

Maria Meuronen

Biopohjaisen metanolin analytiikka

Opinnäytetyö
Prosessiteknikka

2017



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tekijä/Tekijät	Tutkinto	Aika
Maria Meuronen	Insinööri (AMK)	Joulukuu 2017
Opinnäytetyön nimi		44 sivua 19 liitesivua
Biopohjaisen metanolin analytiikka		
Toimeksiantaja		
UPM-Kymmene Oyj		
Ohjaaja		
Jarkko Männynsalu, Miia Vilve ja Kati Oinonen		
Tiivistelmä		
<p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli ottaa käyttöön viisi standardimentelmää metanolin testaukseen ja selvittää biopohjaisen metanolin analytiikkaa. Työ koostuu kirjallisesta ja kokeellisesta osasta. Opinnäytetyö tehtiin Lappeenrannassa Kaukaalla UPM:n tutkimuskeskuksella.</p> <p>Kokeelliseen osaan kuului menetelmien käyttöönotto, Handbook-ohjeiden kirjoittaminen ja laboranttien perehdyttäminen menetelmiin. Kirjallisessa osassa tarkoitettiin selvittää perinteisen metanolin ja biopohjaisen metanolin valmistusta, käyttöä ja tarvetta. Lisäksi työssä on perehdytty biometanolin analytiikkaan ja IMPCA:n metanolin testausmenetelmiin, joihin sisältyivät myös tässä opinnäytetyössä käyttöönotetut menetelmät.</p> <p>Biometanoli on tuotettu biopohjaisesta raaka-aineesta, kun perinteinen metanoli on tuotettu fossiilista raaka-aineista. Edellämainittujen tuotantomenetelmissä ei kuitenkaan ole suuria eroavaisuuksia. Metanoli on yksi tärkeimmistä kemianteollisuuden raaka-aineista, ja sille on monia käyttökohteita. Metanolin analyysimenetelmät ovat IMPCA:n määrittelemiä ja niihin on sisällytetty ASTM –standardin menetelmiä. Kaupallisen metanolin tulisi olla todella puhdasta ja täyttää IMPCA:n määrittelemät spesifikaatiot. Saatavilla on kuitenkin myös epäpuhtaampaa metanolia, jota voidaan käyttää vain tiettyihin käyttökohteisiin.</p> <p>Kokeellisen osan menetelmät olivat pääosin visuaalisia ja ne voitiin suorittaa yksinkertaisia laboratoriolaitteita ja -välineitä käyttäen. Menetelmien käyttöönotto tehtiin puhtaalla metanolilla. Tämän jälkeen puhtaaseen metanoliiin lisättiin tiettyjä epäpuhtauksia. Menetelmät toistettiin epäpuhtaalla metanolilla, jolloin saatiin suuntaa antavaa tietoa menetelmien luotettavuudesta ja toistettavuudesta. Metanolin epäpuhtaudet riippuvat kuitenkin raaka-aineesta ja tuotantomenetelmästä, joten mallinäytteinä käytettyjen metanolin tulokset eivät ole tässä työssä pääosassa. Menetelmät toteutettiin pääosin standardien ohjeiden mukaan, mutta osaan menetelmistä jouduttiin tekemään poikkeamia.</p>		
Asiasanat		
biometanoli, metanoli, biopohjainen, analytiikka, testaus, menetelmät		

Author (authors)	Degree	Time
Maria Meuronen	Bachelor of Engineering	December 2017
Thesis title		44 pages 19 pages of appendices
Analytics of bio-based methanol		
Commissioned by		
UPM-Kymmene Oyj		
Supervisor		
Jarkko Männynsalu, Miia Vilve and Kati Oinonen		
Abstract		
<p>This bachelor's thesis consists of a theoretical part and an experimental part. The objective of this thesis was to introduce five IMPCA standard methods for methanol testing and to create handbook documents for these methods. At the final point of this thesis, these test methods were instructed to laboratory technicians. The purpose of the theoretical part was to introduce the difference between methanol and bio-based methanol. Furthermore, methanol world demand, manufacturing processes and end uses were also discussed.</p> <p>The methods were first performed with pure methanol and then with impure methanol. Methanol with some impurities was prepared by adding a certain amount of the impure component to the pure methanol. This was the way to get information on the reliability and repeatability of the test methods. The purpose in the theoretical part was to examine the difference between methanol and biomethanol. The main difference between them is that they are produced of feedstocks of different kind. The technologies to produce methanol or biomethanol are similar to each other. Commercial methanol must meet the IMPCA requirements but there are also methanol grades under other specifications.</p> <p>The methanol testing methods were mainly visual. There was some difference in the results between clear methanol and methanol with impurities but these results are not the main focus of this thesis. The tests were accomplished by IMPCA standards but some of the methods were tested with a few deviations.</p>		
Keywords		
biomethanol, methanol, bio-based, analytics, testing, methods		

Alkusanat

Haluan kiittää opinnäytetyöni ohjaajia Kati Oinosta UPM:ltä, Jarkko Männynsaloa ja Miia Vilveä Kaakkois-Suomen Ammattikorkakoulusta mielenkiintoisesta aiheesta ja ohjauksesta opinnäytetyöni ajan. Olen kiitollinen mahdollisuudesta, että sain tehdä opinnäytetyöni UPM:n tutkimuskeskukselle Kaukaalle.

Haluan kiittää myös laboratoriohenkilökuntaa, erityisesti Mervi Astikaista (Senior Laboratory Technician) arvokkaista neuvoista ja avusta.

Kiitos perheelle, Jannelle ja ystäville tuesta koko opiskelun ajan.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	8
2	METANOLI	9
2.1	Metanolin kysyntä ja tarve	10
2.2	Metanoli polttoaineena.....	11
2.3	Biometanoli.....	13
2.4	Biometanolilaitokset.....	14
2.5	Biopohjaisen metanolin tuotantomenetelmät	15
2.5.1	Kaasutus.....	15
2.5.2	Synteesikaasu biokaasusta	16
2.5.3	Hiilidioksidi	17
2.5.4	Metanolisynteesi	18
3	METANOLIN ANALYTIikka.....	19
3.4	IMPCA:n taustaa.....	19
3.5	Spesifikaatiot eri käyttökohteisiin	20
3.6	IMPCA:n spesifikaatiot.....	21
4	KOKEELLINEN OSUUS	24
4.1	Metanolin kirkkaus IMPCA 003-98.....	25
4.1.1	Kokeen suoritus	26
4.1.2	Poikkeamat standardiin.....	26
4.2	Kaliumpermanganaattiaika testi 15 °C ASTM D1363-11	27
4.2.1	Reagenssien valmistus	27
4.2.2	Kokeen suoritus	28
4.2.3	Poikkeamat standardiin.....	29
4.3	Veteen liukenemattomat yhdisteet ASTM D1722-09	29
4.3.1	Kokeen suoritus	30
4.3.2	Poikkeamat standardiin.....	30
4.4	Hiiltyvät yhdisteet ASTM E 346-08	30

4.4.1	Tarvikkeet	31
4.4.2	Kokeen suoritus	31
4.4.3	Poikkeamat standardiin.....	33
4.5	Haihtumattomat yhdisteet ASTM D1353-13	33
4.5.1	Tarvikkeet	33
4.5.2	Kokeen suoritus	34
4.5.3	Poikkeamat standardiin.....	34
5	TULOKSET.....	35
5.1	Epäpuhtauksien määrä.....	35
5.2	Metanolin kirkkaus IMPCA 003-98.....	35
5.3	Kaliumpermanganaattiaika testi 15 °C ASTM D1363-11	35
5.4	Veteen liukenemattomat yhdisteet ASTM D1722-09	36
5.5	Hiiltyvien yhdisteiden määrittäminen ASTM E 346-08	36
5.6	Haihtumattomien yhdisteiden määrittäminen ASTM D 1353-13	37
5.7	Yhteenveto tuloksista.....	37
6	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	38
	LÄHTEET.....	40

LIITTEET

Liite 1. Handbook-ohje: Metanolin kirkkaus

Liite 2. Handbook-ohje: Kaliumpermanganaattiaika testi 15 °C

Liite 3. Handbook-ohje: Veteen liukenemattomien yhdisteiden määrittäminen

Liite 4. Handbook-ohje: Hiiltyvien yhdisteiden määrittäminen

Liite 5. Handbook-ohje: Haihtumattomien yhdisteiden määrittäminen

Liite 6. Riskienarviointi

Selitesivu

ASTM = American Standard and Test Methods

BioMeOH = Biometanoli, biopohjainen metanoli, uusiutuva metanoli (CH₃OH)

BioDME = Biodimetyylieetteri (C₂H₆O)

CRI = Carbon Recycling International

DME = Dimetyylieetteri (C₂H₆O)

DMCF = Direct Methanol Fuel Cell, Suora metanolipolttokenno

IMPCA = International Methanol Producers & Consumers Association

MeOH = Metanoli (CH₃OH)

MI = Methanol Institute, Metanoli-insituutti

MMA = Metyylimetakrylaatti (C₅H₈O₂)

MTBE = Metyyli-tert-butyylieetteri (C₅H₁₂O)

MTO = Methanol to olefins, olefiinien tuotanto metanolista

M85 = Metanolin ja bensiinin seos, metanoli 86-V% ja bensiiniä 15 V%.

Pt-Co = Platinum-Cobalt, Platina-Koboltti

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli ottaa käyttöön viisi standardimenetelmää metanolin testaukseen ja selvittää biopohjaisen metanolin analytiikkaa. Työ koostui kirjallisuusosasta ja kokeellisesta osasta. Opinnäytetyö tehtiin Lappeenrannassa Kaukaalla UPM:n tutkimuskeskuksella.

Kokeellisen osan käyttöön otettavat metanolin testausmenetelmät olivat seuraavat:

- Metanolin kirkkauden määrittäminen (Appearance)
- Hapettuvien yhdisteiden määrittäminen (Potassium Permanganate Time test)
- Veteen liukenemattomien yhdisteiden määrittäminen (Hydrocarbons)
- Hiiltyvien yhdisteiden määrittäminen (Carbonisable Substances)
- Haihtumattomien yhdisteiden määrittäminen (Non Volatile Matter)

Kokeelliseen osaan sisältyi myös yllämainittujen menetelmien Handbook-ohjeiden kirjoittaminen ja laboranttien perehdyttäminen menetelmiin.

Menetelmät suoritettiin standardien ohjeiden mukaisesti. Menetelmät vaativat kemikaalien ja tavaroiden hankkimista, työn suorituksen suunnittelua ja tarkastelua työturvallisuuden kannalta sekä menetelmän luotettavuuden ja toistettavuuden arvioimista. Menetelmät täytyi ottaa käyttöön, ennen kuin mahdollisia oikeita metanolinäytteitä voidaan aloittaa analysoimaan.

Kirjallisessa osassa selvitettiin metanolin ja biometanolin eroja, tuotantomenetelmiä, tarvetta ja käyttökohteita. Lisäksi työssä selvitettiin metanolin analytiikkaa ja IMPCA:n standardien merkitystä käytännön kannalta.

Metanoli on yksi käytetyimmistä kemikaaleista kemianteollisuudessa, sillä se on kemiallisesti yksinkertainen ja helposti tuotettavissa hiiltä sisältävistä materiaaleista (MI 2017b). Biopohjaisen metanolin tutkimus ja käyttö kiinnostaa, sillä sitä käyttämällä voidaan vähentää fossiilisten raaka-aineiden tarvetta ja ilmaston saastumista. Biopohjaisen metanolin tuotanto on myös yksi mahdollinen ratkaisu maailman hiilidioksidi -ongelmaan, sillä uusiutuvaa metanolia voi-

daan tuottaa keräämällä ja kierrättämällä hiilidioksidia. (Olah ym. 2009). Biopohjaisen metanolin tuotanto tulisi saada kannattavaksi, jotta se voisi korvata perinteisen metanolin (IRENA 2013).

