



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Katalyyttinen reformointi bensiinin valmistuksessa

Santeri Lahti

Prosessitekniikka

Kandidaatintutkielma

Maaliskuu 2024

TIIVISTELMÄ

Katalyyttinen reformointi bensiinin valmistuksessa

Santeri Lahti

Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2024, 28 s.

Työn ohjaaja(t) yliopistolla: Juha Ahola

Kandidaatintyöni tarkoituksena on tarkastella bensiinin valmistuksessa käytettäviä menetelmiä, erityisesti katalyyttistä reformointimenetelmää. Työni suoritetaan kirjallisuuskatsauksena. Katalyyttistä reformointia käytetään bensiinin valmistuksessa, jotta saadaan muodostettua aromaattisia yhdisteitä eli reformaattia. Bensiinissä aromaattiset yhdisteet vaikuttavat bensiinin oktaanilukuun. Reformointi on bensiinin valmistusprosessissa merkittävä osaprosessi, jonka kehittäminen vaikuttaa suuresti polttoaineiden ympäristölle haitallisiin päästöihin. Tämän takia prosessin kehittämistä on työstetty globaalisti.

Kandidaatintutkielmassani tuodaan esille reformointiprosessin kehittyneitä menetelmiä, sekä esitetään prosessille tyypillisiä kemiallisia reaktioita. Tutkielmassani pyrin tuomaan esille myös reformointimenetelmien ympäristövaikutuksia sekä niiden muokkaamista ympäristöystävällisemmiksi. Tutkielmassani käsitellään myös reformointiprosessin kehittymistä sekä siitä saatavien mahdollisten sivutuotteiden optimointia.

Avainsanat: Reformointi, oktaaniluku, katalyytti

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	4
2 BENSIININ VALMISTUS	6
3 REFORMOINTI	7
3.1 Reformaatti	8
3.2 Syöttöaine	9
3.2.1 Suoratisleollisuusbenssiini	9
3.2.2 Lämpökrakkausbenssiini	10
3.2.3 Koksibenssiini	10
3.2.4 Vetykrakattu teollisuusbenssiini	10
3.2.5 FCC-benssiini	11
3.3 Oktaaniluku	12
3.4 Paine reformoinnissa	12
3.5 Lämpötila reformoinnissa	13
4 KATALYTTISEN REFORMOINNIN REAKTIOT	13
4.1 Dehydraus	14
4.2 Dehydroyklisoituminen	15
4.3 Isomeroituminen	15
4.4 Vetykrakkaus	16
5 REFORMOINTIMENETELMIEN KEHITTÄMINEN	17
6 VETY BENSIININJALOSTUKSEN SIVUTUOTTEENA	19
8 REFORMAATIN LASKENNALLINEN MALLINNUSMENETELMÄ	20
9 YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET	22
10 YHTEENVETO	23
11 LÄHDELUETTELO	24

Lyhenteet ja symbolit:

LSR	Pienirikkinen jäännösöljy (Low Sulfur Residual)
HSR	Suuririkkinen jäännösöljy (High Sulfur Residual)
Kero	Kerosiini
LAGO	Kevyt ilmakehän kaasuöljy (Light Atmospheric Gas Oil)
HAGO	Raskas ilmakehän kaasuöljy (Heavy Atmospheric Gas Oil)
LVGO	kevyt tyhjiökaasuöljy (Light Vacuum Gas Oil)
MVGO	Keskitalon tyhjiökaasuöljy (Medium Vacuum Gas Oil)
HVGO	Raskas tyhjiökaasuöljy (Heavy Vacuum Gas Oil)
LPG	Nesteytetty maakaasu (Liquified Petroleum Gas)
BERB	Rikinpoistoyksikkö/vedytysyksikkö
FCC	Leijukatalyyttinen krakkaus (Fluid Catalytic Cracking)
RON	Oktaaniluku (Research Octane Number)
WAIT	Tulolämpötila
WABT	Petilämpötila
T^{in}	Reaktorin lämpötila sisääntulossa
W^{cat}	Katalyyttipedin paino
T^{avg}	Katalyyttipedin lämpötila
CCR	Jatkuva reformointi (Continuous Catalyst Regeneration)
SV	Vaihtuma (Space velocity)

1 JOHDANTO

Öljynjalostuksessa raakaöljystä tuotetaan useiden osaprosessien kautta tuotekomponenttien seos, jota kutsutaan bensiiniksi. Bensiini on fossiilinen polttoaine, kemialliselta rakenteeltaan hiilivetyseos, jota käytetään erilaisissa polttomoottoreissa polttoaineena.

Öljynjalostus on moniosainen petrokemiallinen teollisuusprosessi, jossa raakaöljystä muokataan monien osaprosessien kautta haluttua tuotetta, esimerkiksi bensiiniä. Öljynjalostuksessa prosessi määräytyy halutun lopputuloksen mukaan, joten prosessit voivat olla hyvinkin erilaisia toivotusta tuotteesta riippuen. Kaikkien tuotteiden valmistusprosesseissa on silti myös yhteisiä osaprosesseja, kuten suolanpoisto ja raakaöljyn tislauks.

Suolanpoisto on raakaöljyn tislauksen ensimmäinen vaihe, jossa raakaöljystä poistetaan kiintoaineet, suola sekä vesi. Nämä epäpuhtaudet ovat yleensä peräisin öljykentistä tai ne ovat päässeet sekoittumaan raakaöljyyn kuljetuksen aikana. Veden määrä raakaöljyssä voi vaihdella, mutta yleensä sitä on raakaöljyn tilavuudesta 0,1–2,0 %. (Alhqvist 2022; Alakangas et al. 2016).

Raakaöljyn tislauksessa öljyn jakeet taas erotellaan toisistaan niiden höyrystymislämpötilojen eli suhteellisten haihtuvuuksien perusteella. Erottelu tapahtuu, kun eri lämpötiloissa hiilivedyt höyrystyvät ja erkanevat toisistaan. (Alakangas et al. 2016). Kumpikaan näistä edellä mainituista osaprosesseista ei sisällä kemiallisia reaktioita tai katalyyttejä, vaan ne perustuvat komponenttien kiehumispisteisiin, joiden avulla komponentit erotellaan toisistaan jatkokäsittelyä varten. Puhdistettu raakaöljy syötetään tislaukskolonniin ja muihin jatkoprosesseihin, esimerkiksi bensiinin valmistusta varten (Alhqvist 2022).

sekä myrkyllisyys ekosysteemeille. [Ahlqvist 2022]. Esimerkiksi vuonna 2019 öljynjalostus ja kemikaalien valmistus tuotti Suomessa noin 3,87 miljoonaa hiilidioksidiekvivalenttonnia kasvihuonekaasuja, kuten metaania, fluorattuja kasvihuonekaasuja sekä dityypidioksidia (SVT 2019).

