sen sijaan oli saatavilla muun prosessidatan tavoin, joten kolonnista saatavalle kaasulle käytettiin joka päivälle omaa tiheyden arvoa, joka oli laskettu moolimassojen keskiarvon avulla.

Prosessilaitteen taseesta voidaan hieman analysoida sen tehokkuutta. Kaasun määrä laitteen läpi vähenee eli siitä absorboituu ensimmäisen seurantajakson aikana tasaisesti noin 9 %. Määrän lasku on toisella seurantajaksolla puolestaan huomattavasti vaihtelevampaa. Marraskuussa kaasun virtauksen määrä vähenee jopa 18 %, mutta se tippuu nopeasti joulukuun puolella 13 % alueelle ja jatkaa hidasta laskua. Tammikuun lopussa määrä on tippunut jo lähelle 11 %. Näin suuri lasku absorboituvan kaasun määrässä voidaan osittain selittää tuotannon ylösajolla, jolloin alkuvaiheessa syntyy useita tonneja päivässä enemmän absorboituvia keveitä kaasuja.

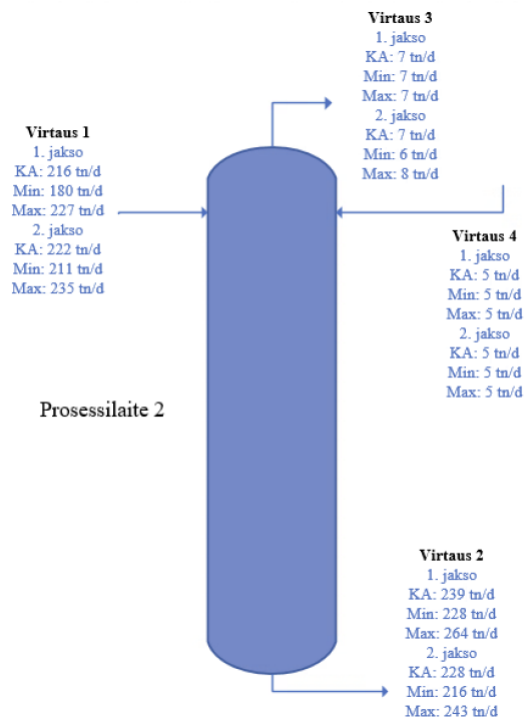
Huomioitavaa on myös nestesyötön määrä toisella seurantajaksolla, jolloin noin 10 % pienemmällä syötöllä neste absorboi pari prosenttiyksikköä enemmän kaasuja itseensä jakson alussa kuin sen lopussa. Tämä on mielenkiintoinen havainto, jota ei valitettavasti voida tarkemmin selittää tai analysoida, koska kyseiseltä tuotannon ajalta ei ole saatavilla analyysituloksia laitteeseen syötettävän kaasun koostumuksesta. Sen avulla olisi mahdollisesti voitu tarkastella kaasun sisältämien epäpuhtauksien määrää.

Kolmas käsiteltävä yksikköprosessi on prosessilaitte 2, joka on prosessilaitte 1:n tavoin pakattu erotuskolonne. Prosessilaitte 2:ssa erotetaan nestefaasista kaasuja, jotka lähtevät ylitteenä erilliseen säiliöön, josta osa palautetaan nesteinä takaisin kolonniin. Puhdistettu neste lähtee alitteena eteenpäin seuraavalle laitteelle. Alla olevassa kuvassa 21 on esitetty prosessilaitte 2:n massatasekuvaaja.



Kuva 21. Prosessilaitte 2:n massatasekuvaaja.

Prosessilaite 2:n taseessa ei ole mukana erillistä pohjakiehutinta, jossa seosta lämmitetään ja kaasut erottuvat tehokkaammin. Tätä ei tarvitse taseessa huomioida, koska sen vaikutuksen taseen voidaan olettaa normaalitilassa olevan nolla. Alla olevassa kuvassa 22 on esitetty prosessilaite 2:n kahden seurantajakson massataseiden tärkeimmät arvot.



Kuva 22. Prosessilaite 2:n massataseiden keski-, minimi- ja maksimiarvot.

Prosessilaite 2:n tasetta laskettaessa huomattiin, että puolet sen virtausmittauksista puuttuivat. Ylitevirrassa ja sen palautuksessa ei ollut virtausmittauksia, minkä takia taseen ratkaisemiseksi ylitteen palautusvirtaan asetettiin ultraäänimittaus. Virtaus 4:n arvot ovat samoja, koska siinä käytetään mittausajan päivävirtauksien keskiarvoa. Ylitteen (virtaus 3) määrä ratkaistiin ylitesäiliön taseen kautta, jonka voidaan kuvasta 22 havainnoida olevan suhteellisen pieni virtauksiin 1 ja 2 verrattuna. Tuloksia ei voida pitää täysin luotettavina, koska ne suoritettiin suuremmalla tuotantotasolla, kuin ensimmäisellä seurantajaksolla ja toisen seurantajakson alussa, mutta todellisen virtauksen voidaan olettaa olevan hieman pienempi. Ylitteen määrä on ensimmäisellä jaksolla erittäin tasainen, kun taas toisella seurantajaksolla se kasvaa hyvin tasaisesti noin 20 % myötäillen tuotantotason kasvua.