2 METANOLI

Metanoli (CH_3OH) on olomuodoltaan kirkas ja väritön orgaaninen neste normaalissa lämpötilassa ja paineessa (273 K ja 1 atm). Metanoli on hygroskoopipinen ja täysin veteen sekoittuva. Metanoli on kaikista yksinkertaisin alkoholi, sillä metanolimolekyylissä sisältää vain yhden hiilen (MI 2017b). Metanolin muita nimityksiä ovat mm. metyylialkoholi ja puualkoholi, sillä se on valmistettu alun perin puun kuivatuslauksessa syntyvän puuhiilen sivutuotteena. (Demirbas 2009, 122.)

Metanoli on hyvä luotin, mutta erittäin myrkyllinen ja helposti syttyvä. Ihmisen elimistöön joutuessaan se hapettuu ensin formaldehydiksi, sitten formiaateiksi ja edelleen hiilidioksidiksi ja vedeksi. Sitä voi joutua elimistöön hengitysteitse, imeytymällä ihon läpi tai suun kautta, joten sitä tulee käsitellä varovaisesti ja tiedostaen riskit. Metanolimyrkytyksen seurauksena voi olla sokeus, elimien vajaatoimintaa tai kuolema. (MI 2017b, 54-55.)

Taulukossa 1 on esitelty joitain tärkeimpiä metanolin fysikaalisia ominaisuuksia:

Taulukko 1. Metanolin fysikaalisia ominaisuuksia (Käyttöturvallisuustiedote 2017, 7.; Olah ym. 2009, 198)

Kemiallinen koostumus	CH_3OH
Molekyylipaino	32,04
Kemiallinen koostumus:	
Hiili	37,5 %
Vety	12,5 %
Happi	50 %
Sulamispiste	-98 °C
Kiehumispiste	64,5 °C
Tiheys 20°C	792 kg/m ³
Höyrynpaine 20 °C	128 hPa
Räjähdyksrajat	5,5-44 %

Leimahduspiste	10 °C
Itsesyttyvyyslämpötila	455 °C
Dynaaminen viskositeetti 20 °C	0,597 mPa.s
Oktaaniluku (RON)	107

Metanoli on yksi tärkeimmistä ja hyödyllisimmistä kemikaaleista kemianteollisuudessa (IRENA 2013, 1). Metanolia voidaan käyttää moneen eri sovellukseen (MI 2017b):

- Polttoaineena ja polttoaineen lisäaineena: autot, laivat, turbiinit
- Kemiallisena raaka-aineena: formaldehydit, etikkahappo, DME, MTBE, biodiesel, olefiinit
- Vedyn kantajana polttokennoissa
- Jätevedenpuhdistuksessa typenpoistossa
- Jäähdytysaineena ja pakkasnesteen komponenttina
- Liuottimena

Tällä hetkellä metanolia tuotetaan lähinnä maakaasusta, mutta sitä voidaan valmistaa myös biomassasta. Maakaasun lähteet ovat kuitenkin niin halpoja, että biometanolia ei ole ollut kannattavaa valmistaa. Teknologiat biometanolin tuottamiseksi ovat kuitenkin jatkuvasti kehitteillä (Demirbas 2009, 124).

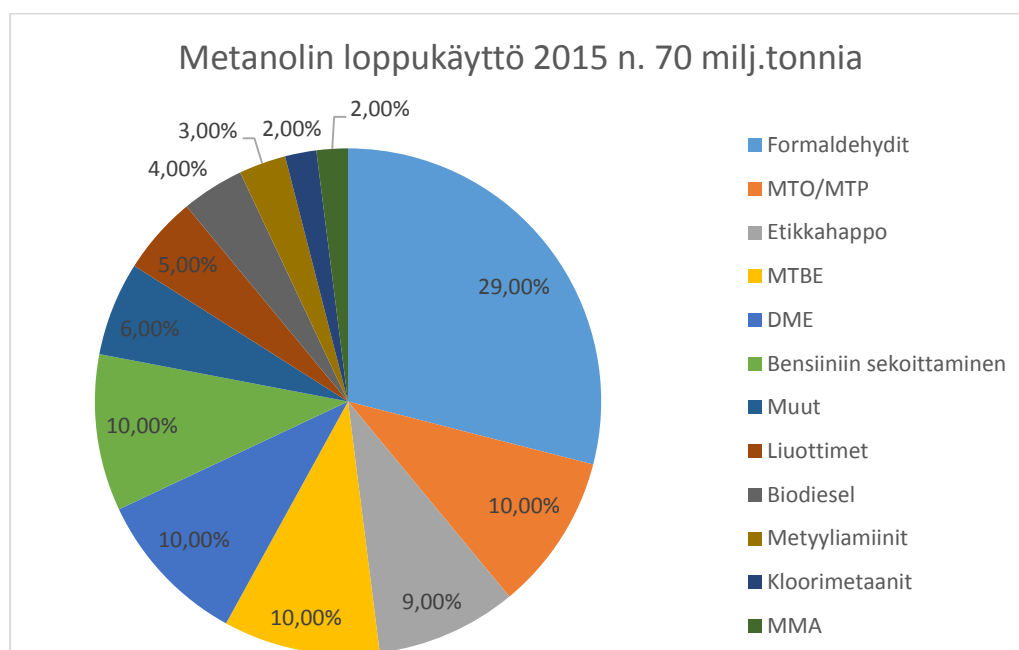
2.1 Metanolin kysyntä ja tarve

Metanolia tuotetaan, varastoidaan ja lastataan valtavia määriä. Metanolin tuotannon odotetaan kasvavan nopeasti USA:n ja Kiinan johdolla. Tuotannon arvellaan kasvavan 27 miljoonalla tonnilla maailmanlaajuisesti vuodesta 2015 vuoteen 2020. (MI 2017b, 12.) IHS:n mukaan metanolin tarve on ollut vuonna 2010 n. 50 miljoonaa tonnia, vuonna 2015 n. 70 miljoonaa tonnia ja 2020 sen ennustetaan olevan 100 miljoonaa tonnia (Alvarando 2016, 10.) Maailman talous, ympäristöön liittyvät asiat ja energia ovat sektoreita, joiden ennustetaan jatkavan metanolin kasvavia markkinoita (MI 2017b, 16).

Kiinassa kasvava kysyntä on ollut perinteisen loppukäytön osalta formaldehydien ja etikkahapon tuotannossa. Metanolille on kasvava tarve myös uudemmissa sovelluksissa erityisesti, kuten olefiinien tuotannossa, energiana, DME:nä ja bensiinin komponenttina. Metanolin suora sekoittaminen bensiiniin on nostanut metanolin tarvetta Kiinassa. (Alvarando 2016, 10.)

MTO eli olefiinien tuotanto metanolista on ollut kaupallisena sovelluksena vasta muutaman vuoden ja on kasvanut erityisesti Kiinassa metanolin suurimpien käyttökohteiden joukkoon. Kevyet olefiinit eli alkeenit (eteeni ja propenei) ovat petrokemianteollisuuden perusraaka-aineita, joista voidaan valmistaa esimerkiksi muoveja (polyeteeni), kuituja ja muita kemiallisia välituotteita. (Olah ym. 2009, 282.)

Metanoli-instituutin mukaan metanolia kulutettiin vuonna 2015 yhteensä noin 70 miljoonaa tonnia kuvassa 1 esitettyihin käyttökohteisiin. Metanolia käytetään eniten formaldehydien, olefiinien ja etikkahapon tuotantoon sekä bensiniin sekoitettuna. Kemiallisista välituotteista tuotetaan edelleen tuotteita, joita käytetään jokapäiväisessä elämässä, esimerkiksi maaleissa, muoveissa, jäätymisenestoaineena ja hartseissa (Olah ym. 2009, 188).



Kuva 1. Metanolin tarve loppukäytön kannalta (Alvarando 2016, 11; IHS 2016)

2.2 Metanoli polttoaineena

Metanoli sopii polttoaineeksi esimerkiksi ”downstream” sovelluksiin, kuten polttokennoihin, sillä metanoli on helppo hajottaa hiilidioksidiksi ja vedyksi höyryn avulla. Metanoli on yksinkertaisin orgaaninen neste, joka toimii vedyn kantajana eli vedyn varastona. (Shamsul ym. 2014, 580.) Lisäksi metanolilla

on suhteellisesti korkea teoreettinen energiatiheys verrattuna muihin pattereihin ja H₂-PEM-polttokennoon. Suoria metanolipolttokennoja (DMFC) voidaan käyttää esimerkiksi matkapuhelimissa, kannettavissa tietokoneissa. (Olah ym. 2009, 207.) Wärtsilä asensi vuonna 2010 ensimmäisen metanolia polttoaineena käyttävän polttokennon laivaan, jolla saavutettiin erittäin alhaiset päästöt laivaliikenteessä (Tekniikka ja Talous 2010).

Metanolin hyvien kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien ansiosta se nähdään myös vetovoimaisena polttoaineena autoihin. Metanolin korkea oktaaniluku ja happipitoisuus mahdollistavat bensiinin puhtaamman palamisen, jolloin pakokaasupäästöt (CO, CO₂, VOCs, SO₂ ym) vähenevät huomattavasti. (MI 2017b; MI 2014.) Metanoli palaa alemmassa lämpötilassa bensiiniin verrattuna ja se haihtuu hitaammin, joten se vähentää riskiä räjähdykseen tai tulipaloon (Shamsul ym. 2014, 580).

Metanoli kuitenkin syövyttää joitain metalleja, kuten alumiinia, sinkkiä ja magnesiumia ja reagoi joidenkin muovien ja kumien kanssa pehmentäen niitä (Olah ym. 2009, 194). Pieni metanolipitoisuus bensiinissä (3 %) ei edellytä muutoksia ajoneuvojen tuotantoon. Suuremman metanolipitoisuuden bensiinit M15, M85 tai M100 sopivat käytettäväksi flexifuel autoissa (FFV), joissa on metanolille soveltuvat ja kestävät materiaalit (Hannula 2013, 46). Direktiivin 2009/30/EY ja standardin EN 288 mukaan Euroopassa ei ole sallittua sekoittaa bensiiniin enempää kuin 3 % metanolia (Hannula 2015, 96; NESTE 2015, 19). Kiinassa metanolin käyttö on kasvanut viime vuosina, kun siellä sallittiin metanolin käyttö bensiinin komponenttina takseissa ja julkisessa liikenteessä (MI 2017b, 13).

Metanolia voi jalostaa edelleen eettereiksi, kuten MTBE:ksi tai DME:ksi. MTBE:tä käytetään yleisesti oksygenanttina polttoaineiden lisäaineena. DME on yksinkertainen eetteri ja hyvä vaihtoehto dieselin korvaajaksi vähäisien päästöjen ja hyvien fysikaalisten ominaisuuksien ansiosta. (Olah ym. 2009.) Ruotsissa Chemrec AB valmistetaan bioDME:tä mustalipeän kaasutuksella (IRENA 2013).

VTT:n on tehnyt tutkimuksen biopolttoaineiden tuotannosta paineistetun leijukerroskattilakaasutukseen perustuvalla menetelmällä ja arvioinut metanolin,

DME:n, Fischer-Tropsch-nesteiden eli nestemäisten hiilivetyjen ja synteettisen bensiinin tuotannon kannattavuutta biomassasta. Tuloksena näistä kannattavimmaksi hyötysuhteen ja tuotantotehokkuuden kannalta osoittautui biometanolin valmistus. (Hannula 2013.)