Ympäristövaikutusten näkökulmasta myös bensiinin valmistuksen prosesseja on kehitetty erityisesti tällä vuosituonnilla. Reformointiprosessin sivutuotteina saatuja komponentteja voidaan jatkojalostaa ja hyödyntää monipuolisesti. Tulevaisuudessa fossiilisten polttoaineiden korvaaminen uusituilla polttoaineilla tulee vaikuttamaan entisestään myös reformointiprosessin kehittämistarpeisiin. Esimerkiksi tällä hetkellä sivutuotteena saatavan vedyn käyttömahdollisuuksien lisääntyminen ja saannon optimointi ovat olleet merkittävässä roolissa koko kemianteollisuuden ja erityisesti energiatalouden kehittymisen kannalta. Tulevina vuosina vedyn merkitys tulee todennäköisesti entisestään kasvamaan.

2 BENSIININ VALMISTUS

Bensiini valmistetaan raakaöljystä monivaiheisten prosessien kautta. Bensiiniin kuuluvat oleellisesti tietyt laatuvaatimukset, jotka ohjaavat bensiinin tuottajia valitsemaan tietyt komponentit valmistusprosessissa. Bensiinin valmistukseen kuuluvat oleellisesti myös laboratorioanalyysit, sillä tuottajalla pitää olla varma käsitys sekä eri komponenttien ominaisuuksista että siitä, täyttääkö lopputuotoksena saatu bensiini halutut vaatimukset ennen jakelua. Eniten komponenttien valintaan ja jalostukseen vaikuttava tekijä on bensiinin oktaaniluku. (Neste Oyj 2022). Bensiinissä tulee olla myös muita oleellisia ominaisuuksia kuten haihtumisominaisuudet. Bensiinin valmistuksessa keskeinen asia on myös ottaa huomioon, että sen pitää reagoida erilaisissa olosuhteissa halutulla tavalla, joten bensiinistä tyypillisesti valmistetaan talvi- ja kesälaatuja. (Karppinen, 2017)

Bensiiniä voidaan valmistaa kahdella tapaa; linjasekoituksella tai eräsekoituksella. Linjasekoituksella valmistettaessa komponentit sekoitetaan suoraan linjastossa ja eräsekoituksella valmistettaessa komponentit sekoitetaan vasta säiliössä, esim. bensiiniä kuljettavan laivan säiliössä. (Neste Oyj 2022)

Raakaöljy on monimuotoinen hiilivetyseos. Hiiliatomit sitovat itseensä vetyä, sillä ne pystyvät muodostamaan suoria, haarautuneita tai rengasmaisia ketjuja. Tislautumislämpötila on riippuvaista hiilivetyketjun pituudesta. Pitkät hiilivetyketjut tislautuvat ainoastaan korkeissa lämpötiloissa, kun taas lyhyet ketjut, joissa on vain muutama hiili, tislautuvat jo hyvin matalissa lämpötiloissa. Tämän takia muutaman hiilen omaavat hiilivedyt esiintyvät vain kaasufaasissa. Bensiinin valmistuksen ensimmäinen vaihe on raakaöljyn tislauksen, jossa matalaoktaaniset kevytbensiinijakeet saatetaan rikinpoistoyksikköön (BERP). Rikinpoistoyksikköä saatetaan kutsua myös vedytysyksiköksi, sillä siinä metallikatalyytin ja vetypaineen avulla poistetaan haitallisia yhdisteitä syöttöaineesta, kuten rikkiä ja typpeä. Myös ylimääräinen vesi poistetaan tässä yksikössä. (Karppinen 2017).

3 REFORMOINTI

Reformointi on öljynjalostuksen osaprosessi, jossa tuotetaan reformaattia eli korkeaoktaanista bensiinin sekoituskomponenttia. Reformoinnissa syöttöaineena käytetään raskasta bensiiniä, joka on pohjatuote aiemmin kuvatussa rikinpoistoyksiköstä.

Reformoinnissa öljynjalostuksen kevyiden jakeiden laatua muokataan lämmön, paineen ja katalyytin avulla. Muokkaaminen aiheuttaa molekyylien sisällä atomien järjestyksen vaihtumisen, vaikka samalla molekyylin koko pysyykin samana. Bensiinin valmistuksessa reformointireaktioita ovat mm. nafteenien eli tyydyttyneiden rengasmaisien hiilivetyjen muuttaminen aromaattisiksi (syklisoituminen), suoraketjuisten hiilivetyjen muuttuminen rengasmaisiksi, sekä useat erilaiset isomerointireaktiot ja vetykrakkautuminen. (Aatelo 1995; U.S. Energy Information Administration 2013)

Bensiinin valmistuksessa käytettävä reformointitapa on katalyyttinen reformointi. Katalyyttisen reformoimisen prosessissa ilmakehän paineella tuotettu kevyt bensiini muokataan katalyytin avulla reformoiduksi bensiiniksi, jossa on korkeampia aromaattisia yhdisteitä. Katalyyttisen reformoinnin tuotteet riippuvat myös raaka-aineista. Jos raaka-aineessa on 80–180 °C fraktio, tulee tuotteena korkeaoktaanista bensiiniä, ja jos raaka-aineessa on 60–165 °C fraktio, tulee tuotteena aromaattisia hiilivetyjä, kuten bentseeniä, toluenia ja ksyleeniä. Reformoinnissa reaktiolämpötilan tulee olla 490–525 °C ja reaktiopaineen 1–2 MPa. Katalyyttisessä reformoinnissa käytetään usein katalyyttina platinaa, johtuen sen kyvystä deaktivoida nopeasti muodostunut koksi sekä sen käytettävyydestä korkeapaineisissa prosesseissa. (Jarullah et al. 2023; VBOLT 2022)

3.1 Reformaatti

Reformaatti on bensiinin valmistuksessa käytettävä sekoitusmassa, jota saadaan tuotettua katalyyttisellä reformoinnilla. Reformaattia voidaan myös pitää merkittävänä bulkkikemikaalien lähteenä. (Royal Global Energy 2023)

Reformaatti sisältää bentseeniä, tolueniä ja ksyleeniä, joten sitä käytetään bensiinin valmistuksen lisäksi myös raaka-aineen lähteenä petrokemianteollisuudessa. Reformoinnista saadaan sivuvirtana myös vetyä, jota voidaan itse hyödyntää muissa osaprosesseissa tai sitä voidaan myös myydä muuhun kemian teollisuuteen. (U.S. Energy Information Administration 2013)