Prosessilaitte 2:n taseiden isoin havainto on nesteen virtauksen kasvu prosessilaitteen läpi ja täten taseen jääminen negatiiviseksi eli syöttö on liian pientä. Taseen vajuus vaihtelee ensimmäisellä seurantajaksolla (liite 1, taulukko 5) huomattavasti (noin 5–20 %), kun taas toisella jaksolla (liite 1, taulukko 6) vajuus pysyy vakaana, vaikka tuotantotaso kasvaa. Suurella todennäköisyydellä kyseessä on siis merkittävä mittausvirhe. Yksi mahdollinen mittausvirhe saattaa tulla nestesyötön virtausmittauksesta, joka saattaa näyttää todellisuutta pienempää virtausta. Tätä teoriaa tukee prosessilaitte 2:n syöttösäiliön pinnan muutokset, jolloin laitteeseen päätyisi todellisuudessa vaihtelevasti enemmän ja vähemmän nestettä. Tätä ei kuitenkaan pysytä ilman ylimääräisiä ultraäänimittauksia tai muita vastaavia menetelmiä todistamaan.

Alitevirran virtausmittaus sijaitsee ennen pumppujen minimikierron linjaa, joka on aina auki. Tämän takia taseen laskennassa jouduttiin laskemaan minimikierron virtaus ja alitteen todellinen virtaus, joka ei sisällä kierrätysvirtausta. Kierrätystä ei ole huomioitu prosessilaitteen taseessa, koska tase katkaistaan ennen kierrätyksen haarautumista ja koska kierrätys ei palaudu takaisin prosessilaitteeseen vaan siitä poistuvaan virtaan katkaisun ulkopuolelle. Todellinen alitteen virtaus ratkaistiin kolmen muun virtausmittauksen avulla. Useamman virtausmittauksen avulla lasketussa virrassa saattaa esiintyä yhtä mittausta enemmän virhettä, joka voi osin vaikuttaa taseen virheeseen.

Prosessilaitteeseen syötettävän nesteen virtaukset vaihtelevat merkittävästi myös ensimmäisellä seurantajaksolla tasaisen tuotantonopeuden aikana, mutta se on selitettävissä syöttösäiliön pinnan vaihteluilla. Syöttösäiliön pinnan noustessa riittävän korkealle lisätään prosessilaitteeseen syötettävän nesteen määrää. Toisen seurantajakson alussa syötön määrä on korkealla, mutta laskee tämän jälkeen ja lähtee uudestaan nousuun kokonaistuotannon kasvun mukaisesti. Alun korkea virtaus alitteessa voidaan selittää tuotannon ylösajolla, jolloin prosessi ei ole vielä stabiloitunut.

## 7 Johtopäätökset

Tässä työssä tavoitteena oli selvittää ja laskea biojalostamon kahden laitososan massataseet kahdelle eri seurantajaksole. Seurantajaksot olivat katalyytin eri ikävaiheista, jolloin katalyyttien vaihdon vaikutusta jakeiden määrään pystyttiin vertailemaan. Taselaskennat suoritettiin jalostamon jatkuvatoimisten prosessimittausten sekä erillisten laboratorio- ja ultraäänimittausten avulla. Tässä versiossa kuitenkin käsiteltiin vain kolmen prosessilaitteen massataseelaskennat esimerkkeinä erilaisista menetelmistä, joita laitteiden taseiden ratkaisemiseksi jouduttiin hyödyntämään. Näitä olivat käyttämättä olevien kaasujen lisäanalyysipaketti ja ultraäänimittausten hyödyntäminen.

Molempien seurantajaksojen merkittävimmät havainnot pohjautuvat eri suuruisiin tuotantomääriin. Ensimmäisellä seurantajaksoilla tuotantotasot olivat noin 11 % suurempi reaktorien kokonaissyötöllä mitattuna jälkimmäiseen jaksoon verrattuna. Toisella seurantajaksoilla tuotantotasoa nostettiin muutaman kerran, kun taas ensimmäisellä jaksolla tuotantotasot pysyivät lähes samana koko ajan. Tämän takia täydellistä vertailua näiden kahden seurantajakson välillä ei voitu tehdä.

Kokonaisuudessaan työssä onnistuttiin tehokkaasti selvittämään useita mittausvirheitä prosessilaitteiden virtausmittauksissa. Esimerkiksi prosessilaitte 2:n taseessa on merkittäviä vajauksia jatkuvasti, mikä on merkki selvistä mittausvirheistä. Joidenkin prosessilaitteiden taselaskenta on haasteellista nykyisillä virtausmittauksilla, koska esimerkiksi prosessilaitte 2:n tasetta ei voida luotettavasti laskea ilman erillisiä ultraäänimittauksia virtausmittausten puuttumisen vuoksi. Prosessilaitte 1:n tase puolestaan täsmää, mutta alitteen määrä on ratkaistu massataseen yhtälön (4) avulla, joten mitattu arvo voisi mahdollisesti olla hieman eri.

Työn pohjalta ehdotettiin kaasujen koostumuksien analysointia ei-käytössä olevilta näytepisteiltä, joita voitaisiin käyttää prosessilaitteiden tehokkuuksien parempaan jatkuvatoimiseen arviointiin, kuten prosessilaitte 1:n syöttökaasun analysointi. Tätä kaasua ei analysoida kuin erittäin harvoin, minkä takia se piti analysoida erillisen kaasuanalyysipaketin osana laitteen taseen ratkaisemiseksi.