2.3 Biometanoli

Biopohjainen metanoli on tuotettu uusiutuvista raaka-aineista: biomassasta, biokaasusta tai hiilidioksidista. Perinteinen metanoli taas on tuotettu kivihii-
lestä, maaöljystä, maakaasusta tai jalostamoiden poistokaasuista. (Olah ym. 2009.) Kivihii-
lestä tuotettu metanoli on lähtökohtaisesti puhtaampaa, sillä se ei sisällä rikkiä tai muita epäpuhtauksia (Demirbas 2009, 125). Biometanolin kal-
liimmat tuotantokustannukset ja biomassan kestävän käytön optimointi ovat suurimpia ongelmia biometanolin tuotannossa (IRENA 2013).

Biometanolin etuna on fossiilisten polttoaineiden käytön ja kasvihuonepäästö-
jen väheneminen verrattuna fossiilisista raaka-aineista tuotettuun metanoliin
(IRENA 2013, 1). Biometanoli on yksi ratkaisu öljyn ja maakaasun korvaajaksi.
Biometanolista saadaan tuotettua esimerkiksi biopolttoaineita ja biokemika-
aleja. Koska biometanoli on ominaisuuksiltaan ja kemialliselta rakenteeltaan sa-
manlainen kuin tavallinen metanoli, sitä voidaan käyttää samoihin loppukäyttö-
kohteisiin kuin perinteistä metanolia. (Olah ym. 2009, 288.)

Biometanolia saadaan sivutuotteena monista bakteerikäyttöisistä biohajoavista,
kemiallisista prosesseista. Biometanolia voidaankin tuottaa jopa helpommin ja
tehokkaammin kuin bioetanolia, samalla halvemmalla ja ruokaketjun ulkopuo-
lella olevista raaka-aineista. (MI 2017b, 15.)

Biomassa on peräisin kaikista elävistä lajikkeista, kuten kasveista tai eläi-
mistä, jotka ovat olleet eläneet lyhyen aikaa tai elävät parhaillaan. Biomassa
on uusiutuvaa ja sitä syntyy jatkuvasti lisää, toisinkuin fossiilisia lähteitä, joilla
kestää miljoonia vuosia uusiutua. Lisäksi biomassa on hiilidioksidineutraalia
eikä lisää maapallon hiilidioksiditasoa, sillä kasvaessaan se sitoo ilmasta hiili-
dioksidia. Biomassan uusiutuvuuden takia se on fossiilisia raaka-aineita pa-
rempi valinta energianlähteeksi. Biomassa jaetaan vielä kahteen kategoriaan
sillä perusteella, soveltuuko se ravinnoksi vai ei. (Basu 2013, 47.)

2.4 Biometanolilaitokset

Metanoli-instituutin mukaan maailmassa on tällä hetkellä n. 90 metanolia tuottavaa tehdasta, joiden metanolin tuotantokapasiteetti on yhteensä 110 miljoonaa tonnia vuodessa (MI 2017c). Biometanolin tuottamisen on arveltu olevan n. 1,5-4 kertaa kalliimpaa kuin metanolin tuottamisen maakaasusta. Tuottamisen lisäksi biometanolin hintaan vaikuttavat raaka-aineen hinta ja sijainti. Kannattavinta biometanolin tuottaminen on teollisuuden jätesivuvirroista, kuten sellutehtaan mustalipeästä. (IRENA 2013, 1.)

Fossiilisista raaka-aineista tuotetun metanolin lisäksi maailmassa on jo muutama biometanolilaitos tuotannollisessa mittakaavassa. Hollannissa BioMCN tuottaa ensimmäisen sukupolven biometanolia biodieselin tuotantoprosessista syntyvästä sivutuotteesta, glyserolista. Lisäksi tuotettavaa biometanolia kierrätetään takaisin biodieselin esteröintiin. Ensimmäinen tehdasmittakaavainen biometanolin tuotantolaitos käynnistyi vuonna 2010 ja sen tuotantokapasiteetti on 200 000 ton/vuosi. (Blokland 2011).

Islannissa CRI tuottaa uusiutuvaa metanolia hiilidioksidista ja vedystä. Hiilidioksidia otetaan talteen geotermisen energian tuotannosta, jota on Islannissa tarjolla paikallisesti. Vety tuotetaan veden elektrolyysillä käyttäen uusiutuvia energianlähteitä. Tuotantolaitoksen tämänhetkinen tuotantokapasiteetti on 4000 tonnia/vuosi. (CRI s.a.) Enerkem tuottaa Kanadassa biometanolia kaasuttamalla kunnallista kiinteää jätettä (Labrie 2015).

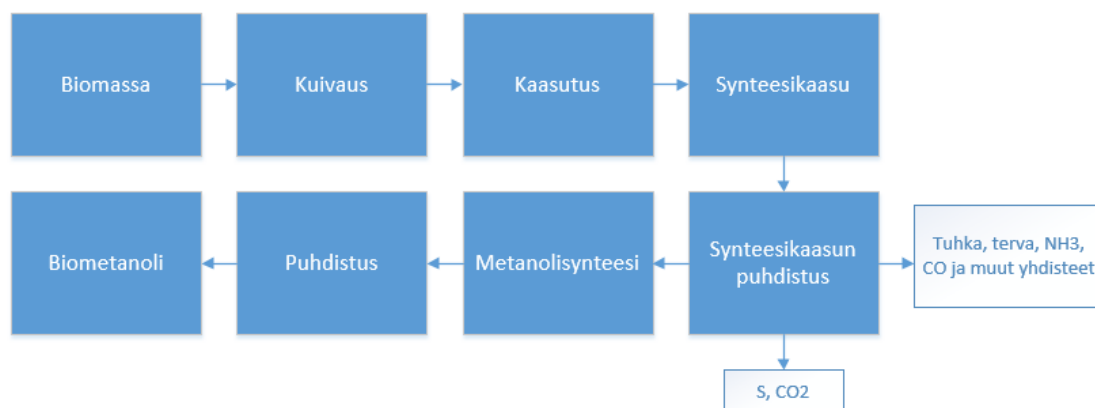
Kanadassa Alberta Pacific Forest Industries tuottaa biometanolia sellutehtaan haihduttamolta vapautuvasta metanolista (Alberta-Pacific Forest Industries Inc.). Biopohjaista metanolia syntyy sellunkeiton sivutuotteena, kun hydroksidi-ionit reagoivat ligniinin metoksyyliryhmien kanssa. Metanolia vapautuu mustalipeästä haihdutuksessa, josta se tiivistetään likaislauhteisiin ja saadaan erotettua strippauksen poistokaasuista. Sellutehtaalta saatavan metanolin onglemana on metanolin voimakas haju, joka aiheutuu sen sisältämistä rikkiyhdisteistä. (Jensen ym. 2012.)

2.5 Biopohjaisen metanolin tuotantomenetelmät

Metanoli on alun perin tuotettu puusta kuivatuslauksella, ja siksi metanolia kutsutaankin ”puualkoholiksi”. Nykyään metanolin tuotanto biomassasta on erilaista ja paljon tehokkaampaa kuin vuosisata sitten. Puun lisäksi voidaan käyttää mitä tahansa orgaanista eli hiiltä sisältävää elävää materiaalia metanolin raaka-aineena, sillä teknologiat, joilla muutetaan biomassaa metanoliksi ovat samoja, joilla tuotetaan metanolia esimerkiksi kivihielestä tai maakaasusta. Yleisin menetelmä biometanolin valmistamiseksi on biomassan kaasutus synteesikaasuksi, jota seuraa metanolisynteesi. Metanolisynteesi toimii samalla periaatteella, oli raaka-aine peräisin biomassasta tai fossiilisista raaka-aineista. (Olah ym. 2009, 253.)

2.5.1 Kaasutus

Kaasutus on perinteinen metanolin valmistusmenetelmä ja biomassaa voidaan käyttää kaasutuksen raaka-aineena (kuva 2). Raaka-aine, joka sisältää hiiltä ja vetyä esimerkiksi puu ja puujäte, viljelykasvit ja niiden jättesivutuotteet, yhdyskuntajäte, eläinjäte, vesikasvit ja levät (Olah ym. 2009, 253) muunnetaan synteettiseksi kaasuksi eli kaasuseokseksi, joka sisältää vetyä H_2 ja hiilidioksidia CO_2 . (Ohlström ym. 2001, 15.)



Kuva 2. Yksinkertaistettu virtauskaavio biomassan kaasutuksesta biometanoliksi (mukaan IRENA 2013, 7; Ohlström ym. 2001, 15)

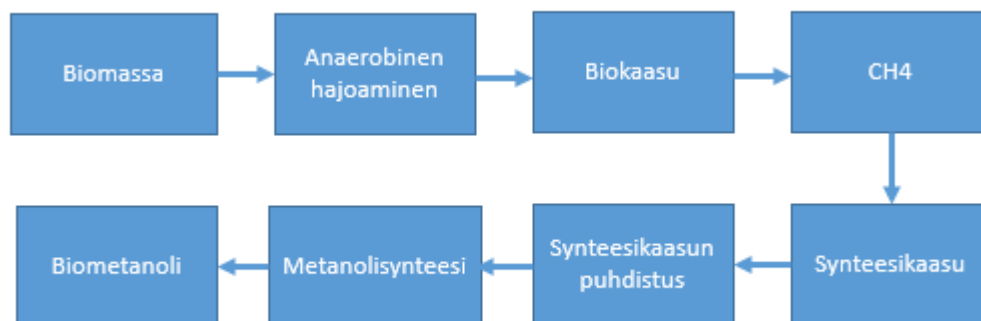
Kaasutusprosessissa raaka-aine ensin kuivataan ja jauhetaan pienemmiksi partikkeleiksi, jonka jälkeen se johdetaan kaasuttimeen. Kaasuttimessa biomassaa hajoitetaan kaasuksi ja kondensoituviksi tervoiksi 800-1200 °C lämpötilassa. Kaasutuksen ensimmäinen vaihe on pyrolyysi, jossa muodostuu vetyä H_2 , hiilimonoksidia CO , hiilidioksidia CO_2 , vettä H_2O , metaania CH_4 ja kevyitä

hiilivetyjä. Toisessa vaiheessa, jossa pyrolyysijäännös eli hiili reagoi hapen kanssa, syntyy lisää hiilimonoksidia. Kaasu sisältää monia epäpuhtauksia, kuten tervaa (betseeniä, naftaleeniä), typpiyhdisteitä (NH_3), rikk yhdisteitä (H_2S), klooriyhdisteitä (HCl) ja alkalimetalleita, joten se on puhdistettava ennen metanolisynteesiä. (Olah ym. 2009, 253-254; Ohlström ym. 2001 s.19.)

2.5.2 Synteesikaasu biokaasusta

Biokaasua syntyy kaikista nisäkkäistä, kuten myös bio-organismeista ruokaa prosessoidessa. Biokaasu on jätetuotetta elävistä mikro-organismeista ja se koostuu pääasiassa metaanista ja hiilidioksidista. Metanolia voidaan tuottaa biokaasusta samalla tavalla, kuin maakaasusta biokaasun puhdistamisen jälkeen. Biokaasun lähteitä ovat esimerkiksi eläinten lanta, jäteveden liete ja yhdyskuntajäte. (Olah ym. 2009, 259.)

Kuvassa 3 on esitetty metanolin tuotanto biomassasta biokaasun ja metaanin parannuksella synteesikaasuksi.

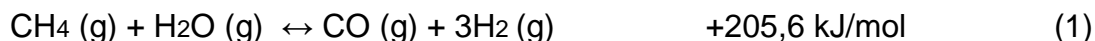


Kuva 3. Metanolin tuotanto metaanista synteesikaasun avulla (mukaillen IRENA 2013, 7; Naik ym 2009, 585.)