Reformaatin tuottamiseen käytetään reformoinnissa raskasta teollisuusbensiiniä, joka on toiseksi kevyin saatava nestevirta raakaöljyn tislauksen osaprosessista. (U.S. Energy Information Administration 2013)

3.2 Syöttöaine

Reformoinnissa tärkeä parametri on syötteen kiehumisalue. Kiehumisalue on suoraan liitoksissa katalyytin suorituskykyyn ja täten myös tuotteen eli reformaatin määrään. Maksimipiste reformaatın syöttöaineelle on 205 °C, jolloin C₆-C₁₀ on hyvin suotuisa. Lämpötilan noustessa yli 205 °C yhdisteen hiilivedyt kiehuvat ja saattavat muodostaa polysyklisiä aromaattisia yhdisteitä. Prosessin toimiessa korkeassa lämpötilassa saattaa seurata myös koksen muodostumista katalyytin pinnalle. Tämä johtuu yleensä reformointikatalyytin joutumisesta rikkimyrkytyksi. (Balci et al. 2017; Nikkari 2019)

Tyypillisesti syöttöaineena käytetään suoratislenafteenia (suoratisleteollisuusbensiniä). Mahdollista on kuitenkin käyttää syöttöaineena reformaatille suoratisleteollisuusbensinin sijaan myös lämpökrakkaus-, koksaus-, vetykrakkaus- tai FCC-yksiköistä saatua teollisuusbensiniä. (Balci et al. 2017)

3.2.1 Suoratisleteollisuusbensini

Suoratisleteollisuusbensiniä voidaan kutsua sen höyrystymispisteen perusteella kutsua raskaaksi tai kevyeksi suoratisleteollisuusbensiniksi. Raskaan suoratisleteollisuusbensinin höyrystymispiste on 85–205 °C ja se on katalyyttisen reformoinnin ensisijainen raaka-aine. Raskas suoratisleteollisuusbensini on peräisin raakaöljyn tislaukolonnista, jossa se on tislattu ilmakehän paineessa. Kevyen suoratisleteollisuusbensinin höyrystymispiste on 35–85 °C. Se sisältää lähtökohtaisesti ainoastaan kevyitä parafiineja, jotka ovat herkästi vetykrakkautuvia. Tämän takia se ei ole katalyyttisen reformoinnin kannalta mahdollinen raaka-aine. Suoratisleteollisuusbensiniin voidaan sekoittaa lisäksi FCC-, vetykrakkaus-, koksi-, ja lämpökrakkausyksiköiden nafteeneja, mutta näissä teollisuusbensineissä ovat korkeat rikki-, typpi- ja alkeenipitoisuudet, jotka eivät ole optimeja vetykäsittelylle. (Balci et al. 2017)

3.2.2 Lämpökrakkausbenssiini

Lämpökrakattu benssiini sisältää runsaasti, jopa yli 15 000 ppm rikkiä ja typpeä jopa yli 500 ppm. Tästä syystä lämpökrakkausbenssiini tarvitsee vahvan vetykäsittelyprosessin, ennen kuin sitä voidaan käyttää reformaatin raaka-aineena. Tyypillisesti lämpökrakkausbenssiiniä sekoitetaan hyvin pieninä määrinä raskaaseen suoratisleteollisuusbenssiiniin, jotta sen käyttö reformaatin raaka-aineena onnistuisi. (Balci et al. 2017)

3.2.3 Koksibenssiini

Koksibenssiini pitää sisällään hyvin samankaltaisia ominaisuuksia kuin lämpökrakkausbenssiini, mikä mahdollistaa niiden samankaltaista käyttöä. Esimerkiksi koksibenssiinin virtaus on kuitenkin suurempaa kuin lämpökrakkausbenssiinin, jonka takia koksibenssiini on reformoinnin syöttöaineena käyttökelpoisempi. (Balci et al. 2017)

Suoratisleteollisuusbenssiinillä ja koksibenssiinillä on toisaalta myös merkittäviä eroja. Koksibenssiini sisältää tyypillisesti esimerkiksi 10–20 kertaa enemmän rikkiä, alkaaneja, typpeä ja piioksiidia kuin suoratisleteollisuusbenssiini. Kuten lämpökrakkausbenssiini, myös koksibenssiini tarvitsee vahvan vetykäsittelyn ennen kuin sitä voidaan käyttää syöttöaineena. Tällöin ongelmaksi muodostuu kuitenkin käsittelyn korkea lämpötila, jota tarvitaan typen halutun tavoitetason saavuttamiseen, mutta joka aiheuttaa myös rikin rekombinaatiota. (Breivik et al. 2008)

3.2.4 Vetykrakattu teollisuusbenssiini

Vetykrakkaus on kaksivaiheinen prosessi, joka koostuu katalyyttisestä krakkauksesta ja hydrolyysistä ja jossa raskaammat raaka-aineet krakataan vetyä käyttäen (Rigutto et al. 2007). Vetykrakattua teollisuusbenssiiniä saadaan tuotettua raskaista maaöllyjakeista, esimerkiksi polttoöljystä vetykrakkauksella. Vetykrakattu teollisuusbenssiini sisältää

korkean nafteenipitoisuuden, jonka takia sitä voidaan käyttää reformaatin raaka-aineena. (Balci et al. 2017)

3.2.5 FCC-bensiini

FCC (Fluid Catalytic Cracking) -prosessi on yksi öljynjalostuksen ydinprosesseista, jolla tuotetaan kevyitä alkeeneja, korkeaoktaanista bensiiniä ja aromaattisia keskitiseitä polttoöljystä ja usein myös jäännöstuotteista (Rigutto et al. 2007). FCC-bensiini valmistetaan tyypillisesti kevyestä polttoöljystä tyhjiötislauskolonnissa. FCC-bensiini sisältää suuren määrän rikkiä, ja jos sitä ei ole vetykäsittely etukäteen, se muodostaa noin 98 % koko bensiinivaraston rikistä. Vetykäsittelyssä FCC-bensiinin 75–150 °C fraktio soveltuisi reformaatin raaka-aineena toimimiseen, mutta vetykäsittelyn käyttökustannukset nousisivat liian korkeaksi kompensoimaan oktaaniluvun paranemista. (Balci et al. 2017)

Taulukko 1. Tyypillinen katalyyttisen reformoinnin syöte (Balci et al. 2017)

Komponentti	arvo
n-Parafiinit	40–50 (til-%)
i-Parafiinit	2–5 (til-%)
Nafteenit	30–40 (til-%)
Alkeenit	0–2 (til-%)
Aromaattiset yhdisteet	5–10 (til-%)
Vety	0 (til-%)
Oktaaniluku	40–45 (RON)

