

# PE2-TEHTAAN LAADUNVAIHTOJEN OPTIMOINTI

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Muovitekniikan koulutusohjelma  
Opinnäytetyö  
Kevät 2009  
Mervi Heinaro

## ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö suoritettiin Porvoossa Borealis Polymers Oy:lle syyskuun 2008 ja huhtikuun 2009 välisenä aikana. Tavoitteena oli tutkia laadunvaihtoja sekä parantaa niiden sujuvuutta että toistettavuutta.

Haluan kiittää kaikkia työssäni mukana olleita. Erityisesti haluan kiittää työnohjaajaani Sanna Martinia ja muita työtovereitani, jotka jaksoivat vastata loputtomiin kysymyksiini. Suuri kiitos kuuluu myös perheelleni ja läheisilleni, jotka kannustivat ja auttoivat minua opinnäytetyöni valmiiksi saattamisessa.

Lahdessa 14.4.2009

Mervi Heinaro

Lahden ammattikorkeakoulu  
Muovitekniikan koulutusohjelma

HEINARO, MERVI: PE2-tehtaan laadunvaihtojen optimointi

Muovitekniikan opinnäytetyö, 34 sivua, 9 liitesivua

Kevät 2009

TIIVISTELMÄ

---

Opinnäytetyön tavoitteena oli kartoittaa polyeteenin tuotantoprosessin nykytilanne laadunvaihtojen aikana. Nousseet tuotantonopeudet aiheuttavat monia muutoksia prosessin operointitapoihin. Toisena tarkoituksena oli analysoida kaasufaasireaktori- ja pellettinäytteiden luotettavuutta.

Työn kirjallisessa osassa on perehdytty keskeisiin prosessinhallintamenetelmiin ja polyeteenin tuoteominaisuuksiin vaikuttaviin prosessiparametreihin. Lisäksi käsitellään polyeteenin laadunvalvontamenetelmiä ja tutkitaan laadunvaihtojen yleisperiaatteita.

Työn käytännön osassa on tutkittu nousseiden tuotantonopeuksien aiheuttamia muutoksia. Tarkastelun kohteina olivat sivusyöttöjen määrät, näytetulosten luotettavuuden tutkiminen, muutosten viipymääaikojen määrittäminen, prosessiparametrien tutkiminen ja tulosten tulkitseminen. Prosessiparametrien muutokset ja oikeanlainen hallinta ovat tämän opinnäytetyön tärkeimpiä käsitteitä.

Projektin tutkimustulosten perusteella tehtiin merkittäviä havaintoja prosessin operointiin liittyen. Näytteiden luotettavuutta tutkittaessa huomattiin, että parannettavaa on vielä paljon, jotta näytteistä saadaan edustuskelpoisia.

Avainsanat: kaasufaasireaktori, loop-reaktori, laadunvaihto, polyeteeni

Lahti University of Applied Sciences  
Faculty of Technology

HEINARO, MERVI: Optimisation of grade changes in a PE2 factory

Bachelor's Thesis in Plastics Engineering, 34 pages, 9 appendixes

Spring 2009

## ABSTRACT

---

This thesis examines the current situation of grade changes in the polyethylene production process. Rising production speeds are leading to changes in process operations. The second purpose of the thesis was to analyse the reliability of gas phase and pellet samples.

The theory part concentrates on the central process parameters which have an effect on process control methods and product features of polyethylene. In addition, the thesis deals with the quality control methods for polyethylene and general principles of grade changes.

The practical section, deal with the changes caused by growing production speeds in more detail. Attention was paid to the amount of side feeds, the reliability of samples, lag time of changes and process parameters. The focus of the thesis was on the changes in process parameters and on how to control the parameters.

The study results provided remarkable observations concerning process operations. When exploring the reliability of the samples it was found that there is still a lot to improve to get the samples representative.

Key words: gas phase reactor, loop reactor, grade change, polyethylene

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	BOREALIS POLYMERS OY	2
2.1	Yleistä	2
2.2	Borstar®-prosessi	2
3	LAADUNVAIHTOJEN NYKYTILANNE JA ONGELMAT	4
4	POLYMEERI NÄYTTEIDEN LUOTETTAVUUS JA MITTAUKSET	5
4.1	Näytteiden luotettavuus	5
4.2	Polyeteenipulverille tehtävät mittaukset	6
4.2.1	Tiheyden määrittäminen	6
4.2.2	Sulaindeksin määrittäminen	8
5	LAADUNVAIHDON PARAMETRIT	10
5.1	Yleistä	10
5.2	Sulaindeksi ja siihen vaikuttavat prosessimuuttujat	11
5.3	Tiheys ja siihen vaikuttavat prosessimuuttujat	13
5.4	Prosessimuuttujien vaikutus tuoteominaisuuksiin	14
6	PROSESSIN OPEROINTI	16
6.1	Loop-reaktori	16
6.2	Kaasufaasireaktori	18
7	LAADUNVAIHTOJEN ANALYSOINTI	19
7.1	Laadunvaihtojen yleisperiaatteet	19
7.2	Laadunvaihtojen valitseminen	21
7.3	Näytteet ja prosessiparametrit	21
8	SIVUSYÖTÖT	22
9	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	23
9.1	Näytteenotto	23
9.2	Näytteiden luotettavuus ja tasalaatuisuus	25
9.3	Standardipoikkeamavertailu	26
9.4	Näytteen vanhennuskoe	27

9.5	Laadunvaihdot	30
9.5.1	Viipymääjat	30
9.5.2	Valittujen laadunvaihtojen tarkastelu	30
9.5.3	Sivusyötöt	33
10	YHTEENVETO	34

SANASTO

**Bimodaalinen moolimassajakauma** tarkoittaa kaksihuippuista moolimassajakaumaa.

**Cpk – luku** on suorituskykyindeksi

**DENS [g/m<sup>3</sup>]** on tiheyden lyhenne

**Kaasufaasireaktori** on toinen bimodaalisen polyeteenin valmistuksessa tarvittava reaktori.

**Komonomeeri** sisältää kaksi tai useampia monomeerejä.

**Kopolymeeri** on polymeeri, jonka molekyylin rakenneyksikköinä on kahden- tai useammanlaisia meerejä.

**Loop-reaktori** on silmukkareaktori ja toinen bimodaalisen polyeteenin valmistuksessa tarvittava reaktori.

**Meeri** on yhdestä monomeerimolekyylistä muodostunut polymeerimolekyylin osa.

**Moolimassajakauma** on erisuuruisten polymeerien molekyylimäärä suhteessa molekyyliketjujen pituuteen.

**Prepoli** on esipolymerointireaktori eli pieni silmukkareaktori

**Sulaindeksi (melt flow rate) [g/10 min]** tarkoittaa spesifisestä suulakkeesta 10 min aikana ulos puristuvaa muovin massaa grammoina.

**LLD** ( Linear Low Density )

## 1 JOHDANTO

Kasvaneet tuotantonopeudet ja muuttuneet tuotesykliit ovat aiheuttaneet laadunvaihto-ohjeiden ja sivusyöttömäärien päivittämistarpeen.

Sivusyöttöpolymeeri aiheuttaa prosessissa ongelmatilanteita varastoitavuuden takia. Ennen pelletointia se varastoidaan samoihin siloihin laatupolymeerin kanssa. Jos prosessissa tapahtuu häiriöitä ja laatupolymeerille tarvitaan enemmän tilaa, voi sivusyöttöpolymeeri aiheuttaa sen, ettei kaikki laatupolymeeri mahdu sille varattuihin siloihin. Sivusyöttöpolymeeri tulisi saada minimoitua ja siirtää mahdollisimman nopeasti pois siloista, joihin se väliaikaisesti varastoidaan ennen käyttöä.

Kaasufaasi- ja pellettinäytteiden luotettavuus on tullut ajankohtaiseksi tiukentuneiden laatumääritteiden takia. Näytteiden luotettavuuteen vaikuttavat monet asiat, kuten näytteenottotapa, näytteen käsittely sekä näytteenottaja. Näytteenotto-ohjeiden noudattaminen sekä ymmärtäminen että näytteen käsitteleminen ovat jokapäiväisiä rutiineja, joilla valvotaan tuotettavan polymeerin laatua. Tästä syystä on tärkeää, että tuotannon käytössä on selkeät, ymmärrettävät ja ajan tasalla olevat ohjeet.

Muuttuneiden tuotantonopeuksien takia myös reaktoreissa tehtyjen muutosten läpimenoajat ovat muuttuneet. Muutosten läpimenoajat kertovat, milloin tehtyjen reaktoriolosuhteiden muutokset näkyvät tuotetussa polymeerissä.

Tässä työssä tullaan tarkastelemaan kaikkia edellä mainittuja ongelmia, ja niihin perehdytään tarkemmin työn eri osioissa. Tarkoituksena on parantaa prosessin sujuvuutta ja tuotettavan polymeerin tasalaatuisuutta.



## 2 BOREALIS POLYMERS OY

### 2.1 Yleistä

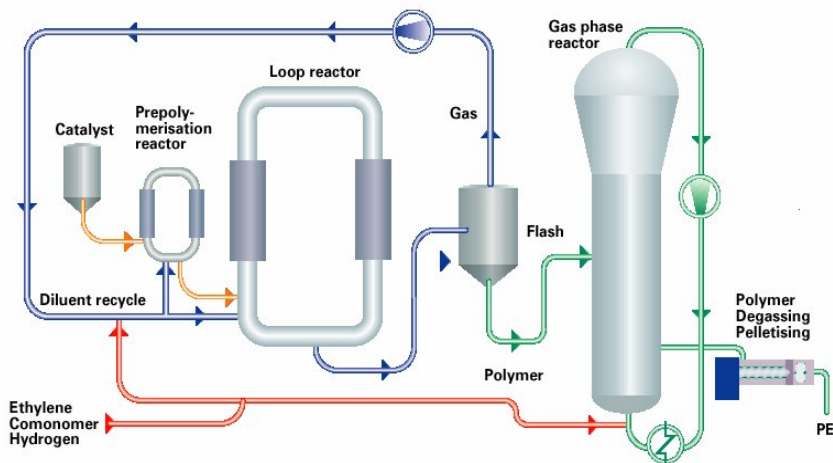
Borealis Polymers Oy on kansainvälinen yhtiö, joka valmistaa polyolefiinituotteita infrastruktuuriin, autoteollisuuteen sekä kehittyneille pakkausmarkkinoille ympäri Eurooppaa, Lähi-itään sekä Aasiaan. Porvoon toimintayksikkö syntyi vuonna 1994, kun Neste Oy ja norjalainen Statoil yhdistivät muovituotantonsa yhteisesti omistettuun yhtiöön. Nykyään Borealis on Abudhabilaisen International Petroleum Investment Company:n (IPIC) (64 %) ja Itävaltalaisen OMV AG:n (36 %) omistuksessa. Porvoon tehtailla työskentelee tällä hetkellä noin 850 työntekijää. Suomen yksikössä on tuotannon lisäksi myös innovaatiokeskus. (Borealis Polymers Oy 2009.)

### 2.2 Borstar®-prosessi

PE2-tehdas on Borstar® periaatteella toimiva laitos. Borstar®-prosessi koostuu kahdesta eri reaktorista: loop-reaktorista ja kaasufaasireaktorista (Gase Phase Reactor, GPR). Molemmissa reaktoreissa voidaan tuottaa sekä pitkiä, että lyhyitä polymeeriketjuja. Prosessi on toimivin tuottaessa lyhyet polymeeriketjut loop-reaktorissa ja pitkät polymeeriketjut kaasufaasireaktorissa. Polymeroinnin ensimmäinen vaihe tapahtuu pienessä silmukkareaktorissa (prepoli), josta reaktiotuote siirretään loop-reaktoriin. Loop-reaktorissa eteeni polymeroidaan hiilivedyn toimiessa inerttinä väliaineena. Näin tuotetaan haarautumatonta polyeteeniä, jolla on pieni moolimassa. Tämän jälkeen tuote siirretään kaasufaasireaktoriin, johon lisätään eteeniä, vetyä sekä komonomeeriä. Kaasufaasireaktorissa saadaan aikaan suuren moolimassan omaavaa polyeteeniä, jolla on lyhyet ketjuhaaraumat ja joka polymeroituu samaan katalyyttipartikkeliin. Loop-reaktorin olosuhteet ovat erittäin vaativat, sillä paine ja lämpötila ylittävät

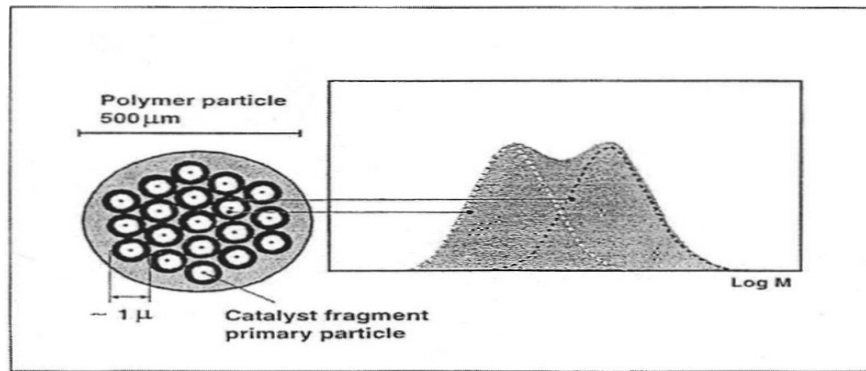
lisäaineena käytetyn komonomeerin kriittisen lämpötilan ja paineen. Tällaisissa olosuhteissa lisäaineen olomuoto on sekä kaasu että neste. (Patentti WO 92/12182; Patentti WO 96/18662). Kuviossa 1 on esitetty Borstar®-prosessin kuvaus.

**Borstar PE process flow diagram**



KUVIO 1. Borealiksen Borstar®-prosessin kuvaus (Borstar PE2 Plant Introduction 2008.)