Biomassa hajoitetaan hapettomissa olosuhteissa bakteerikäymisen seurauksena, jolloin saadaan biokaasua, joka sisältää metaanin ja hiilidioksidin lisäksi myös muita yhdisteitä, kuten H_2S , H_2 ja CO .

Yleinen tapa tuottaa synteesikaasua metaanista perustuu höyryn reformointiin. Metaani reagoi voimakkaasti endotermisesti höyryn kanssa katalyytin avulla, joka on perinteisesti nikkelpohjainen. Höyryn reformointi tapahtuu korkeassa lämpötilassa (800 - 1000 °C) ja paineen alaisena (20 - 30 atm) tuottaen häkää ja vetyä (yhtälö 1). Osa hiilimonoksidista tuottaa enemmän vetyä

ja hiilidioksidia, jolloin vesikaasun siirtoreaktion (yhtälö 2) tuloksena saadaan seos H₂, CO ja CO₂:

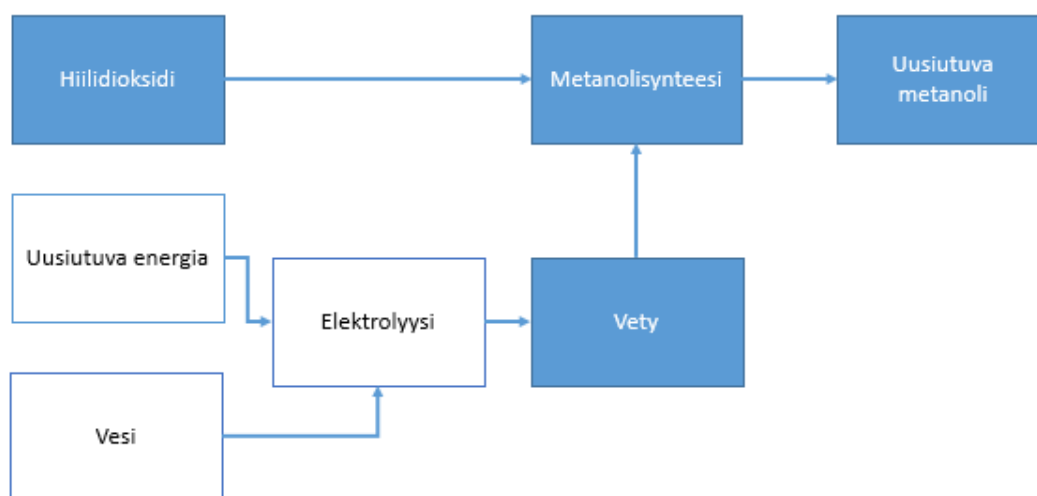


Synteesikaasua saadaan metaanista myös monella muulla tapaa, kuten yleisesti käytetyllä metaanin osittaishapetuksella tai hiilidioksidin parannuksella. Kehitteillä on myös menetelmiä metanolin tuottamiseen metaanista ilman synteesikaasua. (Olah ym. 2009, 239-251.)

2.5.3 Hiilidioksidi

Biometanolin lisäksi voidaan valmistaa uusiutuvaa metanolia hiilidioksidista. Hiilidioksidia voidaan kerätä ja puhdistaa suuria määriä monesta eri lähteestä: kierrättämällä sitä, erottamalla hiilidioksidia teollisuudesta ja luonnon lähteistä tai tulevaisuudessa jopa ilmasta. (Olah ym. 2009.)

Lupaava tapa on muuntaa hiilidioksidi kemiallisesti katalyyteillä tai vedyn avulla, joka on tuotettu sähkökemiallisesti vedellä ja uusiutuvilla energianlähteillä. Hiilidioksidi ja vety voidaan muuntaa metanoliksi yhtälön 5 mukaisesti (s. 18). (Olah ym. 2009, 265.) Kuvassa 4 on yksinkertaistetusti metanolin valmistus hiilidioksidista ja vedestä.



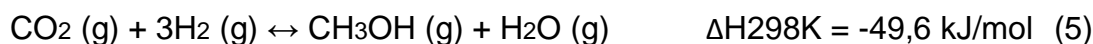
Kuva 4. Metanolin tuotanto hiilidioksidin ja vedyn avulla. Mukaillen (Olah ym. 2009, 277)

2.5.4 Metanolisynteesi

Metanolia voidaan tuottaa synteetikaasusta (H₂,CO,CO₂) yhtälöiden 4-6 mukaisesti. Yhtälöiden stoikiometrian mukaan ideaalinen suhde on n. 2 yhtälön 3 mukaisesti laskettuna (Appl 1997, Ohlström ym. 2001, 21 mukaan):

$$R = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2 \quad (3)$$

Kaksi ensimmäistä metanolisynteessin yhtälöä 4 ja 5 ovat eksotermisiä, laskevat tilavuutta ja reaktion tuottoa, joten metanolisynteesi suositellaan tehtäväksi nousevassa paineessa ja laskevassa lämpötilassa. Viimeinen yhtälö kuvaa käänteistä vesikaasun siirtoreaktiota, joka on endoterminen. Kaikki reaktiot ovat revelsiibeleitä ja yhtälö 5 on yhtälöiden 4 ja 6 summa. (Olah ym. 2009, 236.)



Synteetikaasusta tuotetun metanolin tehdasmittakaavassa on esitellyt ensimmäisenä BASF Saksassa 1920-luvulla. Synteesi tehtiin silloin korkeammassa paineessa (25 - 30 MPa) ja lämpötilassa (300 - 400 °C) ja katalyytteinä käytettiin sinkki- ja kloorioksideja, jotka ovat erittäin kestäviä rikki- ja klooriyhdisteille. Kun raaka-aine muuttui hiilijohdannaisista luonnonkaasuksi, epäpuhtaudet vähenivät ja alettiin käyttämään aktiivisempia katalyyttejä, jotka toimivat matalemmissa lämpötiloissa ja paineissa. ICI synetix, nykyinen Johnson Matthews, kehitti 1960 -luvulla Englannissa ensimmäisen alhaisemmassa paineessa toimivan prosessin, jossa käytetään kupari-sinkkioksidipohjaisia katalyyttejä. Paine pystyttiin laskemaan 5 - 10 MPa ja lämpötila 200 - 300 °C. Korkeapaineisen prosessin käyttö ei ollut enää taloudellisesti järkevää, ja viimeinen korkeapaineista prosessia käyttävä tehdas suljettiin 1980 -luvulla. (Olah ym. 2009, 237.)

Kaikkissa nykyaikaisissa prosesseissa käytetään Cu-ZnO-AlO₂ tai Cr₂O₃ pohjaisia katalyyttejä erilaisilla lisäaineilla. Näillä pystytään tuottamaan metanolia

99,9 % selektiivisyydellä ja sivutuotteet ovat pääasiassa korkeampia alkoholeja. Tyypillisesti inertit kaasut metanolisynteeseissä ovat metaani, argon ja typpi. (Hannula 2015, 41.)

3 METANOLIN ANALYTIikka

Raaka metanoli, joka lähtee metanolireaktorista, sisältää yleensä vettä ja pieniä määriä muita epäpuhtauksia riippuen kaasun syötöstä, reaktio-olosuhteista ja katalyyttien elinajasta. Epäpuhtaudet voivat olla liuenneita kaasuja (CH₄,CO,CO₂), DME:tä, metyyliformaattia, asetonia, muita alkoholeja (etanoli, propanoli, butanoli) ja pitkäketjuisia hiilivetyjä. (Olah ym. 2009, 238-239.)

Epäpuhtaudet voivat aiheuttaa monia ongelmia. Katalyytit ja metallit, joita käytetään kemiallisissa prosesseissa, ovat herkkiä hapettumiselle. Esimerkiksi formaldehydien valmistuksessa alkaanisat hiilivedyt voivat kerryttää hiiltä hopeakatalyytin pinnalle, jolloin katalyytti vahingoittuu. Pitkäketjuiset alkoholit epäpuhtautena lisäävät metanolituotteen myrkyllisyyttä. (Ma ym. 2014, 362.)

Epäpuhtauksien vaikutusta suoriin metanolipolttokennoihin on myös tutkittu. Tutkimuksessa todettiin, että etanoli ja 1-butanoli aiheuttivat suorituskyvyn hajoamisen, joten metanolin täytyy olla puhdistettua, kun sitä käytetään polttoaineena suoriin polttokennoihin (Tsujiguchi ym. 2011).

3.4 IMPCA:n taustaa

IMPCA (International Methanol Producers & Consumers Association) on nimensä mukaisesti kansainvälinen metanolin tuottajien ja kuluttajien yhdistys. Kun metanolin kuljetus meriteitse ylestyi, IMPCA:ssa huomattiin, ettei ole olemassa laivaliikenteelle soveltuvia standardeja. Kuljettajien täytyi soveltaa olemassa olevia ASTM (American Standard and Test Methods) standardeja, jotka oli laadittu alun perin vain tie- ja rautatieliikenteelle. Uusien teknologioiden ja applikaatioiden yleistyessä täytyi luoda yksityiskohtaisemmat määräykset metanolille. Kerättyään tietoja kuluttajilta, tuottajilta, kuljettajilta, IMPCA vertaili saamiaan tietoja ASTM standardeihin. IMPCA:n määrityksiin sisällytettiin mahdollisimman paljon vanhoja ASTM testimenetelmiä, mutta lisäksi täytyi

luoda uusia menetelmiä IMPCA:n nimeämänä (IMPCA 001,002,003,004). Nykyään kaupallisen metanolin tulee täyttää IMPCA:n määrittämät tiedot. (IMPCA s.a.)

Yhdysvalloissa standardi ASTM D1152-06 (metanolin standardispesifikaatiot) voi kuitenkin olla paremmin tunnettu kuin IMPCA. ASTM ei määrittele rajoja kloridi- tai rikkipitoisuuksille metanolissa, joten IMPCAa pidetään parempana. IMPCA:n määrittelyt ovat pääasiassa suunniteltu arvioimaan potentiaalisten epäpuhtauksien määrää, jotka ovat tulleet säiliöaluksista irtotavarana kuljetusten aikana ja joille ei ole aikaisemmin laadittu varteenotettavia testausmenetelmiä ASTM -standardeissa. (Edlund 2012, 33.)

3.5 Spesifikaatiot eri käyttökohteisiin

Vaikka kaupallinen metanoli tulisi tuottaa vain IMPCA:n määritelmien mukaisesti, on saatavilla puhtauden perusteella myös ainakin kolmea eri laatua IMPCA:n ja ASTM D1152-06 lisäksi: polttoainelaatu, laatuluokka "A" ja laatuluokka "AA" eli kemiallinen laatu (Olah ym. 2009, 239). Laatuluokat "A" ja "AA" on määritelty U.S. Federal Specifications O-M-232L mukaan (Jensen ym. 2012). Taulukossa 2 on esitetty näiden laatujen eri komponenttien pitoisuudet.

Taulukko 2. Metanolin fysikaalisia ominaisuuksia (mukaillen Jensen 2012; Khan 2011, 376; Seddon 2006, 170)

Komponentti	Polttoainelaatu	Laatu "A"	Laatu "AA"	IMPCA
Metanolipitoisuus (m-%)	≥ 99	≥ 99,85	≥ 99,85	≥ 99,85
Ominaispaino (20°/20°)		0,7928	0,7928	0,7910-0,7930
Vesipitoisuus (m-%)	≤ 1	≤ 0,15	≤ 0,1	≤ 0,1
Asetoni+aldehydit (mg/kg)		≤ 30	≤ 30	
Asetoni (mg/kg)		≤ 30	≤ 20	≤ 30
Etanoli (mg/kg)			≤ 10	≤ 50
Haihtumattomat yhdisteet (mg/l)		≤ 10	≤ 10	≤ 8

Permangaattiaika 15 °C (min)		≥ 30	≥ 30	≥ 60
Rikki (mg/kg)				≤ 0,5
Kloridi (mg/kg)				≤ 0,5
Rauta (mg/kg)				≤ 0,1

Riippuen epäpuhtauksien määrästä ja halutusta puhtaudesta, metanolia voidaan puhdistaa yhdellä tai useammalla tislauskolonnilla (Olah ym. 2009, 238-239).