3.3 Oktaaniluku

Bensiinissä oktaaniluku on tärkeä ominaisuus, sillä se kertoo bensiinin puristuskestävyydestä. Käytännössä oktaaniluku kuvaa polttoaineen vastustuskykyä puristuksen aikana automaattista syttymistä vastaan, ennen varsinaista syttymistä. Bensiinin höyrystyessä muodostuu ilmakaasu-seos, jonka palaminen moottorin sylinterissä tulee olla mahdollisimman tasaista. Jos palaminen aiheuttaa mikroräjähdyksiä, on vaarana moottorin hajoaminen. Nämä mikroräjähdykset voidaan huomata moottorin ”nakutuksena”. Yleisesti korkeampi polttoaineen oktaaniluku vaikuttaa positiivisemmin moottoreiden suorituskykyyn. (Karppinen 2017)

Oktaaniluvun määrittäminen tapahtuu vertaamalla polttoaineen puristuskestävyyttä iso-oktaaniin, jonka oktaaniarvo on 100, sekä heptaanin, jonka oktaaniarvo on 0. Määrittämisessä tutkittavan polttoaineen puristuskestävyyttä verrataan iso-oktaanin ja heptaanin seokseen, jossa näiden kahden aineen suhde määrää tutkittavan bensiinin oktaaniluvun. Lisäksi moottorin oktaaniluku määritetään erillisellä koemoottorilla. (Juutilainen 2020)

3.4 Paine reformoinnissa

Paine on reformointiprosessissa merkittävässä osassa, sillä se ohjaa reformaatın saantoa ja koostumusta, sekä säätelee katalyytin aktiivisuutta ja kiertoa. Paine on riippuvainen reaktorin keskimääräisestä paineesta, joka voidaan mitata viimeisen reaktorin sisään tulossa. Katalyyttisen reformoinnin paine tyypillisesti n. 0,35–3,5 MPa, mutta tämäkin paine riippuu hyvin paljon prosessityypistä. Reaktorissa paineen avulla on mahdollista ohjata prosessia, sillä esimerkiksi paineen laskun avulla reformaatın ja vedyn saanto kasvaa. Myös reaktorissa oleva lämpötila, joka ylläpitää saantoa, laskee paineen laskun kanssa. (Balci et al 2017)

3.5 Lämpötila reformoinnissa

Paineen lisäksi katalyyttisessä reformoinnissa merkittävä parametri on myös lämpötila. Lämpötila yhdessä paineen kanssa ohjaa reformaatin saantoa ja koostumusta, mutta sillä on myös keskeinen vaikutus oktaanilukuun. Katalyyttisessä reformoinnissa lämpötila on tyypillisesti noin 525–540 °C. (Balci et al. 2017)

Reformoinnissa lämpötilalle käytetään kahta erilaista ilmausta: WAIT (tulolämpötila) ja WABT (ns. Petilämpötila, englanninkielisessä kirjallisuudessa käytetään termiä bedtemperature). Näistä lämpötilaparametreista yleisesti käytetympi on WAIT-lämpötila. (Balci et al. 2017)

$$WAIT = \sum_{i=1}^N T_i^{in} W_i^{cat} \quad (1)$$

Kaavassa T^{in} on reaktorin lämpötila sisääntulossa, W^{cat} on katalyyttipedin paino ja i ja N ovat reaktorin numerot (Balci et al. 2017).

$$WABT = \sum_{i=1}^N T_i^{avg} W_i^{cat} \quad (2)$$

WABT-kaavassa T^{avg} on katalyyttipedin lämpötila, W^{cat} on katalyyttipedin paino ja i ja N ovat reaktorin numerot (Balci et al. 2017).

4 KATALYTTISEN REFORMOINNIN REAKTIOT

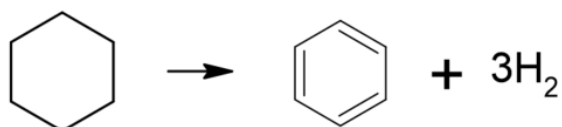
Reformointiprosessin aikana nostetaan raskasbensiinijakeen n-alkaanien C₅-C₁₀(C₁₂) oktaanilukua katalyytin avulla. Korkeaoktaanista aromaattista yhdistettä saadaan tuotettua parafiineista ja nafteneista. Reformoinnin syöttövirta tuotetaan vetykrakkausyksikön ja raakaöljyn jakotislauksen bensiinijakeista. Ennen jakeiden

syöttöä reformointiyksikköön, niistä on poistettava katalyyttimyrkyt, kuten rikki, typpi ja happi. Katalyytti on tyypillisesti platina alumiinikantajalla ja se on bifunktionaalinen, sisältäen metalli- ja happofunktiot. (Juutilainen 2020) Katalyytin happo-osa ja metalliosa edistävät eri reaktioita (Suokas 2022).

Reformoinnissa tapahtuu useita erilaisia kemiallisia reaktioita, kuten nafteenien dehydraus, parafiinien ja nafteenien isomerointi, parafiinin dehydro sykliointi, vetykrakkaus ja dealkylointi. Tyypillisimmät ovat kuitenkin dehydro syklioituminen, dyhydraus, isomeroituminen ja vetykrakkaus. Reformoinnin aikana suoraketjuiset yhdisteet haaroittuvat ja sykliiset yhdisteet aromatisoituvat. Tämän seurauksena syntyy myös jonkin verran vetyä. (Juutilainen 2020; Jarullah et al. 2023)

4.1 Dehydraus

Dehydraus on yksi katalyyttisen reformoinnin reaktioista. Dehydrauksessa nafteenit muuttuvat suoraan aromaattisiksi komponenteiksi. Dehydraus on katalyyttisen reformoinnin nopein ja eniten oktaania lisäävä reaktio. Reaktion syöttöaineessa nafteenien koostumuksen täytyy olla mahdollisimman korkea, jotta reaktio voi tapahtua nopeasti. Reaktiossa sykloheksaani, metyylyisykloheksaani ja dimetyyli sykloheksaani muutetaan erilaisiksi aromaattisiksi aineiksi, kuten benseeniksi, tolueeniksi ja ksyleeniksi. Dehydraus tuottaa myös eniten vetyä verrattuna muihin reformointireaktioihin, sillä jokaista aromaattiseksi muutettua nafteenimoolia kohti valmistuu kolme moolia vetyä. Reaktio on endoterminen, se tapahtuu nopeasti korkeassa lämpötilassa ja matalassa paineessa, minkä johdosta vedyn tuotanto on suurta. (Balci et al. 2017)



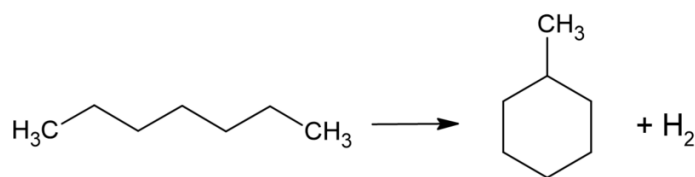
(3)

(Balci et al. 2017)

4.2 Dehydro syklistoituminen

Dehydro syklistointireaktiossa muutetaan parafiineja syklistiksi yhdisteiksi eli nafteeneiksi. Muihin katalyyttisen reformoinnin reaktioihin verrattuna tämä on kuitenkin epäedullisin, koska reaktiot tapahtuvat hitaasti ja vaativat pitkän viipymääjan reaktoreissa (Suokas 2022).