Vertailun parantamiseksi tulevaisuudessa jalostamolle olisi hyvä kehittää yhtenäinen laskentajärjestelmä kaasuvirtauksien muutoksille massavirtauksiksi lämpötilojen ja paineiden eli tiheyden suhteen. Tällä hetkellä jalostamolla on useampia laskentakaavoja, kuten kompensointiparametrit reaktoreiden syöttökaasuille. Pääosalla kaasuvirtauksista ei ole kuitenkaan minkäänlaista laskentakaavaa massavirtaukseksi muuntamiselle kuten prosessilaitte 1:n syöttö- ja ylitokaasulle. Yhtenäisellä laskentajärjestelmällä helpotetaan kaasujen virtauksien seuranta erityisesti reaktoreille ja parannetaan muiden prosessilaitteiden taseiden laskentaa, joka mahdollistaa prosessin laajemman seurannan ja optimoinnin.

## Lähteet

- Alvisi, P. & De Freitas Cunha Lins, V. 2008. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery. *Engineering Failure Analysis*, 15(8), s. 1035–1041.
- Anthonykutty, J., Linnekoski, J., Harlin, A. & Lehtonen, J. 2015. Hydrotreating reactions of tall oils over commercial NiMo catalyst. *Energy Science & Engineering*, 3(4), s. 286–299.
- Aro, T. & Fatehi, P. 2017. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*, 175, s. 469–480.
- Aslam, M., Kumar, H., Sarma, A. & Kumar, P. 2022. Current Status of the Green Diesel Industry. In: Aslam, M., Shivaji Makedar, S. & Sarma, A. (eds) *Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel*. Advances in Sustainability Science and Technology. Singapore, Springer. s. 265–283.
- Bezergianni, S., Kalogianni, A. & Vasalos, I. 2009. Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production. *Bioresource Technology*, 100(12), s. 3036–3042.
- Behnami, A. et al. 2019. Integrating data reconciliation into material flow cost accounting: The case of a petrochemical wastewater treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, 218, s. 616–628.
- Biasi, L. et al. 2021. Distillation Columns with Multiple Phase Divisions: How They Improve Thermodynamic Efficiency and Decrease Energy Consumption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(43), s. 15690–15705.
- Biorefinery Östrand. 2025. The process. [Verkkosivu]. Saatavilla: <https://www.biorefineryostrand.com/en/the-biorefinery/biorefinery-technology/the-process/> [Viitattu 4.2.2024].
- Bogomolova, T., Smirnova, M., Klimov, O. & Noskov, A. 2023. Studying the Hydroisomerization of Diesel Fractions with Different Concentrations of Nitrogen-Containing Compounds on Bifunctional Catalysts Based on ZSM-23 and Non-Noble Metals. *Catalysis in Industry*, 15, s. 182–189.

- Castano, P. et al. 2010. Effect of hydrogen on the cracking mechanisms of cycloalkanes over zeolites. *Catalysis Today*, 150(3–4), s. 363–367.
- Cifre, P. et al. 2009. Integration of a chemical process model in a power plant modelling tool for the simulation of an amine based CO<sub>2</sub> scrubber. *Fuel*, 88(12), s. 2481–2488.
- Crews, M.A. & Shumake, B.G. 2017. Hydrogen Production. In: Hsu, C. & Robinson, P. (eds) *Handbook of Petroleum Technology*. Singapore, Springer Nature. s. 787–816.
- Da Cunha, A. et al. 2016. Determination of nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in diesel and gas oil by reverse-phase high performance liquid chromatography using introduction of sample as detergentless microemulsion. *Fuel*, 176, s. 119–129.
- Dimitriadis, A. et al. 2022. Animal fats valorization to green transportation fuels: From concept to industrially relevant scale validation. *Waste Management*, 143, s. 242–252.
- Donnis, B., Egeberg, R., Blom, P. & Knudsen, K. 2009. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons: Understanding the Reaction Routes. *Topics in Catalysis*, 52, s. 229–240.
- Faramawy, S., Zaki, T. & Sakr, A.A. 2016. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, s. 34–54.
- Farooqui, S., Kumar, R., Sinha, A. & Ray, A. 2022. Green Diesel Production by Hydroprocessing Technology. In: Aslam, M., Shivaji Maktedar, S. & Sarma, A. (eds) *Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel*. Advances in Sustainability Science and Technology. Singapore, Springer. s. 109–148.
- FI 124508B. 2009. Method and apparatus for preparing fuel components from crude tall oil. UPM-Kymmene Oyj, Helsinki, Suomi. (Knuutila, P., Kukkonen, P. & Hotanen, U.) FI 20095198A, 27.2.2009, Julk. 28.8.2010.
- Furimsky, E. & Massoth, F. 2005. Hydrodenitrogenation of Petroleum. *Catalysis Reviews*, 47(3), s. 297–489.
- Gao, Y., Fang, X. & Cheng, Z. 2010. A comparative study on the ex situ and in situ presulfurization of hydrotreating catalysts. *Catalysis today*, 158, 3–4, s. 496–503.