Teknologiatoimittaja Johnson Mattheyn mukaan (2017) polttoaineluokan, DME:n tai MTO:n tuottamiseen riittää yksi tislauskolonni, joka poistaa kaasut ja joitain kevyitä sivutuotteita. Myös kaasuturbiineissa voidaan käyttää polttoainelaatuista metanolia, joka on halvempaa kuin kemiallinen laatu (Olah ym. 2009, 215). Polttoaineluokka soveltuu käytettäväksi, kun korkeampien hiiliveityjen aiheuttama korkeampi energiapitoisuus katsotaan eduksi (Khan 2011, 376). Puhdistamaton metanolia voidaan käyttää biodieselin valmistukseen, sillä epäpuhtaudet nostavat saantoa ja lämpöarvoa (Ma ym. 2014).

”A” luokkaa voidaan käyttää prosesseissa, joissa tietyillä epäpuhtauksilla (etanoli) ei ole raja-arvoa, kuten esimerkiksi formaldehydien tuotantoon (Khan 2011, 376).

Kemialliseen käyttöön tai polttoainekäyttöön tarkoitettu IMPCA:n tai AA-luokan standardit täyttävä puhdas metanoli tarvitsee kaksi tai kolme tislauskolonnia. (Johnson Matthey 2017).

3.6 IMPCA:n spesifikaatiot

Taulukossa 3 on IMPCA:n määrittämät spesifikaatiot ja analyysimenetelmät myytävälle metanolille. Seuraavassa esitetään menetelmien tarkoitusta, miksi juuri näitä ominaisuuksia on tarpeellista mitata.

Taulukko 3. IMPCA -referenssispesifikaatiot (IMPCA 2015, 2).

TEST		UNIT	METHOD	LIMITS
1	Appearance		IMPCA 003-98	Clear and free of suspended matter
2	Purity on dry basis	% W/W	IMPCA 001-14	Min 99.85
3	Acetone	mg/kg	IMPCA 001-14	Max 30
4	Ethanol	mg/kg	IMPCA 001-14	Max 50
5	Colour	Pt-Co	ASTM D1209-11	Max 5
6	Water	% W/W	ASTM E1064-12	Max 0.100
7	Distillation Range at 760 mm Hg	°C	ASTM D1078-11	Max 1.0 to include 64.6° +/- 0.1°
8	Specific Gravity 20°/20°		ASTM D4052-11	0.7910-0.7930
9	Potassium Permanganate Time test at 15 °C	minutes	ASTM D1363-11	Min 60
10	Chloride as Cl ⁻	mg/kg	IMPCA 002-98	Max 0.5
11	Sulphur	mg/kg	ASTM D 3961-98	Max 0.5
	Note 1, page 3	mg/kg	ASTM D 5453-12	Max 0.5
12	Hydrocarbons		ASTM D 1722-09	Pass test
13	Carbonisable Substances (Sulfuric Acid Wash Test)	Pt-Co	ASTM E 346-08	Max 30
14	Acidity as Acetic acid	mg/kg	ASTM D 1613-12	Max 30
15	Iron in solution	mg/kg	ASTM E 394-09	Max 0.10
16	Non Volatile Matter	mg/1000ml	ASTM D 1353-13	Max 8
17	TMA	Note 2, page 3	optional (see notes for recommended methods)	
18	AROMATICS	Note 2, page 3	optional (see notes for recommended methods)	

Puhtaus

Metanolin puhtaus saadaan selville kaasukromatografisella menetelmällä ja samalla saadaan selville tiettyjen epäpuhtauksien, kuten etanolin ja asetonin, määrä (IMPCA 001-14). Kuten aiemmin todettiin, epäpuhtaudet voivat aiheuttaa prosesseissa tuotannon tehon laskemista tai tuotteen laadullisia puutteita.

Väri

Metanolin väri (ASTM D1209-11) tulee määrittää, sillä metanolin tulee olla kirkas ja puhdas orgaaninen neste (IMPCA s.a.).

Vesipitoisuus

Vesi reagoi monien yhdisteiden ja alkuaineiden kanssa (Antila ym. 2014, 65) ja vesipitoisuus (ASTM E1064-12) vaikuttaa fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten tiheyteen ja sitä kautta kiehumis- ja jäätymispisteisiin (MI 2017a).

Tislausalue

Tislausalueen määrittämisellä saadaan selville kiehumispiste. Menetelmää voidaan käyttää muiden menetelmien ohella laadun määrittämiseen. Orgaanisia nesteitä käytetään usein liuottimina, joten esimerkiksi tislausjäätös voi aiheuttaa ennakoimattomia seurauksia kemiallisissa prosesseissa (ASTM D 1078-05). Aineen kiehumispiste yleensä nousee, jos siihen on liuennut toisia aineita (Antila ym. 2008, 68).

Ominaispaino

ASTM D 4052-11 menetelmä ominaispainon määrittämiseen soveltuu öljyisille ja viskoosisille öljyille, kuten bensiiniseoksille. Tiheys on tärkeä fysikaalinen ominaisuus, jonka avulla voidaan esimerkiksi karakterisoida kevyitä- ja painavia jakeita bensiinissä tai bensiinituotteissa (ASTM D 4052-96).

Kaliumpermanganaattiaika

Testillä määritetään kaliumpermanganaatin vaikutuksesta hapettuvat yhdisteet. Hapettuvat epäpuhtaudet voivat vaikuttaa tuotannon tehokkuuteen, sillä monissa kemiallisissa prosesseissa, joissa käytetään metanolia, on myös katalyyttejä tai metalleja, jotka ovat herkkiä hapettumiselle. (ASTM D1363-11.)

Kloridi ja rauta

Kloridi (IMPCA 002-98) ja rauta (ASTM E396-09) ovat potentiaalisia epäpuhtauksia, jotka ovat voineet irrota tankeista metanolin kuljetuksen aikana toimitajalta toiselle (Edlund, D 2012; IMPCA s.a.). Epäorgaaniset anionit, kuten kloridi ja sulfaatti, voivat johtaa esimerkiksi moottorin suorituskyvyn alenemiseen ja aiheuttaa syöpymistä moottorin komponentteihin, joka ovat kosketuksissa polttoaineen kanssa (Dionex 2016).

Rikki

Rikki aiheuttaa pahaa hajua metanolissa (Jensen 2012) ja esimerkiksi bensiinin komponenttina rikki heikentää katalysaattorin puhdistuskykyä ja aiheuttaa pahaa hajua pakokaasuissa (NESTE 2015, 22).

Hiilivedyt

Testillä määritetään veteen liukenemattomien yhdisteiden mukana olo. Yhdisteet voivat olla hiilivetyjä: parafiinejä, olefiinejä, aromaattisia yhdisteitä tai korkeampi molekyylisiä alkoholeja (etanoli, propanoli, butanoli) tai ketoneja, riippuen näytteen tyypistä. Hiilivedyt ovat poolittomia, mutta vesi ja metanoli poolisia, joten poolittomat hiilivedyt eivät liukene veteen ja esiintyvät utuisuutena tai sameutena. (Antila 2014; ASTM D 1722-09.)

Hiiltyvät yhdisteet

Testillä määritetään rikkihapon vaikutuksesta hiiltyvien tai tummuvien yhdisteiden määrä metanolissa (ASTM E 346-08).

Happamuus etikkahappona

Happamuutta voi esiintyä metanolissa esimerkiksi tuotannon, varastoinnin ja jakelun aikana tapahtuvan hajoamisen tai saastumisen seurauksena (ASTM 2017).

Haihtumattomat yhdisteet

Haihtumattomien yhdisteiden määrittämisellä saadaan selville haihdutusjäännös. Haihtumattomat yhdisteet liuottimissa, joiden tulisi olla 100 % haihtuvia, voivat heikentää tuotteen laatua tai tehokkuutta (ASTM D1353-13).

(TMA) ja/tai (Aromaattiset yhdisteet)

Jotkut kuluttajat tai tuottajat voivat haluta tietää tarkemmin trimetyyliamiini pitoisuuden, jos havaitaan pahaa hajua metanolissa. Aromaattiset yhdisteet voi testata UV-testillä, jos edellisessä lastissa on ollut aromaattisia aineita kuten fenoleita, tolueenia tai bentseeniä. (IMPCA 2015).

4 KOKEELLINEN OSUUS

Kokeellisessa osuudessa tarkoitus oli ottaa käyttöön viisi standardimenetelmää metanolin testaukseen. Periaatteena oli menetelmien toteuttamisen suunnittelu niin, että ne voidaan toteuttaa turvallisesti ja standardien mukaisesti.

Menetelmien käyttöönottamisen lisäksi valmistettiin epäpuhtauksia sisältävä metanoli, sillä oikeita epäpuhtaita näytteitä ei ollut saatavilla. Metanolin sisältämät epäpuhtaudet voivat vaihdella valmistusprosessista ja raaka-aineesta riippuen. Valittiin kolme erilaista epäpuhtautta, jotka olivat helposti saatavilla, eivätkä vaikuttaneet kokeiden työturvallisuuteen. Standardissa IMPCA 003-98 mainitaan, että epäpuhtaudet voivat näkyä esimerkiksi öljymäisenä tai kuituina, joten päädyttiin lisäämään metanoliin rypsiöljyä ja kuivatuista koivusel-luarkeista pieniksi revittyjä kuitukimppupalasia. Muualla kirjallisuudessa on mainittu, että yleisimmät epäpuhtaudet voivat olla esimerkiksi etanolia tai ase-tonia, joten kolmanneksi epäpuhtauskomponentiksi valittiin etanoli.

Kaikki muut testit lukuunottamatta kaliumpermanganaattiaikatestiä tehtiin ensin puhtaalla metanolilla ja sen jälkeen epäpuhtauksia sisältävällä metanolilla. Kaliumpermanganaattiaikatesti tehtiin vain kerran yhtä aikaa puhtaalla ja epäpuhtaalla metanolilla. Menetelmien luotettavuus varmentuu menetelmän toisto-
tojen perusteella pidemmällä aikavälillä ja vertaamalla näytteiden tuloksia tois-
sien laboratorioden tuloksiin.

Seuraavassa on kuvattu tarkemmin menetelmien tarkoitus, suoritus ja poik-
keamat standardiin. Tarkat työohjeet menetelmiin ovat Liitteinä 1 - 5.

4.1 Metanolin kirkkaus IMPCA 003-98

Menetelmän tarkoituksena on tutkia metanolin kirkkautta visuaalisesti. Näyte tulee olla kirkkaassa lasipullossa, josta sen kirkkautta pystyy helposti tarkaste-
lemaan. Metanolissa ei tulisi näkyä minkäänlaisia kiintoaineita, kuten öljyä,
kuituja tai sameutta. (IMPCA 003-98.)

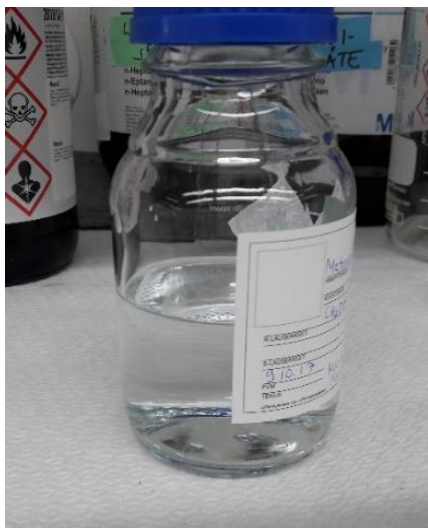
Kyseessä on visuaalinen menetelmä, jolloin sen tuloksia ei pystytä tarkasti
mittaamaan. Tuloksen varmistamiseksi vähintään kahden eri henkilön tulisi
katsoa näytettä, että saadaan varmempi tulos. (IMPCA 003-98.)