Reaktiossa katalyytin sekä metalli- että happo-osat ovat aktiivisia. Mitä korkeampi parafiinin molekyylipaino on, sitä suurempi mahdollisuus parafiinin syklistoitumiselle eli nafteenin muodostumiselle on. Huomioitavaa on kuitenkin, että korkea molekyylipaino myös voi vaikuttaa negatiivisesti, sillä se lisää vetykrakkauksen riskiä. Dehydroauksen tavoin myös dehydro syklistoituminen on reaktiona endoterminen ja sitä parantaa korkea lämpötila ja matala paine. (Balci et al. 2017)



(4)

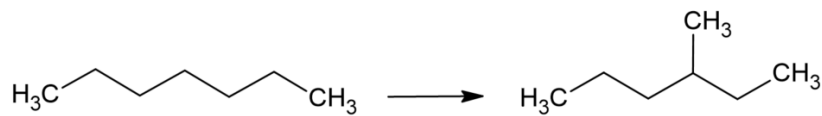
(Balci et al, 2017)

4.3 Isomeroituminen

Isomeroitumisella tarkoitetaan yleisesti yhdisteen rakenteen muovautumista uudelleen niin, että molekyylin molekyylipaino ei muutu, mutta rakenne muuttuu. Isomeroituminen on katalyytin happo-osan edistämä reaktio. Katalyyttisen reformatiion isomeroitumisreaktiossa N-parafiinit muokataan haarautuneiksi parafiineiksi, tyypillisesti i-parafiineiksi. Tämä nostaa tuotettavan reformatin okataanilukua. (Suokas 2022)

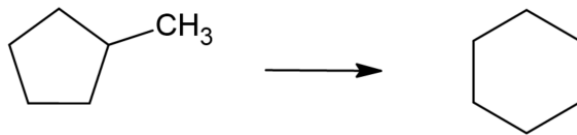
Isomeroitumisen negatiivinen puoli on se, että haaroittuneiden isomeerien muodostuminen ei ole termodynaamisesti edullista. Isomerointireaktio on eksoterminen, eli siinä vapautuu lämpöenergiaa, mikä ei ole bensiinin reformoinnissa toivottavaa. Bensiinin reformointireaktiot vaativat lämpöenergiaa, jonka vuoksi toivottuja ovat endotermiset reaktiot.

Lisäksi myös nafteenit joutuvat isomerointireaktioihin. Esimerkiksi alkyylisyklopentaanin muokkaaminen aromaattiseksi tarvitsee aluksi alkyynisyklopentaanin isomeroitumisen alkyylisykloheksaaniksi. (Balci et al. 2017)



(5)

(Balci et al. 2017)



(6)

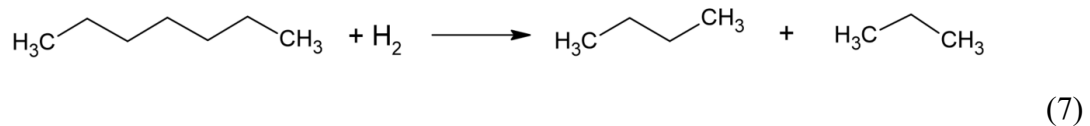
(Balci et al. 2017)

4.4 Vetykrakkaus

Vetykrakkautuminen tarkoittaa reaktiota, jossa vetyä liittyy pitkiin hiilivetyketjuihin hajottaen ketjut lyhyemmiksi. Tästä seuraa vedyn suurempi kuluminen ja pienempi reformaatin saanto. (Suokas 2022) Tämän vuoksi reaktion ei haluta tapahtuvan muissa reformointiprosessin vaiheissa (Balci et al. 2017).

Vetykrakkauksessa parafiinit muodostavat katalyytin happo-osan toiminnan takia kevyempiä parafiineja. Tämä reaktio saa aikaan parafiinien poistumisen bensiinin

kiehumisalueelta ja edelleen aromaattisten yhdisteiden konsentroitumisen reformaattivirtaan. Tällöin reformaatien oktaaniluku kasvaa, mikä on lopputuloksen kannalta suotavaa. (Balci et al. 2017). Vetykrakkautuminen on isomeroitusreaktion tapaan eksoterminen reaktio ja sitä suosii reaktorin korkea paine sekä lämpötila (Suokas 2022)



(Balci et al. 2017)

5 REFORMOINTIMENETELMIEN KEHITTÄMINEN

Bensiinin jalostuksen reformointiprosessissa suorituskykyyn on mahdollista vaikuttaa erilaisten muuttujien kautta. Näitä muuttujia ovat mm. katalyytin tyyppi, reaktoreiden syöttöjen lämpötilat, reaktoreiden painetaso ja yksikön syöttöjen koostumus. Lisäksi reformointiprosessin suorituskykyyn vaikuttaa katalyytin aktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus (Suokas 2022). Reformointimenetelmien kehittäminen on tarkoittanut sekä prosessin muuttujiin että katalyyttien suorituskykyyn vaikuttamista. Merkityksellistä tässä tutkimus- ja kehittämistyössä ovat olleet uusien, entistä selektiivisempien, stabiilimpien ja heikommin deaktivoituvien katalyyttien kehittämisessä, reformointireaktion ominaisuuksien tutkiminen sekä uusien reaktoriyppien ja toimintatapojen kehittäminen paremman saannon ja käyttöolosuhteiden saamiseksi. (Rahimpour 2013)

Katalyyttityypin valinnassa arvioidaan reformointiprosessin roolia, sekä yksikkörajoitteita. Esimerkiksi Suokas on kuvannut opinnäytetyössään (2022) Porvoon jalostamon reformointiyksikössä käytössä oleva katalyyttiä. Tämä on Al_2O_3 -pohjainen platina/tina -kaksimetalikatalyytti. Platinapitoisuus katalyytissa on 0,29 painoprosenttia ja katalyytti on pallonmuotoista, mikä mahdollistaa katalyytin jatkuvatoimisen siirron

yksikön reaktoriosan ja katalyytin regenerointiosan välillä (ns. CCR-reaktio, Continuous Catalyst Regeneration).