- Heikkilä, A-M. & Malmén, Y. Turvallisuus prosessien suunnittelussa ja käyttöönotossa. VTT. [Verkkodokumentti]. Saatavilla: <https://docplayer.fi/19227449-Turvallisuus-prosessien-suunnittelussa-ja-%20kayttoonotossa.html> [Viitattu 27.11.2024].
- Hsu, C. & Robinson, P. 2017. Petroleum Distillation. In: Hsu, C. & Robinson, P. (eds) Handbook of Petroleum Technology. Singapore, Springer Nature. s. 533–550.
- IEA Bioenergy. 2018. SunPine tall oil diesel, Sweden. [Verkkodokumentti]. Saatavilla: [https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2018/02/6-Sunpine-TallOilDiesel\\_SE\\_Final.pdf](https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2018/02/6-Sunpine-TallOilDiesel_SE_Final.pdf) [Viitattu 4.2.2025].
- Kiatkittipong, W. et al. 2013. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil. *Fuel Processing Technology*, 116, s. 16–26.
- Kim, J., Lee, J., Cho, H. & Ahn, Y. 2021. Life-cycle assessment of SO<sub>2</sub> removal from flue gas using carbonate melt. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 100, s. 270–279.
- Koutsoumanis, K. et al. 2022. Evaluation of a multi-step catalytic co-processing hydrotreatment for the production of renewable fuels using Category 3 animal fat and used cooking oils. *EFSA Journal*, 20(11).
- Kwao, S., Vedachalam, S., Dalai, A. & Adjaye, J. 2024. Review of current advances in hydrotreating catalyst support. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 135, s. 1–16.
- Lim, J.J. et al. 2012. Estimation of nitrous oxide emissions (GHG) from wastewater treatment plants using closed-loop mass balance and data reconciliation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, s. 1123–1128.
- Liu, D., Wall, T. & Stanger, R. 2016. CO<sub>2</sub> quality control in Oxy-fuel technology for CCS: SO<sub>2</sub> removal by the caustic scrubber in Callide Oxy-fuel Project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 51, s. 207–217.
- Le Goff, P-Y., Kostka, W. & Ross, J. 2017. Catalytic Reforming. In: Hsu, C. & Robinson, P. (eds) Handbook of Petroleum Technology. Singapore, Springer Nature. s. 589–616.
- Lorenzi, G. et al. 2020. Use of waste vegetable oil for hydrotreated vegetable oil production with high temperature electrolysis as hydrogen source. *Fuel*, 278, 117991.

Majodina, S., Poswayo, O., Dembaremba, T. & Tshentu, Z. Towards improvement of hydroprocessing catalysts – understanding the role of advanced mineral materials in hydroprocessing catalysts. *Minerals and Mineral Materials*, 2(13).

Mateus-Rubiano, C. et al. 2024. Effect of hydrotreatment process on the physicochemical properties of a Colombian heavy crude oil post-catalytic aquathermolysis. *Energy*, 298, 131349.

MTL. 2024. Trays. [Verkkosivu]. Saatavilla: <https://mtl-us.com/distillation-trays.php> [Viitattu 25.11.2024].

Murzin, D. 2015. Chemical Reaction Technology. Walter de Gruyter GmbH. Berliini, Saksa.

Na, J-G. et al. 2010. Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen. *Catalysis Today*, 156(1–2), s. 44–48.

Nandagopal, N. 2023. Mass and Energy Balances. In: Nandagopal, N. (ed) Chemical Engineering Principles and Applications. Cham, Springer. s. 1–80.

Narasimhan, S. & Jordache, C. 2000. Data Reconciliation & Gross Error Detection: An intelligent use of process data. Houston, Texas, USA. Gulf Publishing Company.

Neste. 2025. Uusiutuvat raaka-aineet. [Verkkosivu]. Saatavilla: <https://www.neste.com/fi-fi/tuotteet-ja-innovaatio/raaka-aineet/uusiutuvat-raaka-aineet> [Viitattu 4.2.2025].

Osuolale, F. & Zhang, J. 2017. Thermodynamic optimization of atmospheric distillation unit. *Computers & Chemical Engineering*, 103, s. 201–209.

Paiva, C., Biasi, L. & Ceriani, R. 2024. Columns with parallel streams applied to the steam stripping of edible oils. *Chemical Engineering Research and Design*, 208, s. 719–730.

Pal, N. et al. 2022. Hydrotreating and hydrodemetalation of raw jatropha oil using mesoporous Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel*, 326, 125108.

Pan, H-J. et al. 2023. Modeling of an integrated H<sub>2</sub>S/NH<sub>3</sub> scrubber and regeneration columns for coke oven gas purification. *Journal of Cleaner Production*, 389, 136065.

Peukert, W. & Wadenpohl, C. 2001. Industrial separation of fine particles with difficult dust properties. *Powder Technology*, 118(1–2), s. 136–148.