Tuloksena voidaan saada kirkas näyte, jolloin näyte on hyväksytty. Kirkkaassa
näytteessä voi olla myös kiinteitä partikkeleita, kuten ruostetta, kelluvia- tai

mustia partikkeleja, kuituja yms. Näiden tyyppi ja arvioitu määrä tulee myös ilmoittaa. Kolmantena tyyppinä näyte voi olla sameaa tai utuista. (IMPCA 003-98.)

4.1.1 Kokeen suoritus

Menetelmässä päädyttiin käyttämään 250 ml lasipulloa, johon mitattiin mittalasi metanolia 150 ml (kuva 5). Korkki suljettiin hyvin, pyöriteltiin näytettä lasiastiassa varovasti, niin ettei kuplia päässyt syntymään, ja tarkasteltiin näytteen kirkkautta. *Kuvan 5 pullossa oleva etiketti on liimattu pulloon vasta testin tekemisen jälkeen.*



Kuva 5. Metanolin kirkkauden tarkastelu

4.1.2 Poikkeamat standardiin

500 ml tai 1 litran astian sijaan päädyttiin käyttämään 250 ml:n lasipurkkia (kuva 6). Täysin kirkasta ja sopivankokoista lasipurkkia ei löytynyt. Mittaviivat ovat kuitenkin niin vaaleat ja huomaamattomat, että niiden ei pitäisi häiritä tarkastelua.



Kuva 6. 250-ml lasipurkki

4.2 Kaliumpermanganaattiaika testi 15 °C ASTM D1363-11

Kaliumpermanganaattitestin tarkoituksena on selvittää hapettuvien yhdisteiden määrä metanolissa. Kun metanoliin lisätään kaliumpermanganaattiliuosta, liuoksen väri muuttuu pinkkioranssista keltaoranssiksi, kun vapautuva mangaanidioksidi värjää liuosta keltaiseksi. (ASTM D1363-11.)

4.2.1 Reagenssien valmistus

Kobolttikloridi-platinakoboltti -standardiliuoksen valmistamistamista varten hankittiin uusi kemikaali platinakoboltti -värireferenssiluos (500 Pt-Co/Hazen 500), joka on luokiteltu syöpää aiheuttavaksi kemikaaliksi. Standardiliuoksen toisena reagenssina käytettiin kobolttikloridia, joka on hengitettynä syöpää aiheuttavaa. Standardiliuosta varten tehtiin perusteellinen riskienarviointi (Liite 6) ja standardiliuosta valmistettaessa käytettiin puolimaskia, jossa oli ABEK P3 patruunat ja lisäksi käytettiin suojahanskoja, työvaatteita ja suojalaseja.

Kobolttikloridi-platinakoboltti -standardiliuos

Punnittiin analyysivaa'alla 175 mg kobolttikloridia ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ja lisättiin 21,4 ml 500 Pt-Co standardia. Siirrettiin liuos 50 ml Nesslerputkeen, laimennettiin merkkiin vedellä ja sekoitettiin.

Standardin väri kuvaa haaleinta hyväksyttävää metanolin väriä, kun se kellastuu kaliumpermanganaatin vaikutuksesta. Liuos on stabiili ja tulee säilyttää samassa astiassa ja samoissa olosuhteissa myrkkyykaapissa.

Kaliumpermanganaattiliuos 0,200 g/l

Kaliumpermanganaattiliuos valmistettiin valmiista kaliumpermanganaattiliuoksesta laimentamalla. Vahvemman kaliumpermanganaattiliuoksen konsentraatio oli 0,02 mol/l eli 3,16 g/l. Liuos säilyy noin viikon, joten sitä valmistettiin 0,1 litraa jätteen minimoimiseksi.

Mitattiin 6,3 ml valmista liuosta ruskeaan lasipurkkiin ja laimennettiin se puhdistetulla vedellä 100 ml:aan.

4.2.2 Kokeen suoritus

Koetta varten tarvittiin 15 °C vesihaude, jollaista ei ollut valmiiksi saatavilla. Haude rakennettiin muovipullosta, joka oli suuaukoltaan ja korkeudeltaan soveltuvin kyseiseen tarkoitukseen. Muovipullo täytettiin vedellä ja asetettiin veteen lämpömittari. Vesihaude laitettiin 15 °C olosuhdekaappiin ja odotettiin, että veden lämpötila tasaantuu. Tämän jälkeen täytettiin kaksi 50 ml Nesslerputkea metanolilla ja laitettiin ne hauteeseen (kuva 7). Kolmanteen Nesslerputkeen laitettiin viileän tuntuista vettä ja lämpömittari, jotta nähtiin, kauanko aikaa tarvitaan siihen, että näytteet saavuttavat myös 15 asteen lämpötilan.



Kuva 7. Näytteet ennen olosuhdekaappia

Kun lämpötila oli saavutettu, metanolinäytteisiin lisättiin 2 ml kaliumpermanganaattiliuosta (kuva 8), laitettiin ne takaisin hauteeseen ja annettiin olla hauteessa olosuhdekaapissa 60 minuuttia. Lopuksi verrattiin värinmuutosta kobolttikloridi-platinakoboltti standardiliuokseen (kuva 15).



Kuva 8. Kaliumpermanganaatin lisäyksen jälkeen, ennen vesihauteeseen laittamista

4.2.3 Poikkeamat standardiin

Kaliumpermanganaattiliuos laimennettiin valmiista liuoksesta. Vesihauteen vedenpintaa tulisi pitää n. 25 mm Nesslerputken pään alapuolella. Tämänhetkessä vesihauteessa vedenpinnan korkeus on n. 45 mm putken pään alapuolella.

4.3 Veteen liukenemattomat yhdisteet ASTM D1722-09

Testin tarkoituksena on selvittää veteen liukenemattomien yhdisteiden mukanaolo. Testausmenetelmä sopii asetonin, isopropanolin ja metanolin testaukseen. Liukenemattomat yhdisteet voidaan nähdä sameutena, utuisuutena tai kiinteinä pieninä partikkeleina. (ASTM D1722-09).

Jos näyte on kirkasta, tulos raportoidaan ”läpäisee testin”, mutta jos näyte on sumuinen raportoidaan ”ei läpäise” (ASTM D1722-09).

4.3.1 Kokeen suoritus

Metanolia mitattiin mittalasilla 25 ml 250 ml vetoiseen lasipulloon. Tämän jälkeen se laimennettiin 225 ml puhdistetulla vedellä, että nesteen määräksi saatiin 250 ml. Toiseen lasipulloon mitattiin 250 ml puhdistettua vettä. Liuosten koostumusta vertailtiin, ja katsottiin näkyikö testattavassa näytteessä sameutta. Näytteiden annettiin seisoa pöydällä n. 30 minuuttia, jonka jälkeen koostumuksia vertailtiin uudelleen. Näytteitä tarkasteltiin tummaa taustaa vasten (kuva 9). Metanolia sisältävässä pullossa tulee olla merkintä, jotta pullo ei mene sekaisin. *Kuvan 9 etiketit on liimattu vasta testin tekemisen jälkeen.*



Kuva 9. Näytteiden tarkastelu

4.3.2 Poikkeamat standardiin

Lasipulloissa oli lasikorkkien sijaan muovikorkit.

4.4 Hiiltyvät yhdisteet ASTM E 346-08

Menetelmällä saadaan selville rikkihapon vaikutuksesta hiiltyvien tai tummuvien epäpuhtauksien läsnäolo. Testi soveltuu metanolille, jonka hiiltyvien yhdisteiden pitoisuus on 0-70 platina-koboltti -väriasteikolla. Väri muodostuu hapon vaikutuksesta hiiltyviin yhdisteisiin ja sen arvo saadaan selville vertaamalla väriä platina-koboltti -väristandardiin.

Platina-koboltti -väriasteikko, jota kutsutaan myös Hazen- tai APHA –asteikoksi soveltuu kirkkaiden nesteiden puhtauden määrittämiseen ”keltaisuuden” perusteella. Asteikko antaa tuloksen 0-500 mg(PtCo)/l, jolloin nolla on kirkkain ja kuvaa puhdistetun veden väriä, ja 500 keltaisin asteikon väri (Gordon 2012).

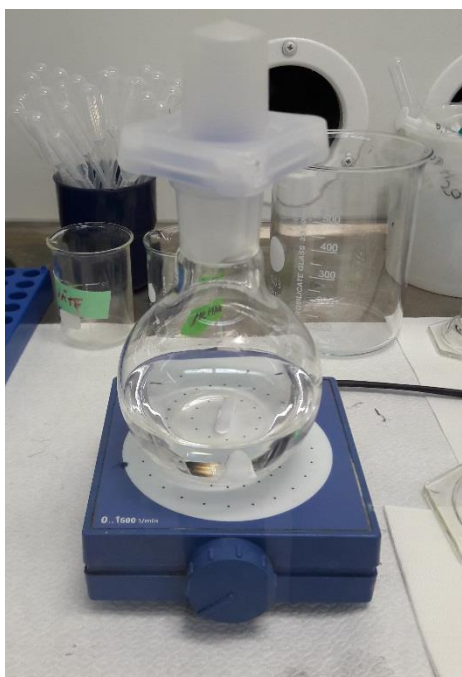
4.4.1 Tarvikkeet

Menetelmässä käytettiin seuraavia tarvikkeita:

- Lovibond AF327 värimittari
- 2 kpl 100 ml Nesslerputkia
- Pt-Co/Hazen levy 1209/1 (0-30 mg) ja 1209/2 (30-70 mg)
- 250 ml tasapohjainen kolvi
- magneettisekoitin ja –sekoittaja
- mittalaseja

4.4.2 Kokeen suoritus

Mitattiin 60 ml metanolia mittalaseilla tasapohjaiseen kolviin ja käynnistettiin magneettisekoitin. Dekanterilasiin mitattiin 50 ml väkevöityä rikkihappoa, josta sitä lisättiin pasteuripipetillä varovasti metanolin sekaan. Rikkihapon lisäämisen jälkeen sekoittaminen lopetettiin ja annettiin seoksen seistä pöydällä n. 30 minuuttia, ettei se ollut enää lämmintä (kuva 10).



Kuva 10. Metanoli-rikkihapposeos

Näyte kaadettiin 100 ml Nesslerputkeen ja laitettiin Lovibond-värimittarin oikean puoleiseen kohtaan. Vasemman puoleinen Nesslerputki täytettiin puhdistetulla vedellä (kuva 11). Värimittarin kansi suljettiin ja 0-30 mg (PtCo/l) -värikiikko asetettiin paikalleen ja pyöritettiin näytettä vastaava väri kiekosta (kuva 12).



Kuva 11. Värimittari sisältä



Kuva 12. Värimittari vetokaapissa

Värimittarin alaosan nappia painamalla saatiin laitteeseen valo, jolloin läheltä katsottuna nähtiin putket ja näytteet (kuva 13).



Kuva 13. Näytteet värimittarissa

4.4.3 Poikkeamat standardiin

Standardissa metanolin ja rikkihapon määrät olivat puolet pienemmät. Näytemäärät täytyi tuplata, sillä värin määrittämiseen käytettiin Lovibond-värimittaria, johon tarvittiin 100 ml näytettä.