Borstar®-prosessissa tuotettu polymeeri on bimodaalista. Tällaisella polymeerillä on leveä moolimassajakauma joka koostuu kahdesta erilaisesta molekyylipainojakaumasta. Molempia jakaumia voidaan muokata erikseen, jolloin saavutetaan juuri tietyille tuotteille halutut ominaisuudet. Bimodaalinen moolimassajakauma antaa tuotteelle paremmat mekaaniset ja työstöominaisuudet. Korkean ja matalan molekyylipainon jakeet ovat sekoittuneet toisiinsa tasaisesti bimodaalisissa polymeereissä. (Arjoranta 2006, 13). Kuviossa 2 on esitetty bimodaalisen polymeerin moolimassajakauma.



KUVIO 2. Bimodaalisen polymeerin rakenne (Arjoranta 2006, 13.)

### 3 LAADUNVAIHTOJEN NYKYTILANNE JA ONGELMAT

PE2-tehtaan laadunvaihto-ohjeet ovat ajalta, jolloin tuotantonopeudet olivat paljon alhaisempia ja tuotesykli erilaisia. Ohjeet kaipasivat päivityksiä ja mahdollisia parannuksia, jotta laadunvaihtoista saadaan entistäkin jouhevampia ja tuotteista tasalaatuisempia. Tästä syystä eri prosessiparametrien arvot kaipasivat tarkistusta ja oikeiden arvojen uudelleen määrittämistä. Samalla tutkittiin muutosten viipymäaikoja reaktoreissa laadunvaihdon aikana. Viipymäajat vaikuttavat siihen, kuinka nopeasti prosessissa tapahtuviin muutoksiin reagoidaan ja kuinka kauan muutoksen näkyminen kestää tuotettavassa polymeeripulverissa.

Eräs ongelma oli laadunvaihtoissa tuotettava laadunvaihtotuote, eli sivusyöttöpolymeeri, ja sen määrä. Sivusyöttöpolymeeri aiheuttaa ongelmia varsinkin silloin, kun ajetaan lyhyitä kampanjoita eli tuote-eriä. Jos sivusyöttöpolymeeriä on kertynyt suuria määriä ja seuraava kampanja on lyhyt, vaarana voi olla, ettei kaikkea sivusyöttöpolymeeriä pystytä syöttämään sivusyöttönä sille tarkoitettuun laatuun. Koska varastointi on rajoitettu vain muutamaan siiloon, täytyisi polymeerin kiertää mahdollisimman nopeasti niiden kautta. Tarkoituksena olisi saada sivusyöttöpolymeerin määrä mahdollisimman pieneksi. Näin ollen sen syöttäminen sivusyöttönä on paljon nopeampaa.

Näytteenottojen varmuus ja laatu vaativat myös tutkimista. Laadunvaihtojen seuranta tehdään prosessissa näytteiden tulosten perusteella. Näin ollen on hyvin tärkeää, että näytteet ovat edustuskelpoisia ja luotettavia. Näytteenottotavat poikkeavat toisistaan riippuen näytteenoton suorittavasta henkilöstä, vuorosta ja rutiineista. Näytteiden tulosten tasalaatuisuuden kannalta on hyvin merkittävää, kuinka näytteenotot suoritetaan ja miten näytteitä käsitellään.

## 4 POLYMEERI NÄYTTEIDEN LUOTETTAVUUS JA MITTAUKSET

### 4.1 Näytteiden luotettavuus

Jokaisesta laadunvaihdosta otettiin kaasufaasireaktorista näytteitä tunnin välein, ja näillä näytteillä pyrittiin kartoittamaan näytteenoton luotettavuutta.

Luotettavuuden kartoittamiseen tarvittiin kuitenkin myös muita näytteitä tasaisen ajon ajalta, jolloin prosessiolosuhteissa ei tapahtunut muutoksia. Näiden näytteiden tulokset saatiin valmiista tietokannasta, minkä takia erillisiä näytteitä ei tarvinnut ottaa tasaisen ajon ajalta. Näytteiden ominaisuuksista työn kannalta kiinnostavimpia olivat sulaindeksi sekä tiheys. Tasaisen ajon ajalta otetuista kaasufaasireaktori näytteistä laskettiin Cpk-luvut, eli suorituskykyindeksit, sekä tiheys- että sulaindeksituloksille. Samoista näytteistä suoritettiin myös standardipoikkeamavertailu, joka kuvaa näytetulosten poikkeamaa keskiarvosta.

Näytteiden laatu ja tulokset saattavat vaihdella paljon riippuen eri tekijöistä, joita ovat esimerkiksi näytteenottaja, näytteenottoaika, näytteenottotapa, näytteen vanhennusaika, näytteen käsittely ja virheet näytetuloksissa. Tässä opinnäytetyössä keskityttiin virheiden minimoimiseen näytteenoton ja mahdollisen näytteen vanhennuksen aikana.

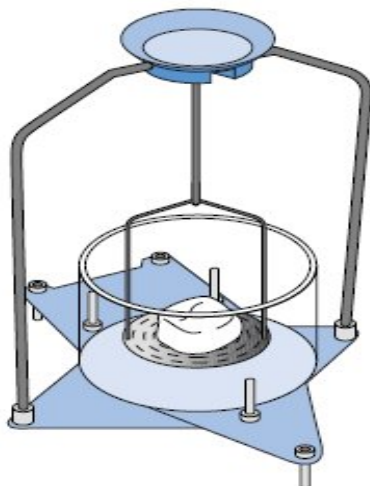
Näytteen vanhennusta testattiin eräällä LLD-tuotteella (Linear Low Density). Kokeen aikana näytteitä vanhennettiin pussi kiinni, pussi auki ja avoimessa astiassa. Jokaista tapaa testattaessa näytteille tehtiin sulaindeksimittaus viidentoista minuutin välein vanhentamattomasta näytteestä kuuteenkymmeneen minuuttiin asti. Jokaisen vanhennusajan jälkeen suoritettun sulaindeksimittauksen tulokset kirjattiin ylös ja taulukoitiin. Näytteet haettiin aina samaan aikaan samasta erästä.

## 4.2 Polyeteenipulverille tehtävät mittaukset

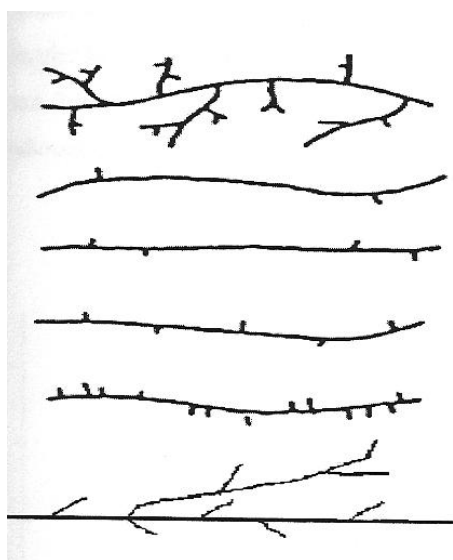
Näytteelle tehdään erilaisia mittauksia polymeerin laadun varmistamiseksi. Seuraavaksi käsitellään kaksi tärkeintä laadunvalvontatapaa, joita käytettiin hyväksi tässä opinnäytetyössä. Tiheys- ja sulaindeksitulokset määräävät suurilta osin sen, miten prosessia operoidaan.

### 4.2.1 Tiheyden määrittäminen

Näytteille suoritettiin tiheysmäärittäystestit QC-laboratoriossa (Quality Control), jonne näyte erikseen lähetettiin. Kiinteän muovikappaleen tiheysmäärittäystesti vaa'alla perustuu Arkhimedeen lakiin. Näytekappale punnitaan ensin ilmassa ja sen jälkeen sopivassa nesteessä. Liuoksena mittauksessa käytetään isododekaania. Vaakaan on asennettu laitteisto, joka sisältää punnitustyökalut sekä ohjelman tiheyden määrittämistä varten. Näytteen tiheys lasketaan punnitustuloksista ja upotusnesteen tiheydestä testauslämpötilassa ( $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Tiheyden määrittäminen perustuu ISO 1183 standardiin. (Density of polyolefins by using balance). Kuviossa 3 on esitetty tiheydenmittausyksikkö, joka asennetaan vaakaan. Kuviossa 4 on esitetty polyeteenin erilaiset rakenteet ja jako tiheyden perusteella.



KUVIO 3. Tiheydenmittausyksikkö (Density of polyolefins by using balance.)



Polyethylene	Density [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]
PE-LD	910-935
PE-HD	945-970
PE-MD	930-945
PE-LLD	910-930
PE-VLD	860-910
POP/POE	860-960

KUVIO 4. Polyeteenin rakenteet ja tiheydet (Arjoranta 2006, 11.)

Tiheys määritetään seuraavan kaavan mukaisesti:

$$\rho_S = \frac{m_{S,A} \cdot \rho_{IL}}{m_{S,A} - m_{S,IL}}$$

$\rho_S$  = näytteen tiheys 23 °C:ssa, kg/m<sup>3</sup>

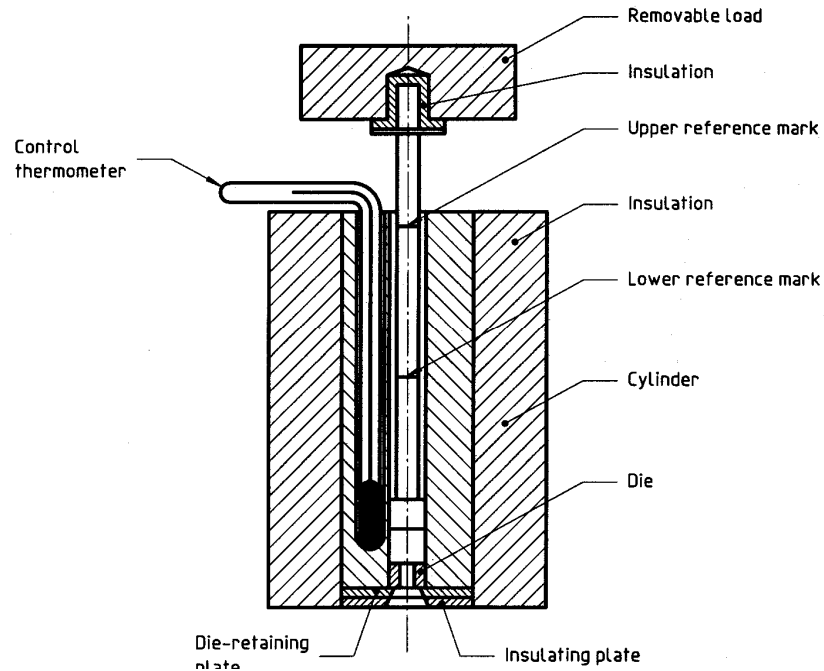
$\rho_{IL}$  = nesteen tiheys kg/m<sup>3</sup>

$m_{S,A}$  = näytteen paino ilmassa, g

$m_{S,IL}$  = näytteen paino nesteeseen upotettuna, g

#### 4.2.2 Sulaindeksin määrittäminen

Sulaindeksin määrittäminen tapahtuu myös QC-laboratoriossa käyttäen Davenport- tai Göttfert mittauslaitteistoa. Mitatut sulaindeksitulokset antavat tietoa polyeteenin virtausominaisuuksista, molekyyliarakenteesta ja työstettävyydestä. Sulaindeksimittaus suoritetaan puristamalla muovi tarkkaan spesifoidun suuttimen läpi tietyllä paineella ja tietyssä lämpötilassa. Sulaindeksi on se muovin massa grammoina, joka puristuu sulaindeksilaitteen suulakkeen läpi 10 minuutin aikana. Sulaindeksin määrittäminen perustuu ISO 1133-standardiin. Laitte on periaatteessa säädettävässä vakio- $\rho$ -lämpötilassa toimiva kapillaariviskosimetri. Muovi pakataan pystysuoraan sylinteriin ja puristetaan suuttimen läpi painolla varustetun männän avulla. Kuviossa 5 on esitetty sulaindeksimittauslaitteiston toimintaperiaatekuva. Taulukossa 1 on nähtävillä polyeteenimuovien sulaindeksien riippuvuus moolimassasta. Sulaindeksi on mitattu 190 °C:ssa 2,16 kg:n punnuksella. (Salminen 2006.)



KUVIO 5. Laitteiston kokoonpanokuva ja toimintaperiaate (Salminen 2006.)

TAULUKKO 1. Polyeteenimuovien moolimassa- ja sulaindeksialueet (Arjoranta 2006.)

Laatu	Moolimassa	Sulaindeksi g/10 min
PE-UHMW	> 1 000 000	
PE-HD/PE-MD	40 000 - 450 000	0,01 - 100
PE-LLD	90 000 - 400 000	0,1 - 100
PE-VLD	50 000 - 200 000	0,3 - 50
PE-LD	80 000 - 750 000	0,1 - 50



## 5 LAADUNVAIHDON PARAMETRIT

Tässä luvussa käsitellään merkittävimmät laadunvaihdon aikana tapahtuvat muutokset reaktoreissa sekä tuotettavassa polymeerissä. Muutosten lisäksi käsitellään eri parametrien vaikutusta prosessiolosuhteisiin sekä tuotettavaan polymeeriin.

### 5.1 Yleistä

PE2-prosessissa polymeerin ominaisuuksia säädetään esipolymerointi-, loop- ja kaasufaasireaktorissa sekä reaktoreiden välisellä tuotantonopeussuhteella. Näiden lisäksi tuoteominaisuuksia säädetään myös prosessiolosuhteilla. Loop- ja kaasufaasireaktorissa tuotettavan polymeerin ominaisuudet poikkeavat toisistaan huomattavasti, sillä loop-reaktorissa tuotetaan lopputuotteen lyhyet polymeeriketjut ja kaasufaasireaktorissa tuotetaan pitkät polymeeriketjut. Loop-reaktorissa tuotettu polymeeri syötetään kokonaisuudessaan kaasufaasireaktoriin, jossa vielä aktiivinen katalyytti jatkaa polymeroitumista. Esipolymerointireaktorin tärkeimpiä tehtäviä on vähentää polymeerin hienojakeen määrää. (Martin 2007, 6-7.)