- Plellis-Tsaltakis, C. & Lygeros, A.I. 2011. The Use of Fuel Gas as Stripping Medium in Atmospheric Distillation of Crude oil. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 66(6), s. 1017–1024.
- Polacek, J. & Bullin, J. 1993. Influence of Ammonia on Gas Sweetening Units Using Amine Solutions. *Bryan Research and Engineering*.
- Rasmussen, H. 2017. Renewable Diesel and Jet Fuel. In: Hsu, C. & Robinson, P. (eds) *Handbook of Petroleum Technology*. Singapore, Springer Nature. s. 1133–1140.
- Robinson, P. 2017. Sulfur Removal and Recovery. In: Hsu, C. & Robinson, P. (eds) *Handbook of Petroleum Technology*. Singapore, Springer Nature. s. 649–674.
- Robinson, P. & Dolbear, G. 2017. Hydrocracking. In: Hsu, C. & Robinson, P. (eds) *Handbook of Petroleum Technology*. Singapore, Springer Nature. s. 713–776.
- Romagnoli, J. & Sanchez, M. 2000. Data processing and reconciliation for chemical process operations. San Diego, California, USA. Academic Press.
- Schacht-Hernández, P. 2019. Homogeneous catalyst for in-situ hydrotreating of heavy oils. *Applied Catalysis A: General*, 577, s. 99–106.
- Smith, C.L. 2012. Distillation Control: an engineering perspective. John Wiley & Sons.
- Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F. & Hernández-Loyo, F. 2012. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In: Karamé, I. Hydrogenation. InTech.
- St1. 2025. Jalostamo. [Verkkosivu]. Saatavilla: <https://www.st1.com/fi/st1-lyhyesti/tietoa-yrityksesta/liiketoiminta-alueet/st1-jalostamo> [Viitattu 4.2.2025].
- SunPine. 2021. Technology. [Verkkosivu]. Saatavilla: <https://www.sunpine.se/en/about-us/technology/> [Viitattu 4.2.2025].
- Toth, A.J. & Mizsey, P. 2015. Comparison of air and steam stripping: removal of organic halogen compounds from process wastewaters. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, s. 1321–1330.
- UPM. 2024. UPM Lappeenrannan biojalostamo. [Verkkosivu]. Saatavilla: [https://www.upmbiofuels.com/fi/upm-biopolttoaineet/upm-lappeenrannan-biojalostamo/#cid\\_407740](https://www.upmbiofuels.com/fi/upm-biopolttoaineet/upm-lappeenrannan-biojalostamo/#cid_407740) [Viitattu 31.10.2024].

Veriansyah, B. et al. 2012. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, 94, s. 578–585.

Wang, W., Liu, C-J. & Wu, W. 2019. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes: the effects of metal-acid balance and texture structure. *Catalysis Science & Technology*, 16, s. 4162–4187.

Xintao Technology Co Ltd. 2019. Products. [Verkkosivu]. Saatavilla: <https://www.xintaokeji.com/products.html> [Viitattu 25.11.2024].

Zhao, M. et al. 2021. A review of removing SO<sub>2</sub> and NO<sub>X</sub> by wet scrubbing. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, 101451.

## Liite 1. Prosessilaitteiden massataseaulukot

Taulukko 1. Reaktori 3:n ensimmäisen seurantajakson massatase.

PVM	Virtaus 1, tn/d	Virtaus 2, tn/d	Virtaus 3, tn/d				
1.2.2024	718	13	731	17.3.2024	957	14	971
2.2.2024	955	19	974	18.3.2024	956	14	970
3.2.2024	955	18	973	19.3.2024	957	14	971
4.2.2024	954	19	973	20.3.2024	958	14	971
5.2.2024	955	18	973	21.3.2024	957	14	972
6.2.2024	956	18	974	22.3.2024	957	14	971
7.2.2024	957	19	975	23.3.2024	956	14	971
8.2.2024	956	19	975	24.3.2024	956	14	970
9.2.2024	956	19	975	25.3.2024	955	15	970
10.2.2024	956	20	975	26.3.2024	956	16	972
11.2.2024	958	18	976	27.3.2024	957	15	972
12.2.2024	963	13	976	28.3.2024	959	14	973
13.2.2024	963	13	976	29.3.2024	959	14	973
14.2.2024	972	12	984	30.3.2024	959	14	974
15.2.2024	964	13	977	31.3.2024	920	13	933
16.2.2024	963	13	976	1.4.2024	959	14	973
17.2.2024	963	13	976	2.4.2024	963	12	975
18.2.2024	961	14	974	3.4.2024	962	13	975
19.2.2024	960	14	974	4.4.2024	960	15	974
20.2.2024	961	14	975	5.4.2024	962	14	976
21.2.2024	957	14	970	6.4.2024	960	14	974
22.2.2024	962	13	975	7.4.2024	962	14	975
23.2.2024	962	12	974	8.4.2024	960	14	975
24.2.2024	962	12	974	9.4.2024	960	14	974
25.2.2024	964	10	974	10.4.2024	961	14	974
26.2.2024	963	10	973	11.4.2024	959	13	972
27.2.2024	961	12	972	12.4.2024	959	14	972
28.2.2024	961	12	972	13.4.2024	960	13	973
29.2.2024	961	12	973	14.4.2024	961	13	973
1.3.2024	964	14	978	15.4.2024	959	13	972
2.3.2024	968	13	981	16.4.2024	960	13	973
3.3.2024	967	12	979	17.4.2024	961	14	975
4.3.2024	960	13	973	18.4.2024	960	14	974
5.3.2024	959	12	971	19.4.2024	962	14	976
6.3.2024	957	13	970	20.4.2024	961	14	975
7.3.2024	959	13	972	21.4.2024	960	14	974
8.3.2024	958	13	972	22.4.2024	960	15	974
9.3.2024	959	13	972	23.4.2024	961	14	975
10.3.2024	958	13	971	24.4.2024	959	13	972
11.3.2024	958	14	972	25.4.2024	959	13	972
12.3.2024	959	14	973	26.4.2024	957	13	970
13.3.2024	959	14	973	27.4.2024	957	13	970
14.3.2024	958	14	972	28.4.2024	958	14	972
15.3.2024	958	14	972	29.4.2024	953	14	967
16.3.2024	959	14	973	30.4.2024	954	14	967

Taulukko 2. Reaktori 3:n toisen seurantajakson massatase.