Reformointiprosessin reaktiot tapahtuvat katalyytin happo- sekä metalliosien edistämistä. Ilman katalyytin regenerointia ne kuitenkin passivoituisivat operoinnin myötä. Katalyytin happo- sekä metalliosien aktiivisuus palautetaan jatkuvatoimisessa regenerointiosassa. (Suokas 2022).

Korkeaoktaanisten bensiinien valmistuksessa bifunktionaalisella katalyytillä on merkittävä rooli halutun lopputuotteen saamiseksi. Katalyyttien kehittyminen yksimetallisista kolmimetallisiksi on parantanut niiden suorituskykyä ja vakautta. Kolmannen metallin lisääminen kaksitoimiseen metalliseen Pt-Re/Al₂O₃ katalyyttiin saa aikaan muutoksia reformointikatalyytin, sekä happamissa, että metallisissa funktioissa. Kyseistä menetelmää kokeiltiin lisäämällä katalyyttiin galliumia (Ga) vaihtelevia määriä. Galliumin lisääminen katalyyttiin sai aikaan kokonaishappamuuden pienenemisen. (Balci et al 2017; Vicerich 2009). Kuten galliumin lisääminen katalyyttiin aiheutti happamuuden pienenemisen, myös germaniumin (Ge) lisääminen vaikutti katalyytin happo- ja metallifunktioihin. Ge:n lisääminen vaimensi hapon voimakkuutta, sillä se aiheutti muutoksia hapon lujuusjakaumassa. (Balci et al 2017; Mazzieri 2009). Katalyyttiin voidaan myös lisätä kolmantena metallina indiumia (In). Indiumin lisääminen vaikuttaa katalyyttisuoritukseen kahdesti, sekä; happo-, että metallifunktioihin. Indiumin lisääminen vaikuttaa katalyytin happokohtien määrään, joka johtaa merkittävästi happokatalysoimien reaktioiden määrään, kuten n-alkaanien isomeroitumiseen. (Balci et al 2017; Benitez 2009)

6 VETY BENSIININJALOSTUKSEN SIVUTUOTTEENA

Katalyyttisen reformoinnin haluttu lopputuote on vuosikymmenien ajan ollut korkeaoktaaninen bensiini. Nykyään on kuitenkin huomattu, että reformoinnista pystytään saamaan sivutuotteena myös muita tuotteita. Esimerkiksi katalyyttisen reformoinnin aikana sivutuotteena syntyy monella tapaa arvokasta vetyä. Vedyn määrä on kuitenkin hyvin vähäinen ja se usein hyödynnetään öljyn jalostuksen muissa osaprosesseissa. Vedyn saannon kasvattamiseksi ja optimoimiseksi, on kehitetty eri menetelmiä. (Nafees et al. 2021)

Kuten aiemmin on kuvattu, reformointiprosessissa myös vetykrakkautuminen on mahdollista, jolloin muodostuu pienempiä hiilivetyjä sekä mahdollisesti muita kevyitä kaasuja kuten propaania ja butaania. (Polovina et al. 2018; Luosujärvi 2012; Pishnamazi et al. 2020). Lisäksi tuotettu reformaatti sisältää petrokemian teollisuudelle arvokkaita aromaattisia aineita, kuten bentseeniä, tolueenia ja ksyleeniä (Rahimpour et al. 2013).

Vetytalouden potentiaalia ja tuotantoon liittyviä haasteita on tutkittu jo 1900-luvun loppupuolelta lähtien. Vedylle tunnetaan nykyisin useita erilaisia tuotantotapoja, mutta kaupallisen tuotannon kannalta toimivia teknologioita ei ole juurikaan. Vedyn tuotannon muuttaminen kustannustehokkaaksi ja ilmaston kannalta kestäväksi tulee edellyttämään vielä aikaa ja vaatii lisätutkimuksia. Lähivuosikymmenien kuluessa vetytalous tulee ottamaan yhä suurempaa roolia ja yleistymään. Merkittävänä voidaan pitää vetytalouden asemaa osana tulevaisuuden energiantuotantoa ja siihen tullaan kiinnittämään huomiota. Aiemminkin vetytalous on kerännyt kiinnostusta, mutta varsinaista läpimurtoa ei ole kuitenkaan vielä tapahtunut. Aiemmin kehittämistyö on keskittynyt lähinnä logistiikka- ja liikennesektoriin. Jatkossa voi olla toisin, sillä vedyn potentiaalista keskustellaan useilla eri sektoreilla globaalisti ja aihe kiinnostaa myös poliittisesti. (Kiesilä 2021)

Perinteisesti reformointiyksiköt ovat suunniteltu ja pakattu petireaktoreiksi, jossa niitä rajoittavat korkean paineen pudottaminen, katalyytissa tapahtuvat diffuusiorajoitukset, sekä radiaaliset ja aksiaaliset lämpötilan ja konsentraation gradientit. Uudentyyppisissä reformointiyksiköissä käytetään ns. kalvoerottelumenetelmää, jossa syötettä johdetaan

kalvoavusteisiin petireaktoreihin. Reaktiota voidaan viedä eteenpäin ja tehostaa poistamalla vetyä tuotteista. Kyseisessä menetelmässä vety poistetaan selektiivisesti in-situ tuotekaasuista. Perinteisiin yksiköihin verrattuna rajoitteet ovat pienempiä ja reformoinnissa voidaan tuottaa enemmän aromaattisia aineita. (Nafees et al. 2021)

8 REFORMAATIN LASKENNALLINEN MALLINNUSMENETELMÄ

Reformaatin koostumuksen ennustamiseksi on kehitetty kineettinen malli, jonka avulla katalyyttisen reformaatioreaktiota voidaan optimoida ja parantaa. Mallin kehittäminen on hyvin tärkeää, sillä reformoinnissa muodostuu aromaattisia yhdisteitä, joiden pitoisuuksia on määritetty lainsäädännössä. Tämän takia bensiinin reformoinnissa pyrittiin vähentämään aromaattisten aineiden syntyä, mikä vaikutti negatiivisesti valmistuvan reformaatin oktaanilukuun. Mallin avulla on mahdollista ennustaa reformaatin koostumus yksityiskohtaisesti, jotta sekä oktaaniluku että aromaattiset pitoisuudet saadaan halutulle tasolle. Mallinnuksessa otetaan huomioon kaikki reformoinnissa tapahtuvat kemialliset reaktiot jokaista yksittäistä hiilivetyä kohtaan. (Ancheyta-Juarez & Villafuerte-Macias 2000)