Kaasufaasireaktorin tuote on sekoitus kaikkien reaktoreiden tuotteita. Sen prosessiolosuhteita säädetään niin, että lopputuotteelle saadaan halutut ominaisuudet. Kaikkien reaktoreiden polymeerin ominaisuuksia analysoidaan erikseen kunkin reaktorin jälkeen. Esipolymerointireaktorin tuotetta analysoidaan kuitenkin vain tarvittaessa. (Martin 2007, 6-7.)

Merkittäviä vaiheita prosessissa ovat laadunvaihdot, jolloin prosessissa syntyy erilaisia häiriöitä ja tuotetaan laatua, joka ei ominaisuuksiltaan sovi minkään tuotettavan tuotteen laaturajojen sisäpuolelle. Keskittyminen ja panostaminen

oikeisiin operointeihin ovat hyvin tärkeitä laadunvaihdon aikana. (Martin 2007, 6-7.)

## 5.2 Sulaindeksi ja siihen vaikuttavat prosessimuuttajat

Sulaindeksi ilmoitetaan yleisesti terminä MFR (Melt Flow Rate). Sulaindeksi kuvaa polymeerimolekyylin ketjun pituutta. Sulaindeksimittauksella saadaan nopeasti karkea kuva ketjujen keskimääräisestä pituudesta. Korkean sulaindeksin laaduilla polymeeriketjut ovat lyhyitä, ja tuote on tällöin pehmeää. Matalan sulaindeksin laaduilla tuote on kovaa ja polymeeriketjut pitkiä. (Martin 2007, 7.)

Esipolymerointi-, loop- ja kaasufaasireaktoreiden sulaindeksit sekä näiden reaktoreiden tuotteiden osuus lopputuotteessa vaikuttavat lopputuotteen sulaindeksiin. Jos sulaindeksi ei ole tavoitteessaan, selvitetään, mikä reaktoreista ei ole tavoitearvossaan ja korjataan se. Sulaindeksi voidaan korjata myös reaktoreiden välisellä tuotantonopeussuhteella. Tätä ei kuitenkaan käytetä lopputuotteen sulaindeksin säätöön, sillä tuotantonopeussuhteen muutaman yksikön muutos saattaa muuttaa lopputuotteen työstettävyyttä ja mekaanisia ominaisuuksia. Myös muut prosessiolosuhteet, kuten komonomeeri/eteeni -suhde ja reaktorien lämpötilat, käytetty katalyytti ja kokatalyytti vaikuttavat sulaindeksiin. Säädetäessä lopputuotteen ominaisuuksia asetetaan ensin loop-reaktorin sulaindeksi ja reaktoreiden välinen tuotantonopeussuhde tavoitearvoihinsa, ennen kuin kaasufaasireaktorin olosuhteisiin tehdään muutoksia. (Martin 2007, 8.)

Vedyllä on taipumus lopettaa polymeeriketjun kasvaminen. Eteenimolekyylin sijasta ketjun päähän liittyy vety-molekyylä, jolloin ketjun kasvu loppuu. Vety/eteeni -moolisuhde toimii päämuuttujana PE2 Borstar® prosessin sulaindeksin säädössä. Mitä korkeampi vety/eteeni -moolisuhde on, sitä korkeampi on sulaindeksi ja päinvastoin, mitä alhaisempi vety/eteeni -moolisuhde on, sitä pienempi myös sulaindeksi on. (Martin 2007, 8.)

Komonomeeri/eteeni -moolisuhdetta käytetään pääasiassa vain polymeerin tiheyden säätöön. Komonomeeri/eteeni -moolisuhteella ei säädetä tuotettavan polymeerin sulaindeksiä. Sen vaikutus on kuitenkin huomioitava säädettäessä prosessiolosuhteita, sillä komonomeeri/eteeni -moolisuhteen kasvu vaikuttaa myös tuotetun polymeerin sulaindeksiin nostaten tätä. Komonomeeri/eteeni -moolisuhteen pienentyminen taas laskee sulaindeksiä. Mikäli vaikutuksia ei ennakoita vety/eteeni -suhteen avulla, voi komonomeeri/eteeni -suhteen muutos vaikuttaa huomattavasti tuotetun polymeerin sulaindeksiin. (Martin 2007, 9.)

Kaasufaasi- ja loop-reaktoreiden tuotantonopeussuhteiden muuttuessa muuttuu myös tuotetun polymeerin sulaindeksi. Nostettaessa kaasufaasireaktorin osuutta kokonaistuotannosta laskee lopputuotteen sulaindeksi. Vastaavasti nostettaessa loop-reaktorin osuutta kokonaistuotannosta lopputuotteen sulaindeksi nousee. Tuotantonopeuksien suhdetta ei käytetä sulaindeksin säätöön, mutta sen vaikutus lopputuotteeseen on aina huomioitava. (Martin 2007, 9.)

Polymeeriketjun kasvuun ja sulaindeksiin voidaan vaikuttaa myös polymerointilämpötilalla. Lämpötilan vaikutus on samanlainen kuin vedyllä. Korkea lämpötila pysäyttää termisesti polymeeriketjun kasvun. Mitä korkeampi on polymerointilämpötila, sitä korkeampi on tuotetun polymeerin sulaindeksi. Polymerointilämpötilaa ei normaalisti käytetä sulaindeksin säätöön, vaan lämpötila pidetään aina polymeroinnin aikana vakiona lukuun ottamatta laadunvaihtoja. (Martin 2007, 9.)

Epäpuhtaudet eli katalyyttimyrkyt, kuten happi ja vesi sekä hiilidioksidi ja hiilimonoksidi vaikuttavat sulaindeksiin. Epäpuhtauksien lisääntyminen prosessissa havaitaan yleensä katalyytin tuottavuuden laskuna ja mahdollisena sulaindeksin muutoksena. Näitä muutoksia kompensoidaan tarvittaessa vety/eteeni -moolisuhdetta muuttamalla. (Martin 2007, 9.)

### 5.3 Tiheys ja siihen vaikuttavat prosessimuuttajat

Polymeerin tiheys on verrannollinen siihen sitoutuneeseen komonomeerin määrään. Tämä ilmoitetaan yleensä painoprosentteina (p- %). Tuotetun polymeerin tiheys on sitä alhaisempi, mitä enemmän tuotteeseen on sitoutunut komonomeeriä. PE2-tehtaalla käytetään komonomeerinä 1-buteenia ja 1-hekseeniä. Tiheys voidaan mitata sekä loop-, että kaasufaasireaktorin jälkeen. Loop-reaktorissa voidaan tuottaa sekä homo-, että kopolymeeriä. Tiheys mitataan loop-reaktorista vain tuottaessa kopolymeeriä. Lopullinen tiheys määräytyy kaikkien reaktoreiden tuotteiden yhteistuloksesta. Komonomeeripitoisuuden kasvu aiheuttaa reaktoreissa katalyytin aktiivisuuden nousua, mikä puolestaan näkyy tuotantonopeuden kasvuna reaktoreissa. Laadunvaihoissa eteeni reagoi nopeammin. Tästä aiheutuu eteenin määrän vähentyminen ja 1-buteeni/eteeni -moolisuhteen kasvu, joka tuottaa erittäin matalan tiheyden omaavaa polymeeriä. Tiheyden laskiessa myös tuotetun polymeerin pehmenemislämpötila laskee, jolloin reaktorin lämpötilaa on laskettava. (Martin 2007, 10.)

Tiheyden säätö tapahtuu loop- ja kaasufaasireaktorissa komonomeeri/eteeni -moolisuhteen tai syöttösuhteen avulla. Mitä korkeampi komonomeeri/eteeni -moolisuhte on, sitä matalampi on tuotetun polymeerin tiheys. Matalalla komonomeeri/eteeni -moolisuhteella saadaan tuotettua korkeamman tiheyden omaavaa polymeeriä. (Martin 2007, 11.)

Tuotetun polymeerin tiheyteen vaikuttaa myös tuotteen sulaindeksi: Mitä korkeampi sulaindeksi on, sitä kiteisempää tuote on ja sitä korkeampi on tuotettu tiheys. Vety/eteeni -moolisuhteella ei kuitenkaan säädetä tuotteen tiheyttä, mutta sen muutoksen vaikutukset tiheyteen on otettava huomioon komonomeeri/eteeni -moolisuhteessa. (Martin 2007, 11.)

Tuotantonopeussuhteita muutettaessa loop- ja kaasufaasireaktorissa muuttuu myös tuotetun polymeerin tiheys. Tuotantonopeuksien suhdetta ei käytetä tiheyden säätöön, mutta sen muutoksien vaikutukset on otettava huomioon. Nostettaessa kaasufaasireaktorin osuutta kokonaistuotannosta laskee lopputuotteen tiheys, ja vastaavasti nostettaessa loop-reaktorin osuutta kokonaistuotannosta nousee lopputuotteen tiheys. (Martin 2007, 11.)

#### 5.4 Prosessimuuttujien vaikutus tuoteominaisuuksiin

Tärkeimpien prosessimuuttujien vaikutus sulaindeksiin ja tiheyteen on esitetty taulukoissa 2 ja 3. Taulukot esittävät tuoteominaisuuksien muuttumista prosessimuuttujan kasvaessa ja muiden muuttujien pysyessä vakiona. Taulukko 2 kuvaa loop-reaktoria ja taulukko 3 kaasufaasireaktoria.

TAULUKKO 2. Tärkeimpien prosessimuuttujien vaikutus sulaindeksiin ja tiheyteen loop-reaktorissa (Martin 2007, 15.)

Prosessimuuttuja	Sulaindeksi	Tiheys
Lämpötila	↗	↘
Komonomeeri/eteeni suhde	↑	↓
Vety/eteeni suhde	↑	↑

TAULUKKO 3. Tärkeimpien prosessimuuttujien vaikutus sulaindeksiin ja tiheyteen kaasufaasireaktorissa (Martin 2007, 15.)

Prosessimuuttuja	Sulaindeksi	Tiheys
Lämpötila	↑	↗
Komonomeeri/eteeni suhde	↑	↓
Vety/eteeni suhde	↑	↗
GPR osuus	↓	↓

↑ = merkittävä suurentava/kasvattava vaikutus

↓ = merkittävä pienentävä/vähentävä vaikutus

↑ = suurentava/kasvattava vaikutus

↓ = pienentävä/vähentävä vaikutus

↗ = vähäinen suurentava/kasvattava vaikutus

↘ = vähäinen pienentävä/vähentävä vaikutus

## 6 PROSESSIN OPEROINTI

Tässä kappaleessa käsitellään loop- sekä kaasufaasireaktorin tärkeimpiä prosessimuuttujia, joilla vaikutetaan tuotetun polymeerin ominaisuuksiin. Nämä muuttujat olivat myös keskeisiä tarkasteltavia asioita työn aikana.

### 6.1 Loop-reaktori

Polymerointilämpötila vaikuttaa katalyytin tuottavuuteen. Liian korkea lämpötila saattaa aiheuttaa kiivaan ja hallitsemattoman reaktion. Lämpötila vaikuttaa myös polymeerin liukoisuuteen väliaineeseen. Korkeassa lämpötilassa polymeeriä liukenee enemmän, mutta lämpötilan noustessa selvästi yli kriittisen pisteen, liukenevuus laskee huomattavasti. Liian suuri liukenevien määrä saattaa aiheuttaa ongelmia prosessissa tukkien linjoja ja kertymällä reaktorin seinämille. Jokaisella tuotteella on sen tiheydestä riippuvainen maksimi polymerointilämpötila. Tätä lämpötilaa ei saa ylittää. Näin vältetään liian suuri liuenneiden määrä, partikkeleiden turpoamisvaara sekä loop-reaktorin tukkeutuminen. Laadunvaihdossa muutettaessa reaktorin lämpötilaa on se tehtävä hitaasti. (Martin 2007, 17–18.)

Eteenipitoisuus vaikuttaa suoraan katalyytin tuottavuuteen. Pitoisuuden on oltava hyvin lähellä ohjeistettua arvoa. Liian korkea eteenipitoisuus saattaa aiheuttaa ongelmia loop-reaktorin kierrätyspumppussa. Eteenipitoisuuden muutos aiheuttaa muutoksia myös tuotteen ominaisuuksiin vaikuttaviin suureisiin, kuten vety/eteeni -suhteeseen ja buteeni/eteeni -suhteeseen. Eteenipitoisuus on hyvä saada säädettyä mahdollisimman tasaiseksi, jotta tuotettava polymeeri olisi tasalaatuista ja operointi tasaista. (Martin 2007, 18.)

Komonomeeri pitoisuuden nostolla on taipumus nostaa katalyytin tuottavuutta, joka puolestaan lisää eteenin kulutusta. Suurentunut eteenin kulutus on huomioitava Komonomeeri/eteeni -suhteessa. Edelleen katalyytin tuottavuuden noustessa on huomioitava mahdollinen tuotannon kasvu loop- ja kaasufaasireaktoreiden välisessä tuotantonopeussuhteessa. (Martin 2007, 18.)

Loop-reaktorin vetysyöttö säädetään suhteessa propaaninsyöttöön. Vetytitoisuuden nousu aiheuttaa katalyytin tuottavuuden laskua, joka puolestaan vähentää eteenin kulutusta. Vähentynyt eteenin kulutus on huomioitava eteenin syötössä ja edelleen mahdollinen tuotannon lasku loop- ja kaasufaasireaktoreiden välisessä tuotantonopeussuhteessa. (Martin 2007, 19.)