PVM	Virtaus 1, tn/d	Virtaus 2, tn/d	Virtaus 3, tn/d				
17.11.2024	769	0	769	25.12.2024	1066	15	1080
18.11.2024	1025	0	1025	26.12.2024	1067	15	1082
19.11.2024	1018	0	1018	27.12.2024	1066	16	1082
20.11.2024	1017	0	1017	28.12.2024	1066	16	1082
21.11.2024	1018	0	1018	29.12.2024	1067	15	1083
22.11.2024	1017	4	1021	30.12.2024	1067	15	1082
23.11.2024	1014	10	1023	31.12.2024	1065	17	1082
24.11.2024	1012	10	1022	1.1.2025	1064	19	1083
25.11.2024	1015	6	1021	2.1.2025	1063	19	1082
26.11.2024	1019	2	1021	3.1.2025	1060	19	1079
27.11.2024	1018	1	1019	4.1.2025	1060	19	1079
28.11.2024	1018	2	1020	5.1.2025	1061	19	1080
29.11.2024	1019	0	1019	6.1.2025	1061	18	1079
30.11.2024	1019	0	1019	7.1.2025	1062	18	1080
1.12.2024	1020	0	1020	8.1.2025	1061	19	1080
2.12.2024	998	1	1000	9.1.2025	1062	18	1081
3.12.2024	970	4	974	10.1.2025	1061	19	1081
4.12.2024	970	1	971	11.1.2025	1059	23	1081
5.12.2024	976	0	976	12.1.2025	1055	23	1078
6.12.2024	996	0	996	13.1.2025	1058	24	1082
7.12.2024	1017	0	1017	14.1.2025	1054	26	1080
8.12.2024	1031	10	1041	15.1.2025	1056	24	1081
9.12.2024	1031	11	1041	16.1.2025	1059	23	1082
10.12.2024	1036	7	1043	17.1.2025	1057	25	1083
11.12.2024	1039	5	1044	18.1.2025	1056	28	1084
12.12.2024	1038	7	1045	19.1.2025	1056	28	1083
13.12.2024	1041	8	1049	20.1.2025	1054	29	1083
14.12.2024	1046	8	1054	21.1.2025	1055	28	1084
15.12.2024	1044	9	1054	22.1.2025	1056	28	1084
16.12.2024	1045	10	1055	23.1.2025	1054	28	1082
17.12.2024	1054	11	1065	24.1.2025	1054	27	1082
18.12.2024	1070	9	1079	25.1.2025	1057	28	1084
19.12.2024	1068	12	1081	26.1.2025	1062	31	1093
20.12.2024	1066	15	1080	27.1.2025	1066	31	1097
21.12.2024	1066	15	1081	28.1.2025	1065	32	1097
22.12.2024	1065	15	1080	29.1.2025	1062	35	1097
23.12.2024	1066	15	1081	30.1.2025	1062	35	1097
24.12.2024	1066	15	1080	31.1.2025	1063	34	1098

Taulukko 3. Prosessilaitte 1:n ensimmäisen seurantajakson massatase.

PVM	Virtaus 1, tn/d	Virtaus 2, tn/d	Virtaus 3, tn/d	Virtaus 4, tn/d					
1.2.2024	185	49	45	190	17.3.2024	234	66	59	240
2.2.2024	248	66	60	254	18.3.2024	233	66	59	240
3.2.2024	249	66	59	255	19.3.2024	233	66	59	240
4.2.2024	248	66	59	255	20.3.2024	233	66	59	240
5.2.2024	250	66	59	256	21.3.2024	233	66	59	240
6.2.2024	259	66	60	266	22.3.2024	234	66	59	240
7.2.2024	266	67	60	273	23.3.2024	233	65	58	240
8.2.2024	257	67	60	264	24.3.2024	233	65	58	240
9.2.2024	233	67	61	239	25.3.2024	233	66	58	240
10.2.2024	233	67	61	239	26.3.2024	233	66	59	240
11.2.2024	233	67	61	239	27.3.2024	233	66	59	240
12.2.2024	233	67	61	239	28.3.2024	234	66	60	240
13.2.2024	233	67	61	239	29.3.2024	233	67	61	239
14.2.2024	233	67	65	236	30.3.2024	233	66	60	239
15.2.2024	233	67	62	238	31.3.2024	224	64	58	229
16.2.2024	233	67	62	238	1.4.2024	233	66	60	239
17.2.2024	233	66	61	238	2.4.2024	233	66	60	239
18.2.2024	233	66	59	240	3.4.2024	234	66	60	239
19.2.2024	233	66	59	240	4.4.2024	233	66	60	239
20.2.2024	233	66	59	240	5.4.2024	233	67	61	239
21.2.2024	233	66	59	240	6.4.2024	233	66	61	239
22.2.2024	233	66	59	240	7.4.2024	234	66	61	239
23.2.2024	233	66	60	239	8.4.2024	236	66	60	241
24.2.2024	233	66	60	239	9.4.2024	224	66	60	230
25.2.2024	233	66	60	239	10.4.2024	230	66	60	236
26.2.2024	233	66	60	239	11.4.2024	229	66	60	234
27.2.2024	233	66	60	239	12.4.2024	233	66	60	239
28.2.2024	233	66	60	240	13.4.2024	233	66	61	238
29.2.2024	233	66	60	239	14.4.2024	233	66	61	238
1.3.2024	234	66	60	240	15.4.2024	233	66	61	239
2.3.2024	233	66	60	239	16.4.2024	233	66	61	239
3.3.2024	233	66	60	239	17.4.2024	233	66	61	238
4.3.2024	233	66	60	240	18.4.2024	233	66	61	238
5.3.2024	233	66	59	240	19.4.2024	233	66	61	238
6.3.2024	233	66	59	240	20.4.2024	234	66	61	239
7.3.2024	233	66	59	240	21.4.2024	233	66	61	239
8.3.2024	234	66	59	240	22.4.2024	234	66	60	239
9.3.2024	233	66	59	240	23.4.2024	234	66	61	239
10.3.2024	233	66	59	240	24.4.2024	233	66	60	239
11.3.2024	234	66	59	241	25.4.2024	234	66	60	240
12.3.2024	233	66	59	240	26.4.2024	233	66	60	240
13.3.2024	233	66	59	240	27.4.2024	233	66	59	240
14.3.2024	234	66	59	240	28.4.2024	233	66	59	240
15.3.2024	234	66	59	241	29.4.2024	233	66	59	240
16.3.2024	233	66	59	240	30.4.2024	233	66	59	240