Standardissa ohjeistetaan lisäämään rikkihappo 5 min \pm 30 sekunnissa. Rikkihapon lisäämisen aikana metanoli lämpenee, ja jos happoa lisää liian nopeasti, se alkaa kiehua ja metanoli alkaa haihtua pois. Työturvallisuuden ja kokeen onnistumisen vuoksi 50 ml rikkihappoa ei pystytty lisäämään standardin määräämässä ajassa, mutta pyrittiin lisäämään rikkihappo mahdollisimman nopeasti.

Standardissa sanotaan, että rikkihapon lisäämisen jälkeen näytteen tulisi antaa seisoa pöydällä 15 min \pm 30 s ja kaataa sitten nesslerputkeen. Näytteen tulee kuitenkin antaa jäähtyä, ettei nesslerputken lasi rikkoudu.

4.5 Haihtumattomat yhdisteet ASTM D1353-13

Testin tarkoituksena on selvittää haihtumattomien yhdisteiden pitoisuus metanolissa. Testi soveltuu liuottimille, joita käytetään mm. maalien ja lakkojen valmistuksessa. Menetelmä on analyttinen mittausmenetelmä haihdutusjäätöksen selvittämiseksi liuottimissa, joiden tulisi olla 100 % haihtuvia 105 \pm 5 °C lämpötilassa. Nämä haihtumattomat yhdisteet voivat aiheuttaa seurauksia tuotteen laadussa tai prosessin tehokkuudessa.

Tuloksena raportoidaan haihtumaton jäännös mg/1000 ml.

4.5.1 Tarvikkeet

Menetelmään käytettiin seuraavia tarvikkeita:

- Pyöröhaihdutin
- 2 kpl 250 ml haihdutuskolvia
- Lämpökaappi, 105 \pm 5 °C
- Eksikaattori
- Analyttinen vaaka, tarkkuus 0,1 mg

4.5.2 Kokeen suoritus

Kaksi lasikolvia laitettiin lämpökaappiin kuivumaan 105 ± 5 asteeseen tunniksi, jonka jälkeen ne laitettiin eksikaattoriin jäähtymään. Jäähtymisen jälkeen punnittiin kumpikin astia analyttisellä vaa'alla.

Tämän jälkeen toinen kolvi laitettiin takaisin eksikaattoriin ja toiseen mitattiin 100 ml metanolia. Kolvi kiinnitettiin haihduttimeen tiukasti kiinni. Hauteen lämpötila nostettiin hieman yli 60 °C ja lisättiin pyörimisnopeutta. Haihduttamisen jälkeen laitettiin haihdutettu astia eksikaattoriin ja suoritettiin sama toiselle näytteelle. Kolvit laitettiin samaan aikaan lämpökaappiin puoleksi tunniksi kuivumaan, jonka jälkeen ne jäähdytettiin eksikaattorissa. Näytteet punnittiin jäähtymisen jälkeen uudestaan, jolloin saatiin selville erotus eli jäännöksen määrä.



Kuva 14. Metanolin haihdutus pyöröhaihduttimessa

4.5.3 Poikkeamat standardiin

Standardissa haihduttaminen ohjeistetaan tekemään lämpölevyllä tai "höyrykylvyssä". Käytettävissä oli kuitenkin haihdutukseen soveltuva pyöröhaihdutin, joka on paljon lämpölevyä turvallisempi metanolin haihduttamiseen. Standardissa myös ohjeistettiin käyttämään platinaista haihdutusmaljaa, mutta pyöröhaihduttimeen on oma haihdutusastia, joka on lasia. Lasin punnitsemisessa tulee olla tarkkana, sillä tuloksen tulee olla 0,1 mg edellisen punnituksen painosta.

5 TULOKSET

Kappaleessa esitellään puhtaan ja epäpuhtaan metanolin testausten tulokset sekä epäpuhtauksien tarkat määrät.

5.1 Epäpuhtauksien määrä

Epäpuhtauksien määrää arvioitiin standardissa olevien suurimpien sallittujen määrien perusteella mg/kg. Epäpuhtaudet lisättiin kuitenkin 1 litraan metanolia, joka painaa 0,792 kg. Etanolia lisättiin tietoisesti enemmän kuin sallittu pitoisuus, rypsiöljyn ja kuitujen määrä päätettiin arviolta, ettei niitä olisi liikaa tai toisaalta liian vähän. Taulukossa 4 nähdään lisättyjen epäpuhtauksien määrä 1 litrassa metanolia verrattuna 1 kg metanolia ja IMPCA:n standardiin. Metanolin tiheys on 0,792 kg/m³, joten 1 kg metanolia on tilavuudeltaan 1,26 l.

Taulukko 4. Epäpuhtauksien pitoisuudet metanolissa

Aine	Epäpuhtaudet (0,792 kg MeOH)	Epäpuhtaudet (1 kg MeOH)	Standardi (1 kg MeOH)
Metanoli (l)	1	1,26	1,26
Etanoli (mg)	70	88	max 50
Kuidut (mg)	50	63	-
Öljy (mg)	15	19	-

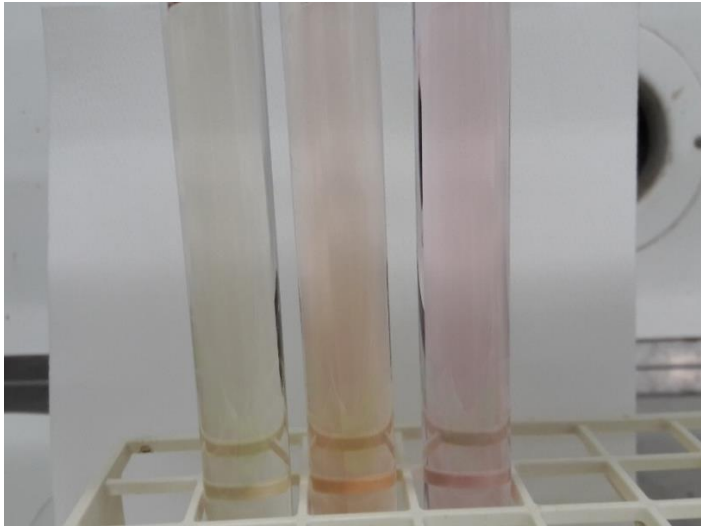
5.2 Metanolin kirkkaus IMPCA 003-98

Kummatkin näytteet, sekä puhdas metanoli että epäpuhdas metanoli olivat kirkkaita, eli kummassakaan ei näkynyt epäpuhtauksia. Lisätyt epäpuhtaudet eivät siis olleet soveltuvia näihin testeihin tai niitä olisi pitänyt lisätä paljon enemmän, että ne olisivat olleet silmin nähtävissä.

5.3 Kaliumpermanganaattiaika testi 15 °C ASTM D1363-11

Kaliumpermanganaattiaikatestissä oli selvä ero puhtaan ja epäpuhtauksia sisältävän metanolin välillä. Kuvassa 15 on keskellä standardiliuos, oikealla puolella puhdas metanoli ja vasemmalla epäpuhtauksia sisältävä metanoli.

Standardin mukaan hyväksyttävän näytteen tulee olla voimakkaamman värinen (> 60 min) tai samanvärinen (60 min) kuin standardiliuos. Jos väri on haalempi (< 60 min) tulos ei ole hyväksyttävä eli metanolissa on liikaa hapettuvia epäpuhtauksia. Kuvasta nähdään, että epäpuhdas metanoli on haaleampaa kuin standardi, ja puhdas metanoli on voimakkaamman värinen kuin standardi.



Kuva 15. Kaliumpermanganaattiaika -testin tulokset

5.4 Veteen liukenemattomat yhdisteet ASTM D1722-09

Tuloksissa ei ollut eroa puhtaan ja epäpuhtaan metanolin välillä. Molemmat olivat kirkkaita, eivätkä sisältäneet näkyviä partikkeleja tai sameutta. Epäpuhtaudet eivät olleet soveltuvia tähän testiin tai niiden määrä oli liian pieni.

5.5 Hiiltyvien yhdisteiden määrittäminen ASTM E 346-08

Puhtaasta näytteestä näki selvästi, että tulos on PtCo –asteikolla 0 mg(PtCo/l) eli kirkkain mahdollinen. Epäpuhdas näyte oli keltaisempi ja sameampi kuin puhdas näyte. Epäpuhtauksia sisältävän metanolin tulos oli 7,5 ja 10 välillä. Koska tulos pyöristetään ylöspäin, saatiin tulokseksi 10 mg(PtCo/l).

Standardin mukaan hyväksyttävän näytteen tulee olla < 30 mg(PtCo/l), joten näyte, jossa oli epäpuhtauksia, oli likaisempi kuin puhdas näyte, mutta silti standardin hyväksymissä rajoissa.

5.6 Haihtumattomien yhdisteiden määrittäminen ASTM D 1353-13

Haihtumattomien yhdisteiden määrittämisessä puhtaan metanolin molemmat rinnakkaiset olivat sallituissa rajoissa toisen punnituksen jälkeen (kuva 16). Ensimmäisen rinnakkaisen tulos muuttui paljon edellisestä punnituksesta sekä puhtaalla että epäpuhtaalla metanolilla, joten astiassa oli todennäköisesti vielä jäljellä haihtumattomia epäpuhtauksia ensimmäisessä punnituksessa. Epäpuhtaalla metanolilla tulos oli selvästi suurempi kuin puhtaalla metanolilla eli se sisälsi enemmän haihtumattomia yhdisteitä kuin puhtas metanoli. Haihtumattomia yhdisteitä tässä tapauksessa olivat kuidut ja öljy.

Puhdas				
Rinnakkaiset	Paino ennen haihdutusta (g)	Paino haihdutuksen jälkeen (g)	Haihdutusjäännös (g)/100ml	Haihdutusjäännös (mg)/1000 ml
1.	123,6681	123,6696	0,0015	15,0
2.punnitus		123,6683	0,0002	2,0
2.	113,7707	113,7711	0,0004	4,0
2.punnitus		113,7711	0,0004	4,0
Keskiarvo			0,0003	3,0
Epäpuhdas				
Rinnakkaiset	Paino ennen haihdutusta (g)	Paino haihdutuksen jälkeen (g)	Haihdutusjäännös (g)/100ml	Haihdutusjäännös (mg)/1000 ml
1.	123,67	123,6735	0,0035	35,0
2.punnitus		123,6714	0,0014	14,0
2.	105,1671	105,17	0,0029	29,0
2.punnitus		105,1698	0,0027	27,0
Keskiarvo			0,00205	20,5

Kuva 16. Haihtumattomien yhdisteiden määrittäminen tulokset

5.7 Yhteenveto tuloksista

Taulukossa 5 on esitetty yhteenveto testien tuloksista. Puhtaalla metanolilla kaikkien testien tulokset olivat selvästi speksseissä, joten siltä kannalta menetelmät ovat soveltuvia.

Taulukko 5. Tulosten yhteenveto

Menetelmä	Puhdas MeOH	Epäpuhtauksia sisältävä MeOH	IMPCA:n standardi
IMPCA 003-98	Kirkas	Kirkas	Kirkas
ASTM D1363-11	> 60	< 60	≥ 60 minuuttia
ASTM D1722-09	Läpäisee testin	Läpäisee testin	Läpäisee testin
ASTM E 346-08	0	10	≤ 30 Pt-Co
ASTM D 1353-13	3 mg/1000ml	20,5 mg/1000 ml	max 8 mg/1000 ml

6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Opinnäytetyö koostui kokeellisesta osasta ja kirjallisesta osasta. Kokeellisen osan tarkoituksena oli ottaa käyttöön viisi erilaista standardimenetelmää metanolin testaukseen, tehdä näistä menetelmäohjeet Handbook-muotoon ja perehdyttää menetelmät laboranteille. Kirjallisen osan tarkoituksena oli selvittää metanolin ja biometanolin eroavaisuus, biometanolin valmistusmenetelmät sekä määrät, käyttö ja tarve. Lisäksi tuli selvittää millaisia analyysejä metanolille löytyy ja millaisia spesifikaatioita metanolille on eri käyttökohteisiin. Kirjalliseen osuuteen kuului myös selvittää IMPCA:n MeOH-spesifikaatioiden mitausten tarkoitus käytännön kannalta.