Katalyytin syötön määrällä vaikutetaan suoraan tuotantonopeuteen, ja suurempi määrä katalyyttiä lisää tuotantonopeutta ja päinvastoin. Katalyytin epäpuhtaustasot saattavat vaihdella samalla tuotteella. Nämä erot vaikuttavat tuotantonopeuteen. Tästä johtuen katalyytin syöttömäärä ei ole aina vakio pidettäessä tuotantonopeus vakiona. Katalyytin syötössä muutokset tehdään varovasti, jotta reaktio ei pääsisi karkaamaan hallitsemattomaksi. (Martin 2007, 19.)

Eteenin syötöllä säädetään tuotantonopeutta ja katalyytin syötöllä pyritään pitämään vakioeteenipitoisuus. Loop-reaktorin laskeutumisjalkojen on pystyttävä poistamaan reaktorissa syntynyt polymeerimäärä, joka on huomioitava tuotantonopeutta nostettaessa. Vaarana voi olla reaktorin tukkeutuminen. Jäähdytyskapasiteetin on riitettävä tuotantonopeuden noston aiheuttamaan lämpenemiseen. Mikäli jäähdytys ei ole riittävä, on reaktio pysäytettävä välittömästi hätäpysäytysjärjestelmän avulla. (Martin 2007, 21.)

Kiintoainepitoisuus ja reaktion tuotantonopeus vaikuttavat suoraan polymeerin viipymäaikaan. Vähentämällä tuotantonopeutta ja/tai lisäämällä kiintoainepitoisuutta polymeerin viipymäaika reaktorissa kasvaa. Katalyytin tuottavuus ja väliaineen syöttökapasiteetti asettavat alarajan halutulle viipymäajalle. (Martin 2007, 22.)



## 6.2 Kaasufaasireaktori

Kaasufaasireaktorin polymerointilämpötila vaikuttaa katalyytin tuottavuuteen. Liian korkea lämpötila voi aiheuttaa kiivaan ja hallitsemattoman reaktion, mutta mahdollisimman suuren kapasiteetin ja matalan eteenin osapaineen vuoksi tavoitteena on lämpötilan maksimointi. (Martin 2007, 24.)

Eteenipitoisuus on tärkeää saada säädettyä mahdollisimman tasaiseksi sujuvan operoinnin ja tasalaatuisen tuotteen saamiseksi. Eteeniosapaineen muuttuminen vaikuttaa myös muihin tuotteen ominaisuuksiin vaikuttaviin suureisiin, kuten vety/eteeni -suhteeseen ja komonomeeri/eteeni -suhteeseen. (Martin 2007, 24.)

Katalyytin tuottavuus nousee, kun komonomeeripitoisuutta nostetaan. Katalyytin nousut tuottavuus lisää eteenin kulutusta, joka on huomioitava komonomeeri/eteeni -suhteessa. Näistä seikoista johtuen on myös huomioitava mahdollinen tuotannon kasvu loop- ja kaasufaasireaktoreiden välisessä tuotantonopeussuhteessa. (Martin 2007, 25.)

Vetypitoisuuden nosto vähentää katalyytin tuottavuutta. Vähentynyt katalyytin tuottavuus pienentää eteenin kulutusta, mikä on huomioitava eteenin syötössä. Tästä johtuva tuotannon lasku loop- sekä kaasufaasireaktorissa on huomioitava reaktoreiden välisessä tuotantonopeussuhteessa. (Martin 2007, 25.)

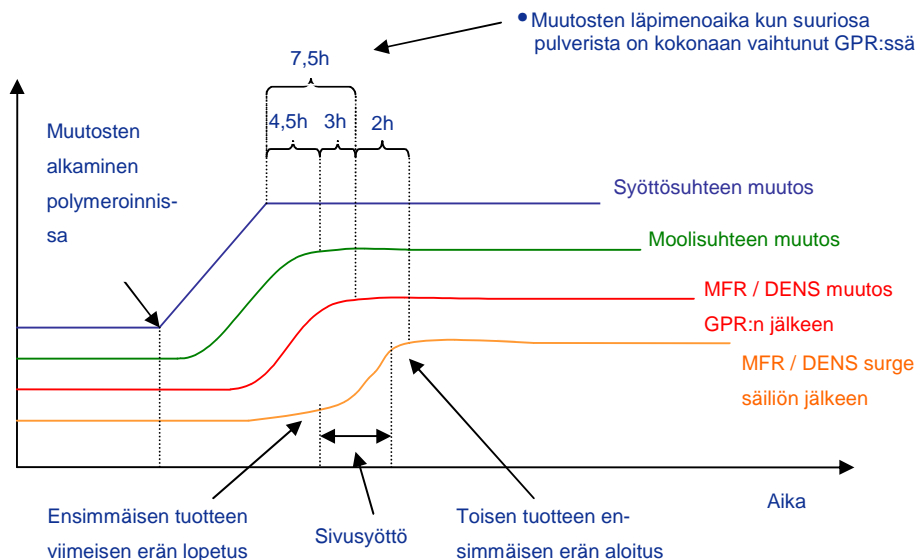
Tuotantonopeuden säätö kaasufaasireaktorissa tapahtuu eteenin syötöllä ja tuotantonopeuteen voidaan vaikuttaa myös muilla tekijöillä, mutta vain erityistapauksissa. Näitä tekijöitä ovat polymeeripetin pinta, kaasufaasireaktorin lämpötila ja kokatalyytin syöttö. (Martin 2007, 25–26.)

Polymeeripetin pinnan korkeus ja kaasufaasireaktorin tuotantonopeus vaikuttavat polymeerin viipymäaikaan kaasufaasireaktorissa. Nostamalla polymeeripetin pinnan korkeutta ja/tai vähentämällä tuotantonopeutta, kasvaa kaasufaasireaktorin viipymäaika. Suuret erot viipymäaikojen muutoksissa näkyvät suoraan tuotetun polymeerin laadussa. Viipymäajan kasvu vaikuttaa katalyytin tuottavuuteen nostoen sitä. Kaasufaasireaktorin operoinnissa on tärkeää huomioida myös loop-reaktorin viipymäaika, sillä loop-reaktorissa tehdyt muutokset näkyvät kaasufaasissa viiveellä. (Martin 2007, 26.)

## 7 LAADUNVAIHTOJEN ANALYSOINTI

### 7.1 Laadunvaihtojen yleisperiaatteet

PE2-tehtaan polyeteenituotannossa laadunvaihdot suoritetaan muuttamalla prosessiolosuhteita joko yhdessä tai molemmissa reaktoreissa (loop- ja kaasufaasireaktori). Prosessiolosuhteiden vaihto tapahtuu ilman katkoksia tuotannossa. Tästä johtuen siirryttäessä laadusta toiseen tuotetaan aina laatujen välissä sivusyöttöpolymeeriä, joka ei laadullisilta ominaisuuksiltaan ole sellaisenaan käytettävissä. Sivusyöttöpolymeeri kerätään siiloon, josta se syötetään pieninä määrinä seuraavan laadun joukkoon. Näin hukkamateriaalia ei synny ollenkaan. Kuviossa 6 on esitetty laadunvaihtojen yleisperiaatteet.



KUVIO 6. Laadunvaihtojen yleisperiaatteet

Olellainen osa laadunvaihtoja ovat muutosten viipymääjat reaktoreissa. Kuviossa 6 on nähtävissä muutosten suunta-antavat viipymääjat, ja ajat on määritetty tutkittavien laadunvaihtojen näytteiden ja prosessiparametritaulukoiden avulla. Pitkien viipymääikojen takia on laadunvaihtojen aikana tärkeää pysyä maltillisissa muutoksissa, sillä prosessi on erittäin herkkä pienillekin muutoksille, ja yhden parametrin muutos voi aiheuttaa useamman parametrin muutoksen.

Laadunvaihdot ovat merkittäviä vaiheita, jolloin prosessissa syntyy erilaisia häiriöitä. Laadunvaihdon aikana on tärkeää panostaa oikeisiin operointeihin, jotta vältetään prosessin ylimääräiset häiriöt. Tärkein huomioitava asia ovat liikat nopeat muutokset prosessiolosuhteissa ja reaktoreiden syöttöjen määrissä.

## 7.2 Laadunvaihtojen valitseminen

Tätä opinnäytetyötä varten valikoitiin tarkemman tutkinnan kohteiksi kahdeksan eri laadunvaihtoa. Valittuihin laadunvaihtoihin pyrittiin sisällyttämään sekä suurilla että pienillä muutoksilla tapahtuvia laadunvaihtoja, jotta tutkimus olisi riittävän kattava.

## 7.3 Näytteet ja prosessiparametrit

Tutkittavista laadunvaihdosta otettiin näytteitä kaasufaasireaktorista. Näytteitä kerättiin tunnin välein muutosten alkamishetkestä siihen hetkeen asti, kunnes pulveri kaasufaasireaktorissa oli vaihtunut melkein kokonaan uuteen laatuun. Laadun vaihtuminen määritettiin näytetulosten perusteella. Näytteistä analysoitiin sulaindeksi (MFR) ja tiheys (DENS). Liitteessä 1 on esimerkki sulaindeksi- ja tiheyskuvaajasta erään laadunvaihdon ajalta.

Lisäksi laadunvaihtojen ajalta kerättiin prosessiparametriarvoja. Eri parametrien tuntikeskiarvotulokset taulukoitiin laadunvaihdoin taulukkoon, josta oli helppo tarkastella eri muuttujia ja niiden vaikutuksia tuotettuun polymeeriin.

Näytetulosten ja prosessiparametriarvojen perusteella arvioitiin laadunvaihdon onnistuneisuus sekä mahdolliset muutostarpeet laadunvaihto-ohjeisiin ja prosessin operointitapaan. Prosessiparametriarvojen taulukoiden runko on esitetty liitteessä 2.

## 8 SIVUSYÖTÖT

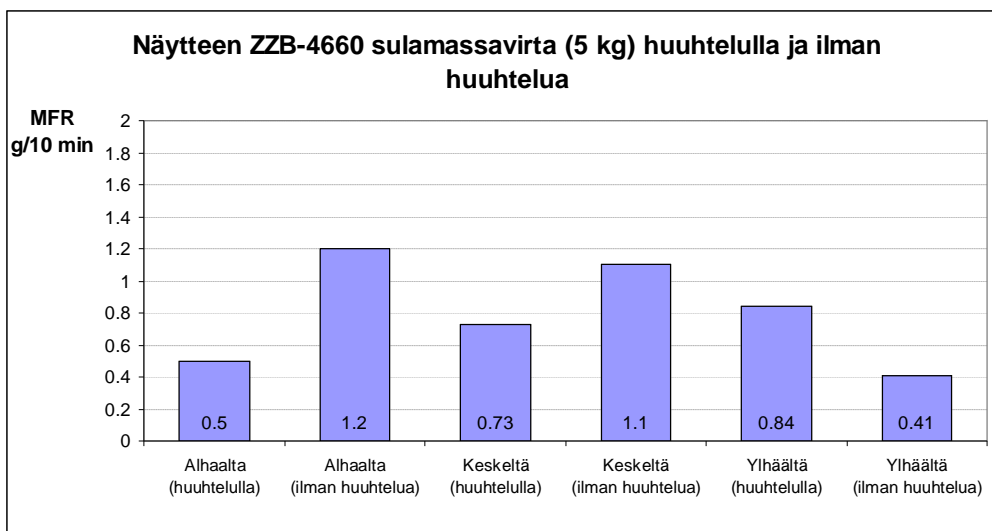
Sivusyöttöpolymeerin vähentäminen laadunvaihtojen aikana oli yksi työn tavoitteista. Sivusyötöt aiheuttavat välillä prosessissa uhkatilanteita, joita pyritään vähentämään sivusyöttöpolymeerin määrän pienentämisellä. Aluksi mietinnän alla oli yksinkertaisesti laadunvaihdon nopeuttaminen, jolloin sivusyöttöpolymeeriä kertyy paljon vähemmän. Ongelmana tässä vaihtoehdossa oli muut ongelmat kuten lämpötilan nousun tai reaktion hallitsemattomuuden riski. Myös yksittäisten parametrien muuttamista ja niiden vaikutusta laadunvaihdon nopeuteen mietittiin ja tarkasteltiin prosessiparametritaulukoiden ja kuvaajien avulla.

Sivusyötön keräilyn aloitus- ja lopetusajankohdat olivat myös yksi mahdollinen ratkaisu sivusyötön määrien vähentämiseen. Jokaisen laadunvaihdon kohdalla laskettiin sivusyöttöpolymeerin tiheys ja sulaindeksi. Lisäksi oli määritettävä edellisen laadun viimeisen erän sulaindeksi sekä tiheys ja mahdollisen sivusyötön määrä ja sen vaikutus lopputuotteen sulaindeksi- ja tiheysarvoihin. Näin toimittiin myös seuraavan laadun ensimmäisen erän kohdalla. Tulosten perusteella pystyttiin laskemaan optimaalinen sivusyöttöpolymeerin määrä, joka jättää vielä varaa muutoksiin ja heilahteluihin. Liian tiukat rajat hankaloittavat prosessia. Tarkoituksena oli siis vähentää sivusyötön määrää juuri sen verran, ettei tuotteen laatu kuitenkaan kärsi.