Taulukko 4. Prosessilaite 1:n toisen seurantajakson massatase.

PVM	Virtaus 1, tn/d	Virtaus 2, tn/d	Virtaus 3, tn/d	Virtaus 4, tn/d					
17.11.2024	175	50	42	183	25.12.2024	219	67	60	226
18.11.2024	233	66	55	244	26.12.2024	219	66	58	227
19.11.2024	228	66	53	241	27.12.2024	219	66	59	227
20.11.2024	219	67	53	233	28.12.2024	219	66	59	227
21.11.2024	223	66	53	236	29.12.2024	219	66	59	227
22.11.2024	226	66	54	238	30.12.2024	220	66	59	227
23.11.2024	226	67	55	238	31.12.2024	220	66	59	227
24.11.2024	226	67	55	238	1.1.2025	220	66	59	227
25.11.2024	226	66	54	238	2.1.2025	219	65	58	227
26.11.2024	226	66	54	238	3.1.2025	220	64	57	227
27.11.2024	226	66	54	238	4.1.2025	220	64	57	227
28.11.2024	214	66	55	226	5.1.2025	219	65	57	227
29.11.2024	206	66	55	217	6.1.2025	219	65	57	227
30.11.2024	206	66	55	216	7.1.2025	219	65	58	226
1.12.2024	206	66	55	216	8.1.2025	219	65	58	227
2.12.2024	206	66	56	216	9.1.2025	220	65	58	227
3.12.2024	206	67	57	216	10.1.2025	219	65	58	227
4.12.2024	206	67	57	215	11.1.2025	219	65	58	226
5.12.2024	206	67	57	215	12.1.2025	220	63	56	226
6.12.2024	206	66	57	215	13.1.2025	223	66	59	230
7.12.2024	206	66	57	215	14.1.2025	227	66	59	234
8.12.2024	205	66	57	215	15.1.2025	226	66	59	234
9.12.2024	206	66	57	215	16.1.2025	226	66	58	234
10.12.2024	206	66	57	215	17.1.2025	226	66	58	234
11.12.2024	206	66	57	215	18.1.2025	226	66	59	234
12.12.2024	206	66	57	215	19.1.2025	226	66	58	234
13.12.2024	206	66	57	215	20.1.2025	226	66	58	234
14.12.2024	206	67	58	214	21.1.2025	227	66	58	234
15.12.2024	205	66	58	214	22.1.2025	226	66	58	234
16.12.2024	206	67	59	214	23.1.2025	226	66	58	234
17.12.2024	211	67	58	220	24.1.2025	226	65	58	233
18.12.2024	219	66	58	228	25.1.2025	226	65	58	233
19.12.2024	220	67	59	227	26.1.2025	227	65	58	234
20.12.2024	219	67	60	227	27.1.2025	226	64	57	233
21.12.2024	219	67	60	227	28.1.2025	226	65	58	233
22.12.2024	220	67	60	226	29.1.2025	226	65	58	233
23.12.2024	219	67	60	226	30.1.2025	227	65	58	234
24.12.2024	219	67	60	226	31.1.2025	226	65	58	233

Taulukko 5. Prosessilaitte 2:n ensimmäisen seurantajakson massatase.