Kyseinen malli hyödyntää prosessissa tapahtuvien reaktioiden niputettua matemaattista esitystä. Mallinnuksessa jokaista hiilivedyn reaktionopeutta kohtaan on kirjoitettu yhtälö:

$$\frac{dc_{10}^+}{d(\frac{1}{SV})} = k_{10}^+ C_{10}^+ = k_{10}^+ (C_{10} + C_{11}) \quad (8)$$

Edellä oleva yhtälö on myös mahdollista sieventää C_{10} ja C_{11} yksittäisten vakioiden k_{10} ja k_{11} funktiona.

$$\frac{dC_{10}^+}{d\left(\frac{1}{SV}\right)} = k_{10}C_{10} + k_{11}C_{11} \quad (9)$$

Tällöin:

$$k_{10} = \frac{k_{10}^+(R+1)}{(R+K)} \quad (10)$$

$$R = \frac{C_{10}}{C_{11}} \quad (11)$$

$$K = \frac{k_{11}}{k_{10}} \quad (12)$$

Selitykset muuttujille ja parametreille:

C_{10}^+ on hiilivety, joissa on 10 + 11 hiiliatomia.

k_{10}^+ on kineettinen vakio hiilelle, joissa on 10 + 11 atomia hiiltä

k_{10} on kineettinen vakio hiille, jossa on 10 atomia hiiltä.

C_{10} on hiilivety, joissa on 10 hiiliatomia.

k_{11} on kineettinen vakio hiilelle, jossa on 11 hiiliatomia

C_{11} on hiilivety, jossa on 11 hiiliatomia

SV on vaihtuma (space velocity)

(Ancheyta-Juarez & Villafuerte-Macias 2000)

9 YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET

Vaikka minkä tahansa fossiilisten polttoaineiden käyttäminen aiheuttaa ympäristöongelmia hiilidioksidin ja muiden kasvihuonekaasupäästöjen vuoksi, ne ovat edelleen tärkein energianlähde maailmassa (Rahimpour, 2013). Hiilivetypohjaisia polttoaineita käytetään laajasti, varsinkin kuljetusalalla, jolloin niiden tuottamat päästöt vahvistavat kasvihuoneilmiötä ja aiheuttavat globaalin ilmastomuutoksen. Öljytuotteiden käyttöä on pyritty laajasti jo jonkin aikaa korvaamaan uusiutuvilla energianlähteillä, mutta kehitys on ollut hidasta eikä hiilivetypohjaisille polttoaineille ole löydetty riittävästi korvaavia tuotteita.

Jotta bensiinin käytöstä voidaan muokata mahdollisimman ilmastoystävällistä, on sen käyttöä koskevaa lainsäädäntöä tiukennettu. Nykyinen lainsäädäntö edellyttää bensiiniltä korkeaa oktaanilukua. Tällä voidaan välttää viiveettä ja epätasapainoa palamisreaktion ja ajoneuvon moottorin liikkeiden välillä. (Nafees et al. 2021; Euroopan parlamentti 2023)

Society of Automotive Engineersin tutkimuksen mukaan bensiinin oktaaniluvun lisääminen voi vähentää polttoaineen kulutusta vähintään 7 %. Yhdistettynä pieniin muutoksiin moottoreissa, oktaaniluvun nousu voisi vähentää bensiinikäyttöisten moottoriajoneuvojen hiilidioksidipäästöjä 20 miljoonalla tonnilla vuodessa. Korkeampi oktaaniluku tarkoittaa myös joidenkin epäpuhtauksien (haihtuvien orgaanisten yhdisteiden, kuten bentseenin ja hiukkasten) vähenemistä, joilla on suora vaikutus eurooppalaisten terveyteen nykyään. (European Chemical Industry Council 2024)

Bensiininjalostuksen kehittämisessä myös vedyn talteenotolla ja jatkokäytöllä on merkittävä osuus ympäristövaikutusten arvioinnissa. 2000-luvulla huoli ilmastomuutoksesta kasvoi entisestään ja vedystä tuli liikennesektorilla keskeinen vaihtoehto. Kulkuvälineiden ja polttoaineiden kehitys on ollut kuitenkin hidasta. 2010-luvun lopulla ymmärrys vedyn hyödyntämisestä kasvoi ja tajuttiin, että ilmastomuutoksen hillintä vaikeutuu, jos vedyn ominaisuuksia ei osata hyödyntää, ja

tätä kautta myös vedyn talteenotto bensiininjalostuksessa on noussut entistä merkittävämpään rooliin. (Kiesilä 2021)

10 YHTEENVETO

Reformointia on käytetty ja kehitetty useita vuosikymmeniä, kun ympäristölainsäädäntö on samalla tiukentunut huomattavasti. Myös yleinen fossiilisista polttoaineista siirtyminen uusiutuviin energianlähteisiin on vaikuttanut reformointimenetelmien optimointiin ja kehittämiseen.

Reformointiprosessilla tarkoitetaan käytännössä matalaoktaanisen raaka-aineen muokkaamista lämmön, paineen ja katalyytin avulla korkeaoktaaniseksi reformaatiksi, eli teollisuusbensiinin sekoituskomponentiksi. Reformointia voidaan pitää bensiinin valmistuksen yhtenä tärkeimmistä osaprosesseista, sillä siinä vaikutetaan merkittävästi lopputuotteen laatuun.

Ympäristön näkökulmasta reformointiprosessia on viety useita askeleita eteenpäin, ja reformointiprosessin sivuttuotteina saatuja komponentteja, erityisesti vetyä, osataan hyödyntää nykyään hyvin monipuolisesti. Vedyn saannon parantaminen on merkittävä edistyminen myös koko kemianteollisuuden kannalta. Tulevaisuudessa fossiilisten polttoaineiden korvaaminen uusiutuvilla polttoaineilla todennäköisesti vaikuttaa reformointiprosessin kehittämistarpeisiin kokonaisvaltaisesti. Samalla energiatalouden ja reformaatiomenetelmien kehittämistä tarvitaan oletettavasti myös toisin päin: reformointiprosessin mekanismeista tulee osa vedyn tuotannon mekanismeja ja reformoinnin lopputuotteeksi pyritään yhä useammin saamaan vetyä.

11 LÄHDELUETTELO

Aatelo M., 1995. Lähteiltä tuotteiksi: öljyn tie. Tampere: Kemianteollisuus ry, Taloudellinen Tiedotustoimisto, Suomen Muoviteollisuusliitto, Öljyalan Keskusliitto. 159 s. ISBN 952-9597-355.