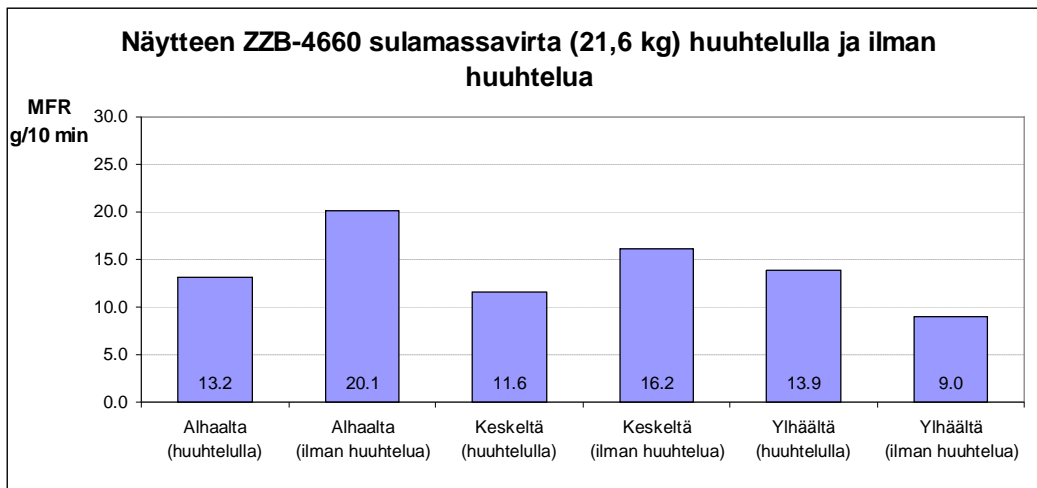
## 9 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

### 9.1 Näytteenotto

Näytteenoton ongelmana olivat näytteen tasalaatuisuus ja suuret heilahtelut näytetulosten välillä. Erään jo tehdyn tutkimuksen pohjalta huomattiin, että näytteenottoon vaikuttaa paljon miten se on otettu. Kuviossa 7 on esitetty näytteen ZZB-4660 sulaindeksin erot 5 kg:n punnuksella mitattuna. Kuviossa 8 mittaus on tehty 21,6 kg:n punnuksella. Toinen näytteistä on otettu siten, että näytteenottoputki on huuhdeltu ennen varsinaisen näytteen ottamista. Toinen näytteistä on otettu ilman huuhtelua. Kuvioissa 7 ja 8 sulamassavirta tarkoittaa sulaindeksiä, ja alhaalta, keskeltä ja ylhäältä tehdyt mittaukset tarkoittavat sitä, mistä kohtaa näytepussia näyte on otettu. Tässä yhteydessä näytteenottokohdalla ei kuitenkaan ole suurta merkitystä.



KUVIO 7. Näytteenottotavan vaikutus näytteen edustavuuteen (Arjoranta 2006.)



KUVIO 8. Näytteenottotavan vaikutus näytteen edustavuuteen (Arjoranta 2006.)

Kuvioista 7 ja 8 nähdään, että näytteenottoputken huuhteleminen vaikuttaa näytetuloksiin merkittävästi. Huuhdellusta ja huuhtelemattomasta näyteputkesta otettujen näytteiden sulaindeksit poikkeavat toisistaan paljon. Näytteenottoputken likaisuus aiheuttaa virheellisiä mittaustuloksia. Tällöin näytteenottoputkeen on voinut jäädä edellisen näytteenoton jäljiltä toista tavaraa, joka vaikuttaa näytteen laatuun. Tällainen näyte ei ole edustava. Näiden tulosten perusteella voidaan todeta, että näytteenottoon tulee kiinnittää entistä enemmän huomiota, ja näytteenottajille tulee tehdä selväksi näytteen laadun tärkeys, jotta tulokset olisivat mahdollisimman luotettavia.

Näytteenotto päätettiin yhdenmukaistaa ja kerrata näytteenotto-ohjeet jokaiselle vuorolle. Näytteenotto tapahtuu uusien ohjeiden mukaisesti siten, että näytteenottoputki huuhdellaan ennen varsinaisen näytteen ottamista näytesäkkiin. Näytteen täytyy olla myös lämmin. Tämä on varmistettava kokeilemalla, sillä lämmin näyte on melko varmasti tuoretta.

## 9.2 Näytteiden luotettavuus ja tasalaatuisuus

Näytteiden luotettavuutta ja tasalaatuisuutta mitattiin tasaisten ajojen aikana saaduista sulaindeksi- ja tiheystuloksista. Näytetuloksia kerättiin neljästä eri laadusta, ja jokaiseen laatuun kerättiin kolmen eri ajon aikana kirjatut näytetulokset, jotta näytedataa olisi mahdollisimman paljon eri ajankohdilta. Näistä tiedoista laskettiin jokaiselle laadulle Cpk-luvut tasaisen ajon ajalta. Taulukossa 4 on nähtävillä eri laatujen Cpk-luvut sekä kaasufaasireaktorinäytteille että pellettinäytteille.

TAULUKKO 4. Tasaisten ajojen Cpk-luvut kaasufaasi- ja pellettinäytteistä.

Laatu	MFR GPR	MFR pelletti	DENS GPR	DENS pelletti
1	0,3	0,8	1,4	3,8
2	1,0	2,4	0,7	3,8
3	0,6	1,4	0,5	3,1
4	1,0	1,3	0,9	2,8

Cpk-luvun hyvän tuloksen raja-arvo on 1,3. Kaikki Cpk-luvut, jotka ovat pienempiä kuin 1,3 osoittavat sen, että näytetuloksissa on paljon hajontaa, kun taas kaikki Cpk-luvut, jotka ovat suurempia kuin 1,3 osoittavat, että näytetuloksissa on vähän hajontaa. Toisin sanoen, mitä suurempi Cpk-luku on, sitä paremmin testaus on onnistunut. Pieni Cpk-luku kertoo epäonnistuneesta tai huonosta testaustuloksesta.

Laadun 1 huonoon kaasufaasin ja pellettinäytteen sulaindeksitulokseen vaikuttaa epäsymmetriset laadunvalvontarajat. Tämä tarkoittaa sitä, että asetetut raja-arvot tuotteen sulaindeksille ovat erisuuruiset tavoitearvon molemmilla puolilla. Toinen huomattava seikka tuloksissa oli laadun 3 alhainen sulaindeksin Cpk-luku. Tämän



laadun sulaindeksi mitataan isommalla 5 kilogramman punnuksella 2,16 kilogramman punnuksen sijaan. Isommalla punnuksella mitattuna tuloksiin voi tulla enemmän hajontaa, joka puolestaan voi aiheuttaa pienemmän Cpk-luvun. Taulukosta 4 voidaan myös huomata, että tulokset ovat epävarmempia kaasufaasireaktorista kuin pellettinäytteistä. Tämä johtuu siitä, että kaasufaasireaktorin tuote on sellaisenaan epähomogeenistä ennen pelletointia, jonka jälkeen tuote on täysin homogeenistä. Epähomogeenisuus johtuu loop- ja kaasufaasireaktorin viipymäaikajakauman hajonnasta. Tästä johtuu kaasufaasireaktorin polymeerin epähomogeenisuus ja tämän vuoksi näytteiden tulokset saattavat vaihdella rajusti. Kaasufaasista otettu näyte on myös hyvin pieni verrattuna kaasufaasissa olevaan kokonaisuutensa. Näin ollen näyte edustaa vain hyvin pientä osaa tuotetusta polymeeristä.

Liitteissä 4-7 on nähtävissä jokaisen laadun sulaindeksi-, sekä tiheysjakaumat Cpk-lukuineen ja suositusarvoineen. Nämä jakaumat ovat laskentaohjelmasta, jolla Cpk-lukuja laskettiin. Punaiset viivat (LSL ja USL) tarkoittavat sallittuja ylä- ja ala-arvoja. Vihreä viiva (Target) kertoo tavoitearvon sulaindeksi- sekä tiheysarvoille.

### 9.3 Standardipoikkeamavertailu

Edellisen testausmenetelmän laaduille tehtiin myös standardipoikkeamavertailu. Standardipoikkeama kertoo ne sulaindeksin ja tiheyden arvojen rajat, joissa näytetulosten heilahtelu on normaalia ja jopa odotettavaa. Taulukossa 5 on nähtävissä tasaisten ajojen ajalta kerättyjen sulaindeksi- ja tiheystulosten standardipoikkeamien arvot eri laaduille.

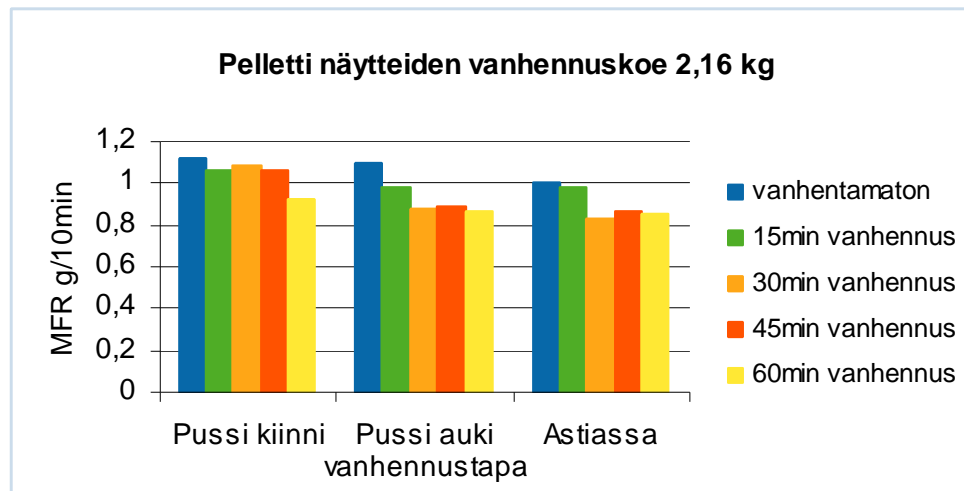
TAULUKKO 5. Standardipoikkeamavertailun tulokset tasaisten ajojen ajalta kaasufaasi- ja pellettinäytteistä.

Laatu	MFR GPR	MFR pelletti	DENS GPR	DENS pelletti
1	0,06	0,02	0,5	0,8
2	0,04	0,03	0,8	0,5
3	0,12	0,05	1,1	0,5
4	0,06	0,05	1,0	0,6

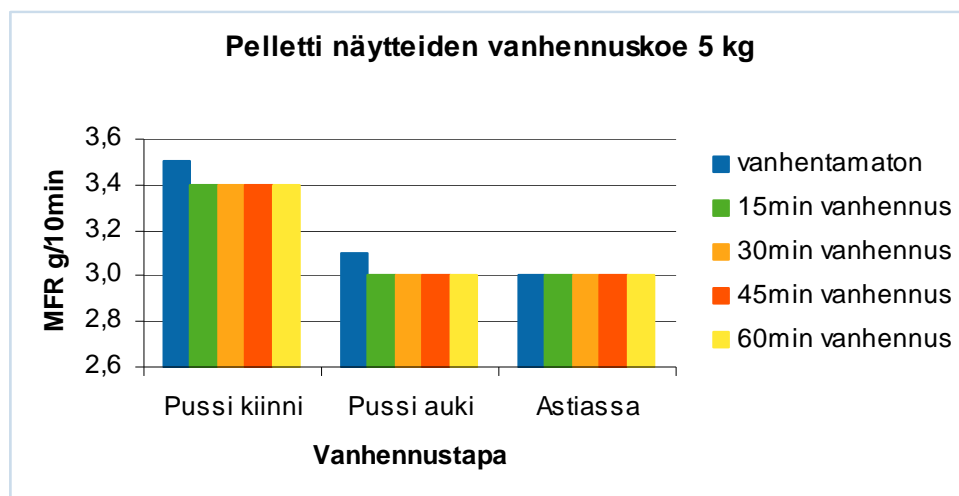
Standardipoikkeamilla ei ole juuri muuta merkitystä kuin se, että tiedetään, kuinka paljon normaali näytetulosten heilahtelu on. Esimerkiksi laadun 4 kaasufaasireaktorin tiheystuloksen voidaan olettaa tämän testin perusteella olevan joko yksi  $\text{kg/m}^3$  suurempi tai pienempi. Taulukosta voidaan kuitenkin huomata, että kaasufaasireaktorin näytetulokset eivät ole niin luotettavia kuin pellettinäytteiden tulokset. Tämän takia kaasufaasireaktorin näytetuloksiin tulee suhtautua varauksellisesti. Epänormaalien tulosten perusteella ei prosessiin kannata tehdä muutoksia ennen uusintanäytettä.

#### 9.4 Näytteen vanhennuskoe

PE2-tehtaalla on käytäntönä vanhentaa kaikkia LLD-tuotteita tunnin verran näytteenoton jälkeen. Näyte testataan vasta vanhentamisen jälkeen. Näytteiden vanhennusaikaa on esitetty lyhennettäväksi, jotta näytetulokset saataisiin mahdollisimman nopeasti tuotannon käyttöön. Näytteelle suoritettiin vanhennuskokeita joiden perusteella pystyttiin määrittämään tarpeellinen näytteenvanhennusaika. Tulokset ovat nähtävissä kuvioissa 9 ja 10. Kuviossa 9 on esitetty sulaindeksin muuttuminen vanhennusaikaan nähden ja mittaukset on suoritettu 2,16 kg punnuksella. Kuviossa 10 mittaukset on tehty 5 kg punnuksella.



KUVIO 9. Näytteen vanhennuskokeen tulokset 2,16 kg:n punnuksella



KUVIO 10. Näytteen vanhennuskokeen tulokset 5 kg:n punnuksella

Tulosten perusteella voidaan havaita, että vanhentamistavalla on suuri merkitys tuotteen sulaindeksiin. Suljetussa pussissa vanhennettujen näytteiden sulaindeksi jää paljon suuremmaksi kuin avoimessa pussissa tai astiassa vanhennettujen näytteiden. Tämän takia näyte tulisi aina vanhentaa avoimessa astiassa, jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia ja edustavia. Näin vanhennettu näyte on aina samalla tavalla vanhennettu riippumatta näytteenottajasta. Kuvioista 9 ja 10 voidaan havaita, että näytteen sulaindeksi ei enää juuri muutu kolmenkymmenen minuutin vanhentamisen jälkeen. Uudeksi vanhentamisajaksi sopii kolmekymmentä minuuttia edellisen tunnin sijaan. Näin ollen näytetulokset saadaan nopeammin tuotannon käyttöön, ja mahdollinen virheellinen tuote tulee korjattua nopeammin. Uusien ohjeiden sopivuus muille LLD-tuotteille varmistetaan vielä myöhemmin lisäkokeilla. Jos vanhennusaika on soveltuva, uudet ohjeet otetaan käyttöön. Muussa tapauksessa vanhennusaikoja ei tulla muuttamaan selvyyden vuoksi.