PVM	Virtaus 1, tn/d	Virtaus 2, tn/d	Virtaus 3, tn/d	Virtaus 4, tn/d					
1.2.2024	151	186	7	5	17.3.2024	224	238	7	5
2.2.2024	201	249	7	5	18.3.2024	225	237	7	5
3.2.2024	202	250	7	5	19.3.2024	222	237	7	5
4.2.2024	202	250	7	5	20.3.2024	223	238	7	5
5.2.2024	203	250	7	5	21.3.2024	223	238	7	5
6.2.2024	203	258	7	5	22.3.2024	222	238	7	5
7.2.2024	207	264	7	5	23.3.2024	223	237	7	5
8.2.2024	180	257	7	5	24.3.2024	222	238	7	5
9.2.2024	209	238	7	5	25.3.2024	222	237	7	5
10.2.2024	208	238	7	5	26.3.2024	223	237	7	5
11.2.2024	209	238	7	5	27.3.2024	224	237	7	5
12.2.2024	209	238	7	5	28.3.2024	214	238	7	5
13.2.2024	210	238	7	5	29.3.2024	217	237	7	5
14.2.2024	208	238	7	5	30.3.2024	210	238	7	5
15.2.2024	210	238	7	5	31.3.2024	209	228	7	5
16.2.2024	210	238	7	5	1.4.2024	214	238	7	5
17.2.2024	209	238	7	5	2.4.2024	220	237	7	5
18.2.2024	212	238	7	5	3.4.2024	226	238	7	5
19.2.2024	211	238	7	5	4.4.2024	225	237	7	5
20.2.2024	212	238	7	5	5.4.2024	226	237	7	5
21.2.2024	212	238	7	5	6.4.2024	224	237	7	5
22.2.2024	211	238	7	5	7.4.2024	223	238	7	5
23.2.2024	210	238	7	5	8.4.2024	212	239	7	5
24.2.2024	209	238	7	5	9.4.2024	210	231	7	5
25.2.2024	209	238	7	5	10.4.2024	211	235	7	5
26.2.2024	211	238	7	5	11.4.2024	211	234	7	5
27.2.2024	209	238	7	5	12.4.2024	218	238	7	5
28.2.2024	212	238	7	5	13.4.2024	219	238	7	5
29.2.2024	215	237	7	5	14.4.2024	219	237	7	5
1.3.2024	221	238	7	5	15.4.2024	218	238	7	5
2.3.2024	221	238	7	5	16.4.2024	218	238	7	5
3.3.2024	220	237	7	5	17.4.2024	223	238	7	5
4.3.2024	220	238	7	5	18.4.2024	224	238	7	5
5.3.2024	221	237	7	5	19.4.2024	226	238	7	5
6.3.2024	222	238	7	5	20.4.2024	227	238	7	5
7.3.2024	223	237	7	5	21.4.2024	223	238	7	5
8.3.2024	221	238	7	5	22.4.2024	225	238	7	5
9.3.2024	222	237	7	5	23.4.2024	224	238	7	5
10.3.2024	222	238	7	5	24.4.2024	220	238	7	5
11.3.2024	219	238	7	5	25.4.2024	212	238	7	5
12.3.2024	222	237	7	5	26.4.2024	212	238	7	5
13.3.2024	222	238	7	5	27.4.2024	218	238	7	5
14.3.2024	221	238	7	5	28.4.2024	215	238	7	5
15.3.2024	220	238	7	5	29.4.2024	212	238	7	5
16.3.2024	220	237	7	5	30.4.2024	218	238	7	5

Taulukko 6. Prosessilaite 2:n toisen seurantajakson massatase.

PVM	Virtaus 1, tn/d	Virtaus 2, tn/d	Virtaus 3, tn/d	Virtaus 4, tn/d					
17.11.2024	176	183	6	5	25.12.2024	223	227	7	5
18.11.2024	235	243	6	5	26.12.2024	223	227	7	5
19.11.2024	229	239	6	5	27.12.2024	223	227	7	5
20.11.2024	223	233	6	5	28.12.2024	223	227	7	5
21.11.2024	225	236	6	5	29.12.2024	223	227	7	5
22.11.2024	228	238	7	5	30.12.2024	223	227	7	5
23.11.2024	228	238	7	5	31.12.2024	223	227	7	5
24.11.2024	229	238	7	5	1.1.2025	223	227	7	5
25.11.2024	228	238	7	5	2.1.2025	223	227	7	5
26.11.2024	229	238	7	5	3.1.2025	223	227	7	5
27.11.2024	230	238	7	5	4.1.2025	223	227	7	5
28.11.2024	219	228	7	5	5.1.2025	223	227	8	5
29.11.2024	211	222	7	5	6.1.2025	223	227	8	5
30.11.2024	211	221	7	5	7.1.2025	223	227	8	5
1.12.2024	211	221	7	5	8.1.2025	224	227	8	5
2.12.2024	211	221	7	5	9.1.2025	223	227	8	5
3.12.2024	211	219	7	5	10.1.2025	223	227	8	5
4.12.2024	211	216	7	5	11.1.2025	223	227	8	5
5.12.2024	211	216	7	5	12.1.2025	223	227	8	5
6.12.2024	211	216	7	5	13.1.2025	227	230	8	5
7.12.2024	211	216	7	5	14.1.2025	229	233	8	5
8.12.2024	211	216	7	5	15.1.2025	229	232	8	5
9.12.2024	211	216	7	5	16.1.2025	229	232	8	5
10.12.2024	211	216	7	5	17.1.2025	229	232	8	5
11.12.2024	211	216	7	5	18.1.2025	229	232	8	5
12.12.2024	211	216	7	5	19.1.2025	229	233	8	5
13.12.2024	211	216	7	5	20.1.2025	229	234	8	5
14.12.2024	211	216	7	5	21.1.2025	229	235	8	5
15.12.2024	211	216	7	5	22.1.2025	229	234	8	5
16.12.2024	211	216	7	5	23.1.2025	230	234	8	5
17.12.2024	216	220	7	5	24.1.2025	229	234	8	5
18.12.2024	223	227	7	5	25.1.2025	230	234	8	5
19.12.2024	223	227	7	5	26.1.2025	229	235	8	5
20.12.2024	223	227	8	5	27.1.2025	229	234	8	5
21.12.2024	223	227	7	5	28.1.2025	229	234	8	5
22.12.2024	223	227	8	5	29.1.2025	229	234	8	5
23.12.2024	223	227	7	5	30.1.2025	229	235	8	5
24.12.2024	223	227	7	5	31.1.2025	229	234	8	5