Ahlqvist, S., 2022. Petrokemianteollisuuden jätevedenpuhdistus. Oulu: Oulun yliopisto, Kandidaatintyö. 32 s. Saatavissa:
<https://oulurepo.oulu.fi/bitstream/handle/10024/20908/nbnfioulu-202205172107.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Ancheyta-Juarez, J, Villafuerte-Macias, E., 2000. Energy&Fuels, Kinetic Modeling of Naphtha Catalytic Reforming Reactions. Saatavissa:
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef0000274>

Alakangas, E., Hurskainen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J., 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia, VTT technology. Saatavissa:
<https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2016/T258.pdf>

Balci, V., Sahin I., Uzun, A. 2017. Chapter 6. Catalytic Naphtha Reforming. Teoksessa: Advances in Refining Catalysis. Toim. Üner, D. Chemical industries. S. 177-213. Boca Raton, CRC Press. 2017 ISBN 9781315370125

Breivik, R., Egebjerg, R., Topsoe, H. 2008. Coker naphtha hydrotreating. Digital Refining. Processing, Operations & Maintenance. Saatavissa:
<https://www.digitalrefining.com/article/1000153/coker-naphtha-hydrotreating> Viitattu 2.1.2024

Euroopan parlamentti, 2023. Ilmastonmuutos: ilmaston lämpenemistä aiheuttavat kasvihuonekaasut. Saatavissa:

<https://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/society/20230316STO77629/ilmastonmuutos-ilmaston-lampenemista-aiheuttavat-kasvihuonekaasut> Viitattu 29.11.2023

Jarullah, A.T., Ahmed, A.N., Altabbakh, B.A., Ahmed, A. M. 2023. Desing of New Composites Nano-Catalysts for Naphtha Reforming Process: Experiments and Process Modeling. Tikrit Journal of Engineering Sciences (2023) 30 (2), s. 46-59.

Juutilainen, N., 2020. Uusiutuvan kevytbensiinin hydroisomerointi, Metropolia Ammattikoulu, Insinöörintyö. Saatavissa:

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/346271/Juutilainen_Niina.pdf?sequence=2&isAllowed=y

Karppinen, S.M., 2017. Bensiinituotteiden seosten ominaisuuksien ennustaminen valmiiden laskentamallien avulla. Opinnäytetyö. Turun ammattikorkeakoulu.

Saatavissa:

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/124858/Karppinen_Suvi.pdf?sequence=1

Kiesilä, P. 2021. Vetytalous ja vedyn tuotanto eri teknologioilla. Teknistaloudellinen vertailu. Kandidaatintyö. Tampereen yliopisto. Saatavilla:

<https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/10024/133884/Kiesil%C3%A4Pyry.pdf>

Luosujärvi, J., 2012. Porvoon öljynjalostamon vedyn tuotannon optimointi. Metropolia ammattikorkeakoulu, Insinöörintyö. Saatavissa:

<https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/50833/Porvoono.pdf?sequence=1>

Nafees, T., Bhatti, A.A., Jadoon, U.K., Ahmad, F., Ahmad, I., Kano, M., Menezes, B.C., Ahsan, M., Syed, N.u.H. 2021. Model-Based Quality, Exergy, and Economic Analysis of Fluidized Bed Membrane Reactors. Membranes **2021**, 11, 765. Saatavissa:

[file:///C:/Users/Omistaja/Downloads/membranes-11-00765-v2%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Omistaja/Downloads/membranes-11-00765-v2%20(1).pdf)

Neste Oyj, 2022. Bensiiniopas. S. 16-23. Saatavissa:

https://www.neste.fi/sites/neste.fi/files/Neste_Bensiiniopas_12-2022_2.pdf Viitattu 25.10.2023

Nikkari, L., 2019. Hiilen muodostuminen katalysoidussa korkean lämpötilan reformoinnissa. Metropolia Ammattikorkeakoulu, Insinöörintyö. Saatavissa:

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/263627/Nikkari_Lauri.pdf?sequence=2

Olsen, T., 2014. An Oil Refinery Walk-Trougt, 2014. Saatavissa:

<https://www.aiche.org/sites/default/files/community/aiche-community-site-page/484801/cepbringsyouththemostbeneficialtechnicalchemeskills.pdf#page=16>

Pishnamazi, M., Nakhjiri, A.T., Rezakazemi, M., Marjani, A., Shirazian, S., 2020. Mechanistic modeling and numerical simulation of axial flow catalytic reactor for naphtha reforming unit. Plos One. viitattu 22.11.2023. Saatavissa:

<https://journals.plos.org/plosone/article/file?id=10.1371/journal.pone.0242343&type=printable>

Polovina, S., Vojtech, M., Dejanovic, I., Grujic, A., Stijepovic, M., 2018., Modeling a Reaction Section of a Commercial Continuous Catalytic Reformer, Energy&fuels 2018, 32, 5, s. 6378-6396. Saatavissa:

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.energyfuels.7b03897?src=getfr>

Rahimpour, M. R., Jafari, M., Iranshahi, D., 2013. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review. Applied Energy, vol 109. S 79-93. Saatavilla:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913002766>

Rigutto, M.S., van Veen, R., Huve, L. 2007. Zeolites in Hydrocarbon Processing. Studies in Surface Science and Catalysis, Chapter 24. Vol 168, 2007, s 855-913, XXIII – XXVI.

Royal Global Energy, 2023. Reformate. Saatavissa:

<https://royalglobalenergy.com/service/reformate/> Viitattu 23.11.2023

Salminen, L., 2020. Reformointiyksikön stabilointiosan optimointi. Turun ammattikorkeakoulu, opinnäytetyö, 2020. Saatavissa:

<https://core.ac.uk/reader/323461770>

St1, Bensiini, 2023. Saatavissa:

<https://www.st1.fi/yrityksille/tuotteet/polttonesteet/bensiinit-ja-re85> Viitattu 31.10.2023.

European Chemical Industry Council, 2024 High Octane and CO₂ reduction.

Saatavissa: <https://www.sustainablefuels.eu/policy-priorities/high-octane-and-co2-reduction/> Viitattu 3.1.2024

Suokas, S., 2022. Opetusharjoitteet reformointiyksikön opetussimulaattoriin.

Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu. Saatavissa:

https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/754149/Suokas_Sanna.pdf?sequence=3&isAllowed=y

Suomen virallinen tilasto (SVT), 2019. Ilmapäästöt toimialoittain [verkkodokumentti]

Helsinki: Tilastokeskus. Saatavissa:

https://www.stat.fi/til/tilma/2019/tilma_2019_2021-09-30_tie_001_fi.html

VBOLT Energy Recycling Technology, 2022. Crude Oil Processing. Saatavissa:

<http://fi.oilrecycleplant.com/news/crude-oil-processing-60170106.html> Viitattu 4.11.2023

U.S. Energy Information Administration, 2013. Catalytic Reforming boosts octane for gasoline blending. Today In Energy, Independent Statistic and analysis. Saatavissa: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=10731> Viitattu 23.10.2023