Vanhennusaikojen käyttöä ehdotettiin myös QC-laboratorion käyttöön. Nykyään siellä ei suoriteta näytteen vanhennusta kaasufaasireaktorinäytteistä lainkaan. QC-laboratoriossa tutkitaan kaasufaasireaktorinäytteet. Näyte ajetaan ekstruuderin läpi jossa se homogenisoidaan ja jossa siihen lisätään lisäaineita. Tuote tulee ekstruuderista ulos yhtenä kiinteänä kappaleena, ja vanhennus tulisi tapahtua tämän jälkeen. Pellettinäytteet voidaan tutkia kenttälaboratoriossa. Näyte otetaan linjastosta ekstruuderin jälkeen, jolloin näyte on vielä lämmintä. Tämän jälkeen näyte vanhennetaan, ja sille tehdään sulaindeksimittaus. Näytetuloksien suuret heilunnat kaasufaasireaktorinäytteissä voidaan selittää sillä, ettei näytettä vanhenneta lainkaan. Näytteen vanhentaminen myös QC-laboratoriossa saattaisi helpottaa näytetulosten heiluntaongelmia.

## 9.5 Laadunvaihdot

### 9.5.1 Viipymääajat

Reaktoreiden muutosten viipymääikoja tarkasteltiin laadunvaihtojen aikana prosessiparametriarvojen ja näytetulosten avulla. Prosessiparametritaulukoista katsottiin muutosten alkamisajankohdat ja näytetuloksista määritettiin muutosten näkyminen tuotetussa polymeerissä. Viipymääajat laskettiin vain tässä työssä tutkittavien laadunvaihtojen avulla. Muutosten viipymääajat ovat esitetty aikaisemmin kuviossa 6. Viipymääikojen uudelleen määrittäminen oli tärkeää prosessin operoinnin kannalta. Koska muutokset polymeerissä näkyvät vasta tuntien päästä reaktoriolosuhteissa tehdyistä muutoksista, on olennaista tietää, milloin polymeerimuutosten oletetaan tapahtuvan. Pienetkin muutokset reaktoriolosuhteissa saattavat saada aikaan isoja muutoksia tuotetussa polymeerissä.

### 9.5.2 Valittujen laadunvaihtojen tarkastelu

Tärkein tehtävä laadunvaihtojen tutkimisessa oli saada niiden tasaisuus ja toistettavuus paranemaan, mikä vaikuttaa suoraan myös tuotettavan polymeerin laatuun. Työn aikana tehtiin merkittävä löydös vedyn syöttöön liittyen. Löydöksen ansiosta laadunvaihtojen läpimenoajat nopeutuvat ja polymeerin tasalaatuisuus paranee. Liitteissä 8-12 on esitetty laadunvaihtojen prosessikuvat osasta laadunvaihtoja. Kuvat olivat tärkeimpiä tiedonlähteitä laadunvaihtoja tutkittaessa prosessiparametritaulukoiden ohella.

Laadunvaihtoja tutkittaessa huomattiin, että useaan tapaukseen voidaan soveltaa samoja käytäntöjä. Yleisimmät asiat, jotka kaipasivat muutosta, liittyivät suoraan prosessin operointitapaan. Myös laadunvaihto-ohjeistukset kaipasivat lisäohjeistusta tai päivitystä muuttuneiden parametrien takia. Monet operointitavasta johtuvat muutokset liittyivät vety/eteeni-moolisuhteeseen tai buteenin syöttömäärään.

Laadunvaihdossa A buteenin lasku kaasufaasireaktorissa aiheuttaa myös sulaindeksin laskemisen. Sulaindeksin liian suuri lasku voidaan kuitenkin välttää ennakoimalla vedyn syöttöä kaasufaasireaktoriin. Näin ehkäistään sulaindeksin tarpeeton heilahtelu väärään suuntaan. Vedyn syötön ennakointi taas aiheuttaa sen, että vety/eteeni-moolisuhte täytyy nostaa rauhallisemmin tavoitearvoonsa.

Laadunvaihdossa B havaittiin, että sulaindeksi- ja tiheysmuutokset eivät tapahdu samanaikaisesti. Tiheyden ja sulaindeksin samanaikainen muutos nopeuttaisi laadunvaihtoa huomattavasti. Tiheyden muutokset tapahtuivat vasta sulaindeksimuutosten jälkeen. Tämä johtui siitä, että buteenin syöttö reaktoriin oli myöhästynyt. Tilanne voidaan korjata myös vedyn rauhallisemmalla syötöllä.

Laadunvaihdossa C eteenin osapaineen suuri nousu aiheuttaa sulaindeksin laskemista. Eteenin osapaineen nousu on tämän tyyppistä tälle laadunvaihdolle, joten sen vaikutuksia on helppo ennakoida. Sulaindeksin kuuluu tässä laadunvaihdossa nousta, mutta eteenin osapaine aiheuttaa kuitenkin sen putoamisen liian alas tavoitearvoonsa nähden. Tämä voidaan välttää ennakoimalla vedyn syöttöä kaasufaasireaktoriin. Buteeni/eteeni-moolisuhte kaipasi myös päivittämistä. Uudet tavoitearvot määritettiin prosessiparametritaulukon avulla.

Laadunvaihdossa D sulaindeksi laski reilusti tavoitearvonsa alapuolelle. Vedyn syöttö oli katkaistu kokonaan laadunvaihdon aikana, ja kaasufaasireaktoria oli tuuletettu syöttämällä sinne tyyppiä joka aiheutti tämän ilmiön. Vedyn syöttö voidaan jatkossakin katkaista kokonaan, jotta sulaindeksi saadaan laskemaan. Kaasufaasireaktorin tuulettaminen ei kuitenkaan ole tarpeellista.

Laadunvaihdossa E ongelmana oli tiheys- ja sulaindeksi muutosten eriaikaisuus. Sulaindeksi oli muuttunut tiheyttä myöhemmin. Tässäkin tapauksessa laadunvaihdon läpimenoaikaa voidaan parantaa yhdenaikaistamalla muutokset. Sulaindeksin liian hidas muutos johtui vety/eteeni -moolisuhteen liian hitaasta muutoksesta. Vedyn syöttöä on ennakoitava hieman, jotta muutokset saadaan yhdenaikaistettua.

Työn tulosten perusteella olisi hyödyllistä lisätä kaikkiin edellä mainittuihin laadunvaihtoihin vedyn syöttöarvio myös kiloina (kg/h). Tällä hetkellä laadunvaihto-ohjeissa vedyn syöttösuhde on esitetty vety/eteeni -moolisuhteiden avulla (mol/kmol). Lisäksi jokaisen laadunvaihdon eteenin osapainearvot olisi tarkistettava ja niihin olisi tehtävä tarvittavat päivitykset. Tuotantonopeuden laskun voisi poistaa niistä laadunvaihtoista joissa se on mahdollista. Näin saataisiin yksi muuttuja vähemmän prosessin operointiin. Laadunvaihto-ohjeisiin toivottiin myös selviä lukuohjeita, koska nykyisiä ohjeita voidaan lukea kahdella eri tavalla. Selvyyden vuoksi ohjeista voisi tehdä selkeämmät ja helppolukuisemmat. Laadunvaihto-ohjeisiin voisi lisätä myös selkeyttäviä kommenttirivejä, jotka helpottaisivat ohjeiden ymmärrettävyyttä. Jatkotoimenpiteenä laadunvaihtojen operoinnin parantamiseen on suunniteltu, että laadunvaihdolle voisi tehdä erillisen raporttisivun. Siitä voisi tarkastella vanhoja laadunvaihtoja ja niiden ajoparametrejä. Raporttisivun olisi tarkoitus helpottaa ohjaamo-operaattoreiden työtä ja antaa tietoa onnistuneiden laadunvaihtojen ajoparametrien arvoista.

Muihin tutkittaviin laadunvaihtoihin (F, G, H) ei tämän työn pohjalta päätetty tehdä muutoksia. Näiden laadunvaihtojen aikana oli joko ilmennyt muita ongelmia, minkä vuoksi muutoksia ei pystytty määrittämään, tai vaihtoehtoisesti ne olivat sujuneet niin hyvin, etteivät ne kaivanneet lainkaan muutoksia.

### 9.5.3 Sivusyötöt

Sivusyöttöjen vähentämistä tutkittiin laadunvaihtojen ajalta kerättyjen sulaindeksi- ja tiheystaulukoiden sekä prosessiparametritaulukoiden avulla. Tässä opinnäytetyössä keskityttiin sivusyöttöjen keräilyn aloitus- ja lopetusajankohtien uudelleen määrittämiseen. Laskennallisesti sivusyöttöpolymeeristä määritetyt sulaindeksi- ja tiheysarvot auttoivat katkaisukohdan määrittämisessä. Lisäksi laadunvaihtoa edeltäneen laadun viimeisen erän sulaindeksi ja tiheys täytyi määrittää erikseen. Näiden arvojen avulla saatiin laskettua laskentataulukon avulla riittävä sivusyötön määrä, joka pystyttiin sisällyttämään edellisen laadun viimeiseen erään. Samoin toimittiin laadunvaihdon jälkeisen laadun kohdalla. Laadun ensimmäiselle erälle määritettiin sulaindeksi- ja tiheysarvot ilman sivusyöttöä. Ilman sivusyöttöä laskettu arvo tarkoittaa tässä sitä, että erän sulaindeksi- ja tiheysarvoista poistetaan mahdollisen sivusyötön aiheuttama arvojen muutos. Sivusyöttöpolymeeriä syötetään laatupolymeerin joukkoon korkeintaan 25 %.

Laadunvaihdossa A ja B huomattiin, että laadunvaihdot voitaisiin suorittaa ilman sivusyötön keräilyä. Tuotteen tasalaatuisuuden kannalta olisi sivusyötön keräilyn aloitusta hyvä siirtää kahdella tunnilla eteenpäin lopetuskohdan pysyessä samana. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että molempien laadunvaihtojen sivusyöttöjen määrät vähenevät viidelläkymmenellä tonnilla. Laadunvaihdossa E sivusyötön keräilyn aloitusta voisi myös siirtää kahdella tunnilla eteenpäin. Tässäkin tapauksessa sivusyötön määrä vähenee viidelläkymmenellä tonnilla. Muiden laadunvaihtojen (C, D, F, G, H) sivusyöttöjen keräilyyn ei päätetty tehdä muutoksia. Nämä muutokset olisi mahdollista suorittaa, jos laadunvaihdot sujuvat ilman ongelmia.



## 10 YHTEENVETO

Muuttuneiden tuotesyklien ja tuotantonopeuksien takia laadunvaihto-ohjeiden päivittäminen oli ajankohtaista ja tärkeää. Työssä tutkitun laadunvaihtojen tasaisuuden ja toistettavuuden parantuminen toi haluttuja tuloksia. Merkittävät löydöt vetysyöttöihin liittyen ja muiden prosessiparametrien operointien muutokset mahdollistavat laadunvaihtojen läpimenon ja tuotteen tasalaatuisuuden parantumisen.

Muiden testausten, kuten näytteiden luotettavuuden sekä vanhennusmenetelmien tutkiminen että muutosten läpimenoaikojen, määrittäminen antoivat erinomaisia ja käyttökelpoisia tuloksia. Näytteiden luotettavuutta voisi jatkossa parantaa eri menetelmin, kuten yhdenmukaistaa näytteenottotavan ja mahdolliset näytteenvanhennusajat. Tähän liittyen keskusteltiin myös jatkotutkimus tarpeista. Varsinkin näytteiden vanhennuksessa voisi vanhennusmenetelmät yhdenmukaistaa koskemaan myös QC-laboratoriota.

Tämän tutkimuksen pohjalta olisi myös hyvä laajentaa ja jatkaa projektia niin, että se kattaisi koko tuotannon laadunvaihdot. Tässä työssä tutkittavana oli vain pieni osa PE2-tehtaan laadunvaihtoista.

Omat kokemukseni PE2-tehtaan näytteiden luotettavuuden ja laadunvaihtojen tutkimisesta olivat erittäin positiiviset. Kokemukset ja tietämys prosessin operoinnista olivat kovin vähäiset tutkimusta aloitettaessa, mutta hyvä ohjaus ja kattavat ohjeet auttoivat työn etenemisessä.

## LÄHTEET

Arjoranta, R. 2006. Bimodaalisen polyeteenipulverin näytteenoton edustavuus ja homogenointi. Kemiantekniikan tutkintotyö. Tampere: Tampereen ammattikorkeakoulu.

Borealis Polymers Oy. 2009. Borealis at a glance. Borealis AG [viitattu 17.3.2009]. Saatavissa: [www.borealisgroup.com/about/about-borealis/](http://www.borealisgroup.com/about/about-borealis/)

Borstar PE2 Plant Introduction. 2008. Aenor Audit. PE2.

Density of polyolefins by using balance. Borealis Polymers Oy. Käyttöohje. QC-laboratorio.

Martin, S. 2007. Polyeteenimuovien perusominaisuudet ja säätö. Käyttöohje. PE2-tuotanto.

Patentti WO 92/12182. Annettu 23.7.1992.

Patentti WO 96/18662. Annettu 20.6.1996.

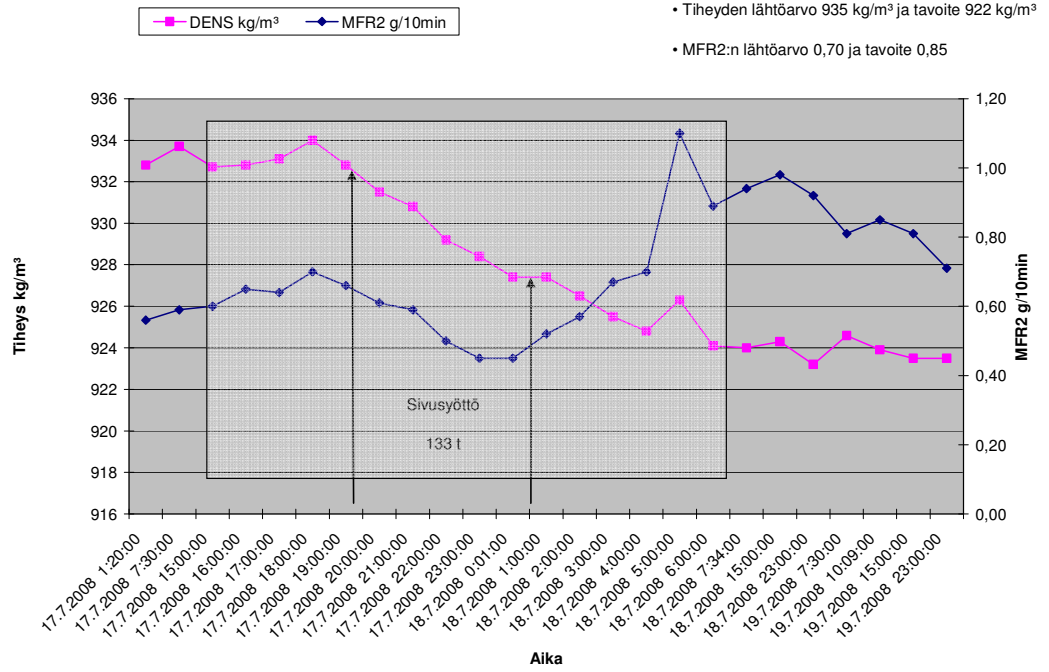
Salminen, J. 2006. Sulaindeksin määrittäminen polyolefiineista Davenport- ja Göttfert-laitteilla. Käyttöohje. QC-laboratorio.

## LIITTEET

LIITE 1	Sulaindeksi- ja tiheyskuvaaja
LIITE 2	Prosessiparametritaulukon runko
LIITE 3	Laadun 1 tiheys- ja sulaindeksijakaumat
LIITE 4	Laadun 2 tiheys- ja sulaindeksijakaumat
LIITE 5	Laadun 3 tiheys- ja sulaindeksijakaumat
LIITE 6	Laadun 4 tiheys- ja sulaindeksijakaumat
LIITE 7	Laadunvaihdon A prosessikuva
LIITE 8	Laadunvaihdon B prosessikuva
LIITE 9	Laadunvaihdon C prosessikuva
LIITE 10	Laadunvaihdon D prosessikuva
LIITE 11	Laadunvaihdon E prosessikuva

# LIITE 1

## Sulaindeksi- ja tiheyskuvaaja



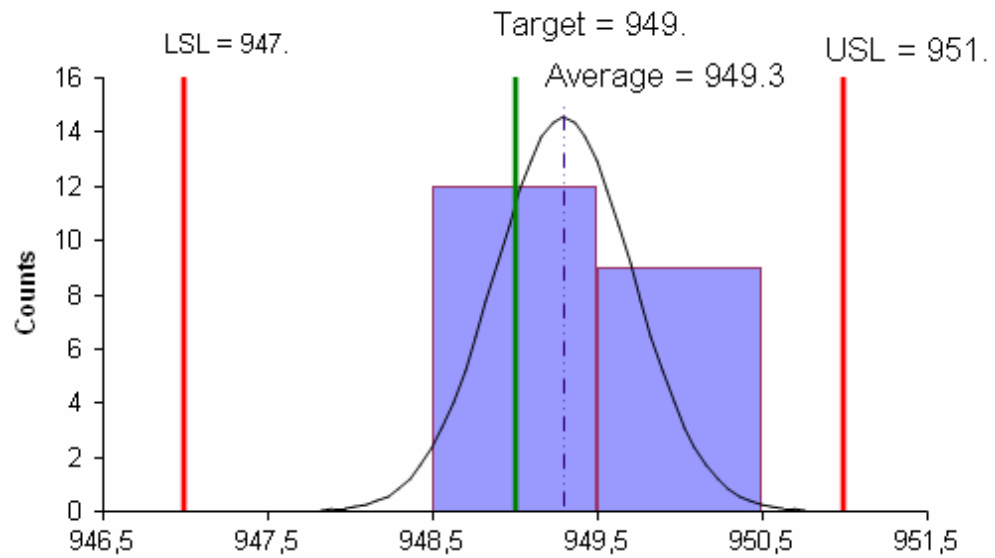


### LIITE 3

Laadun 1 tiheys- ja sulaindeksijakaumat

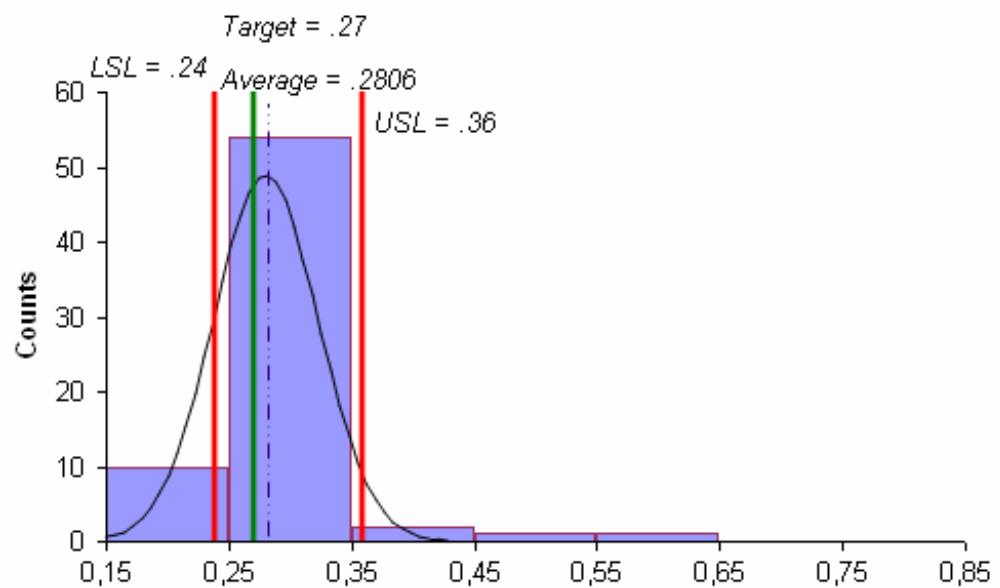
Laadun 1 DENS

CpK 1,36



Laadun 1 MFR

CpK 0,318

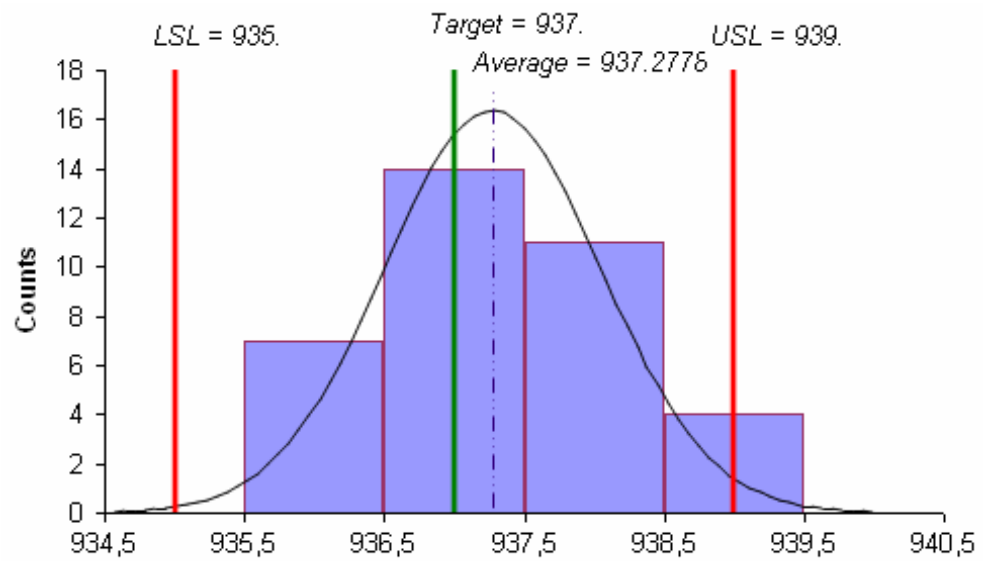


## LIITE 4

Laadun 2 tiheys- ja sulaindeksijakaumat

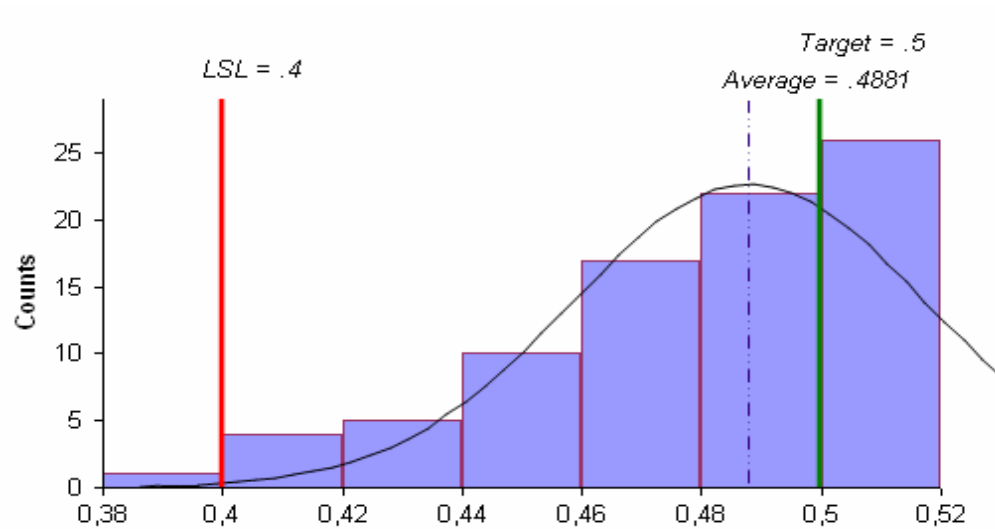
Laadun 2 DENS

CpK 0,738



Laadun 2 MFR

CpK 0,987

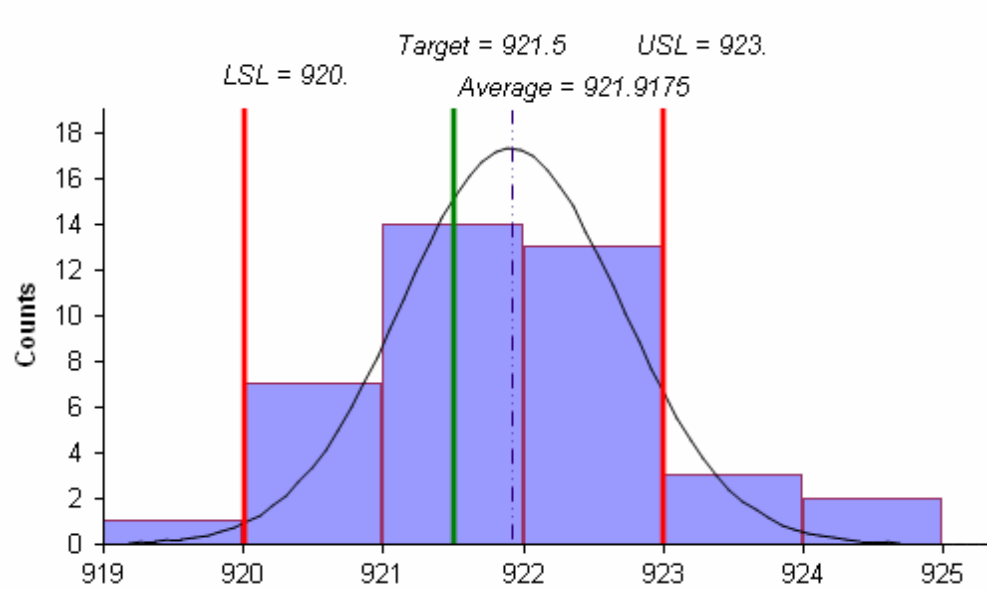


## LIITE 5

### Laadun 3 tiheys- ja sulaindeksijakaumat

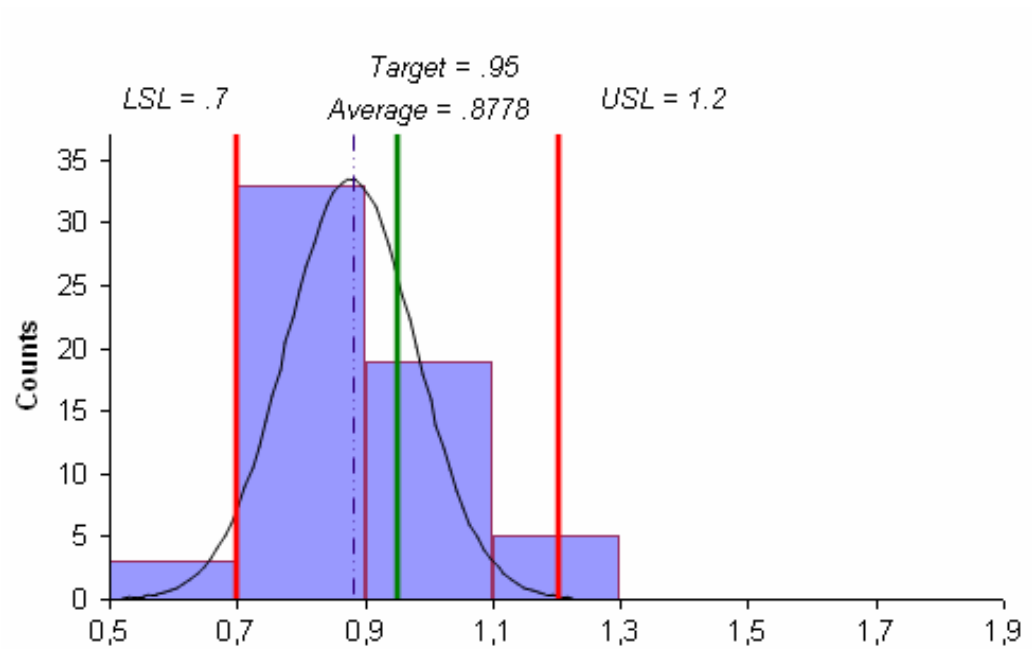
Laadun 3 DENS

CpK 0,46



Laadun 3 MFR

CpK 0,587



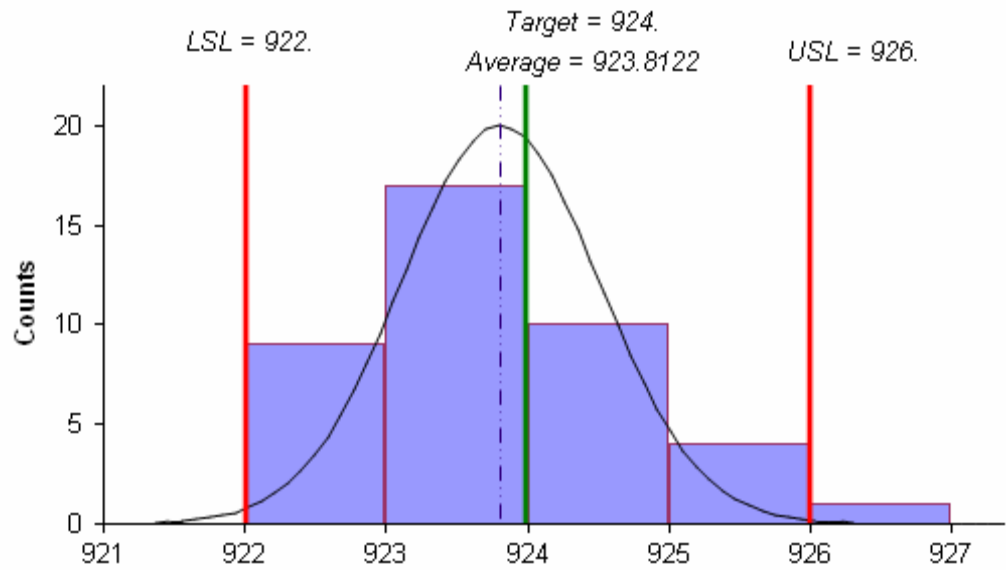


## LIITE 6

Laadun 4 tiheys- ja sulaindeksijakaumat

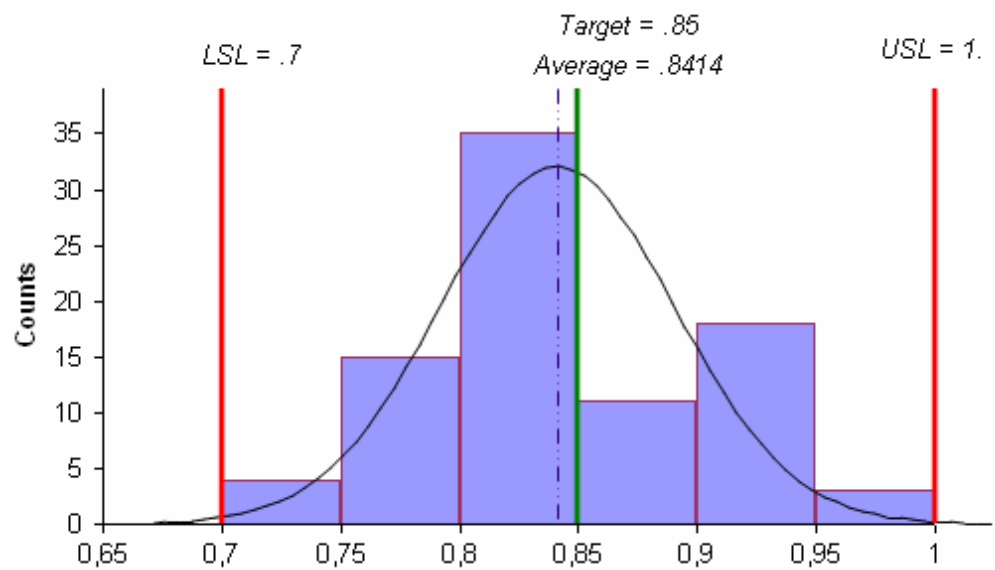
Laadun 4 DENS

CpK 0,86



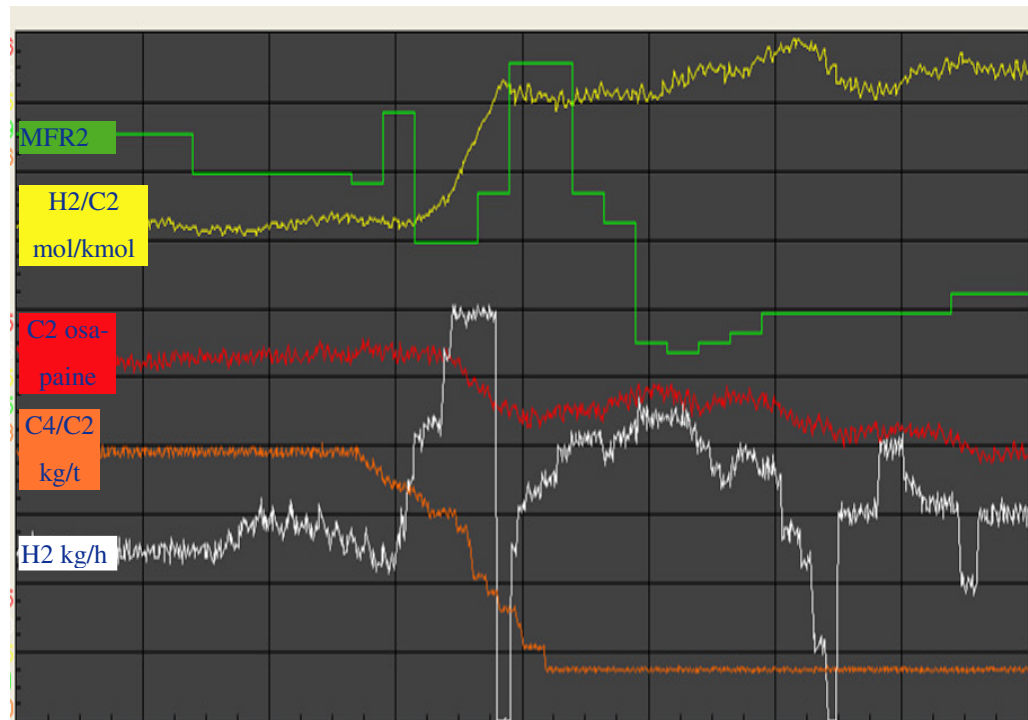
Laadun 4 MFR

CpK 0,953



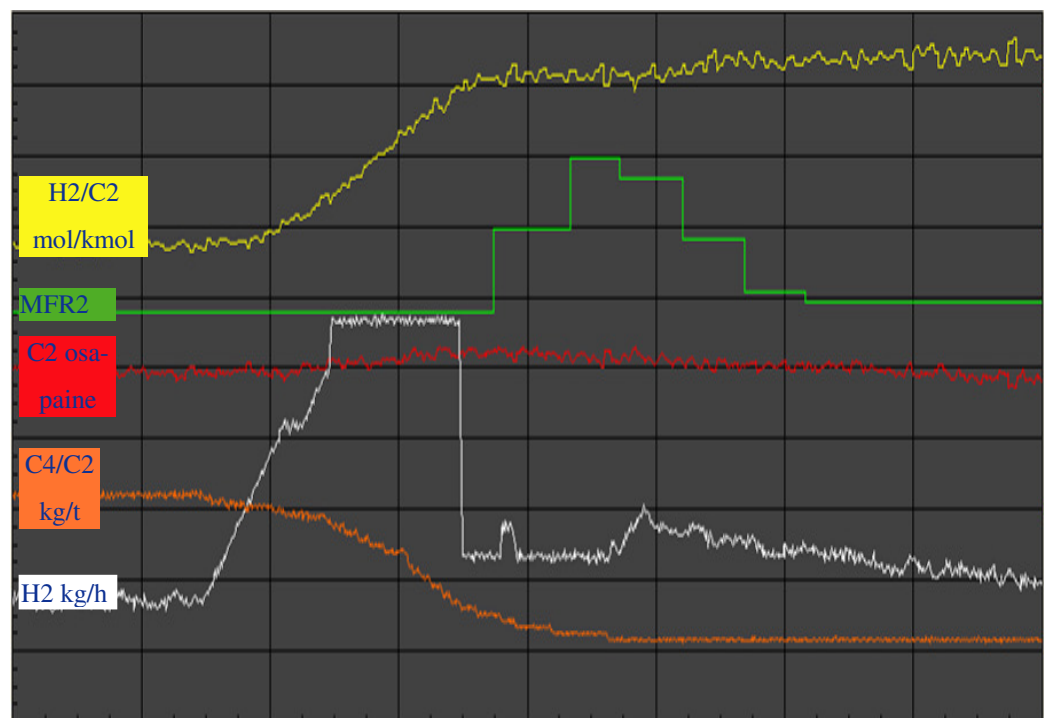
## LIITE 7

### Laadunvaihdon A prosessikuva



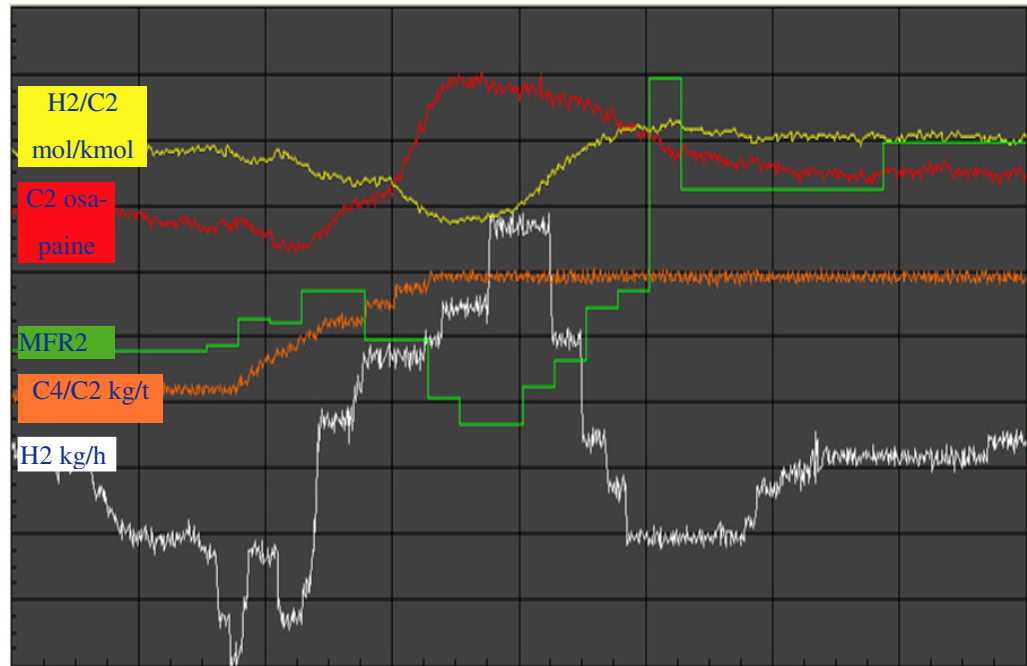
## LIITE 8

### Laadunvaihdon B prosessikuva



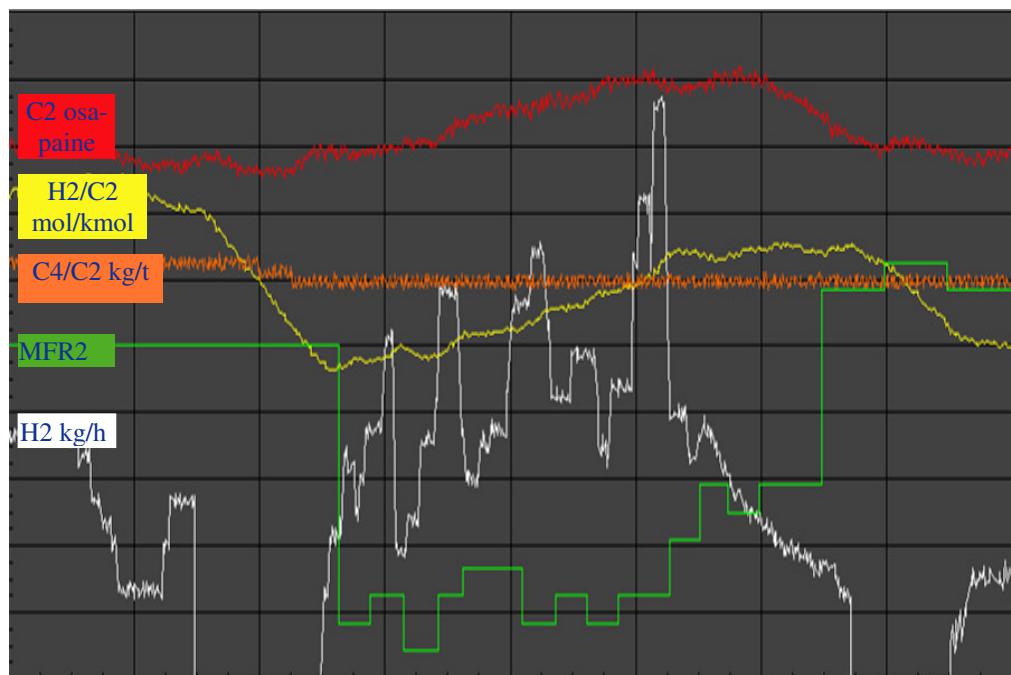
## LIITE 9

### Laadunvaihdon C prosessikuva



## LIITE 10

### Laadunvaihdon D prosessikuva



# LIITE 11

## Laadunvaihdon E prosessikuva