Metanoli ja biometanoli ovat kemiallisesti samanlaisia, mutta biometanoli on ympäristöystävällisempää, sillä se on tuotettu biomassasta tai hiilidioksidista. Näiden tuotantomenetelmissä ei ole suurta eroa, mutta perinteisen fossiilisista raaka-aineista tuotetun metanolin tuotanto on halvempaa kuin biometanolin tuotanto. Metanolille ja erityisesti biometanolille on kasvava tarve erityisesti muovien valmistuksessa ja liikennepolttoaineena fossiilisten polttoaineiden korvaajana. Hiilidioksidista ja biomassasta tuotettuna biometanoli on hiilidioksidineutraalia eli ei lisää hiilidioksidin määrää maapallolla. Kaupallisen metanolin tulee täyttää IMPCA:n standardit, jossa on määritelty tiukimmat rajat epäpuhtauksille. IMPCA:n metanoli on siis puhtainta ja turvallisinta, sillä se ei sisällä yllättäviä epäpuhtauksia. IMPCA:n lisäksi tuotetaan myös epäpuhtaita metanolilaatuja, jotka soveltuvat vain tiettyihin käyttökohteisiin.

Kokeellisen osuuden menetelmät suoritettiin turvallisesti ja samalla pyrittiin mahdollisimman pieniin poikkeamiin standardista. Epäpuhtauksia lisäämällä saatiin poikkeavia tuloksia puhtaan ja epäpuhtaan näytteen välillä testeissä, joissa metanoli reagoi joko rikkihapon (ASTM E364-08) tai kaliumpermanganaatin kanssa (ASTM D1363-11) ja haihtumattomien yhdisteiden määrittämisessä. Näistä voidaan päätellä, että menetelmillä saadaan mitattua epäpuhtauksia, mutta menetelmien luotettavuuden varmistamiseksi tarvitaan vielä lisää toistoja.

Metanolin haihtumattomien yhdisteiden määrittämisessä (ASTM D1353-13) pyöröhaihdutin on turvallisinta tapa suorittaa metanolin haihdutus. Rinnakkaisten

välillä ilmeni kuitenkin suuria eroja epäpuhtaan metanolin testauksessa, jonka takia rinnakkaisten määrää on tulevaisuudessa hyvä lisätä, että saadaan kattavampi keskiarvo. Lisäksi astioiden kuivaus lämpökaapissa sekä punnitus tulee toistaa useampaan kertaan ennen haihdutusta ja haihdutuksen jälkeen, koska tuloksen tulisi olla alle 0,1 mg edellisestä punnituksesta. Jatkossa voisi miettiä, onko mahdollisuutta käyttää vielä tarkempaa vaakaa tai kevyempää haihdutuskolvia, jotta saataisiin luotettavampi tulos.

Visuaalisissa testeissä (IMPCA 003-98; ASTM D1722-09), joissa tarkkailtiin metanolin koostumusta ulkonäön perusteella, ei näkynyt eroavaisuutta puhtaan ja epäpuhtaan metanolin välillä. Menetelmät tehtiin kuten standardissa ohjeistettiin ja ilman poikkeamia, joten jos näytteessä on silmin nähtäviä epäpuhtauksia, ne luultavasti näkyisivät selkeästi.

IMPCA:n määritelmät täydentävät toinen toisiaan ja joissain menetelmissä mitataan osittain samoja suureita. Jos saman näytteen jonkun menetelmän tulokset poikkeavat selvästi muiden menetelmien tuloksista, voidaan päätellä, että menetelmä ei ole täysin luotettava.

Työlle asetetut kokeellisen osuuden tavoitteet täyttyivät niiltä osin, että menetelmät on mahdollista toteuttaa turvallisesti ja osa menetelmistä ilman suurempia poikkeamia standardiin. Handbook-ohjeet kirjoitettiin sen mukaan, kuinka menetelmät saatiin tässä työssä tehtyä. Kahteen menetelmään jouduttiin tekemään muutamia poikkeamia standardiin nähden, jotta työturvallisuus parantuisi. Erityisesti näistä tarvitaan jatkotutkimuksena lisää toistoja, jotta voidaan todeta menetelmien luotettavuus. Jatkokehityksenä voisi miettiä soveltuvamman vesihauteen/astian hankkimista kaliumpermanganattiaikatestiin (ASTM D1363-11) ja sen käytön soveltuvuutta, että vedenpinta saadaan standardin mukaiselle korkeudelle. Jatkokehityksideana hiiltyvien yhdisteiden määrittämiseen (ASTM E346-08) olisi hyvä saada lyhennettyä rikkihapon lisäämis- ja liuoksen tasaantumisaikoja enemmän standardin mukaisiksi. Menetelmien toistettavuudesta ja sitä kautta luotettavuudesta saadaan varmuus pidemmällä aikavälillä, kun tehdään lisää toistoja oikeilla näytteillä ja saadaan mahdolliset vertailutulokset.

Lähteet

Alberta-Pacific Forest Industries Inc s.a. Products. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://alpac.ca/about/products> [viitattu: 4.11.2017].

Alvarando, M. 2016. The changing face of the global methanol industry. IHS Chemical Bulletin. Issue 3. PDF-dokumentti. <http://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/07/IHS-ChemicalBulletin-Issue3-Alvarado-Jun16.pdf> [viitattu: 20.10.2017].

Antila, A., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2014. Tekniikan kemia. Painos 10.-13. Porvoo: Edita Publishing Oy

ASTM. 2017. Standard Test Method for Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates Used in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.astm.org/Standards/D1613.htm> [viitattu: 11.11.2017].

ASTM D 1078-05. Standard Test Method for Distillation Range of Volatile Organic Liquids.

ASTM D 1363-11. Standard Test Method for Permanganate Time of Acetone and Methanol.

ASTM D1722-09. Standard Test Method for Water Miscibility of Water-Soluble Solvents.

ASTM D1353-13. Standard Test Method for Nonvolatile Matter in Volatile Solvents for Use in Paint, Varnish, Lasquer, and Related Products.

ASTM E246-08. Standard test method for analysis of methanol. Carbonizables.

ASTM D 4052-96. Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.

Basu, P. 2013. Biomass gasification. Pyrolysis and torrefaction, practical design and theory. 2. painos. Dalhousie University and Greenfield Research Incorporated. Akateeminen julkaisu. Elsevier Inc.

Blokland, R. 2011. Industrial scale bio-methanol production from glycerine. Bio-Methanol by BioMCN. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.supermethanol.eu/uploads/site/Meetings/Final%20Workshop%20Brussels%20December%202011/Roger%20Blokland%20-%20BioMCN%20-%20Industrial%20scale%20bio-methanol%20production%20from%20glycerine.pdf> [viitattu: 9.11.2017].

CRI (Carbon Recycling International) s.a. Products. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://carbonrecycling.is/vulcanol/> [luettu 3.11.2017]

Demirbas, A. 2009. Biofuels. Securing the Planet's Future Energy Needs. Springer-Verlag London Limited.

Dionex. 2016. Thermofisher. Determination of Chloride and Sulfate in Methanol Using Ion Chromatography. Application note 201. PDF-tiedosto. Saatavissa: https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/68402-AN201_IC_Chloride_Methanol_14Aug08_LPN2044.pdf [viitattu 17.11.2017].

Edlund, D. 2012. Methanol Fuel Cell Systems: Advancing towards commercialization. Taylor & Francis Group, LLC. E-kirja. Saatavissa: <https://books.google.fi/books> [viitattu: 18.10.2017].

Güllü, D & Demirbas A. 2000. Biomass to Methanol via pyrolysis process. *Energy conversion and management* 42 (2001) 1349-1356. Elsevier Science Ltd.

Hannula, I. 2015. Synthetic fuels and light olefins from biomass residues, carbon dioxide and electricity. Performance and cost analysis. VTT- tiedotteita 107. VTT. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/julkaisut> [viitattu: 10.11.2017].

Hannula, I. & Kurkela, E. 2013. Liquid transportation fuels via large-scale fluidised-bed gasification of lignocellulosic biomass. VTT teknologia T91. PDF-tiedosto. Saatavissa: : <http://www.vtt.fi/julkaisut> [viitattu: 30.10.2017]

Gordon. 2012. Hunterlab. WWW-sivu. Saatavissa: <https://measuretruecolor.hunterlab.com/2012/10/23/apha-pt-co-hazen-color/> [viitattu 15.11.2017].

IMPCA. 2015. IMPCA Methanol Reference Specifications. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.impca.eu/IMPCA/Technical/IMPCA-Documents> [viitattu 29.10.2017]

IMPCA 003-98. Appearance of methanol. IMPCA Methanol Reference Specifications.

IMPCA s.a. Methanol. IMPCA Reference Specifications. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.impca.eu/IMPCA/Methanol> [Viitattu: 30.9.2017].

IRENA. 2013. Bio-methanol production technology brief. PDF-dokumentti. Saatavissa: http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA-ETSAP%20Tech%20Brief%20I08%20Production_of_Bio-methanol.pdf [viitattu 15.11.2017]

Jensen, A., Ip, T. & Percy, J. 2012. Methanol Purification System. PEERS Conference. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.ahlundberg.com/wp/wp-content/uploads/2017/05/AHL-Methanol-Purification-System.pdf> [viitattu: 10.11.2017]

Johnsson Matthey. 2017. Methanol Distillation Technology. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.jmprotech.com/methanol-distillation-technology-johnson-matthey> [viitattu 10.11.2017].

Khan, M. 2011. Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing: Science and Technology. Woolhead Publishing Series in Energy: Number 19. E-kirja. Saatavissa: <https://books.google.fi/books> [viitattu: 8.11.2017].

Käyttöturvallisuustiedote. 2017. Merck. Tuotenumero: 106009. PDF-tiedosto. Saatavissa: <http://www.merckmillipore.com> [viitattu 11.11.2017].

Labrie, M. 2015. Waste-to-methanol: a commercial reality with Enkern. European Methanol Policy Forum. Brysseli. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/07/Marie-H%C3%A9l%C3%A8ne-Labrie.pdf> [viitattu 2.11.2017]

Ma, Y., Wang, Q., Zheng, L., Yang, Y., Wang, N. & Ma, H. 2014. Biodiesel production using unrefined methanol as transesterification agent and the research of individual effect of impurities. *Energy* 82 (2015) 361-369. Artikkel. Elsevier Ltd.

MI. 2014. Methanol Facts. M15 methanol gasoline blends. PDF-tiedosto. Saatavissa: <http://methanolfuels.wpengine.com/wp-content/uploads/2013/10/M15-Methanol-Gasoline-Blends-Fact-Sheet.pdf> [viitattu 15.11.2017].

MI s.a. Methanol Technical Data Sheet. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.methanol.org/safe-handling/> [viitattu 15.11.2017].

MI. 2017a. Methanol properties. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.methanol.org/methanol-properties/> [viitattu: 20.11.2017].

MI. 2017b. Safe Handling manual 4th edition. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.methanol.org/safe-handling/> [viitattu 11.11.2017].

MI. 2017c. The Methanol Industry. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.methanol.org/the-methanol-industry/> [viitattu 20.10.2017].

Naik, S.N., Goud, V., Rout P. & Dalai, A. 2010. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 578-597. Elsevier Ltd.

NESTE. 2015. Bensiiniopas. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.neste.fi/sites/neste.fi/files/Bensiiniopas_2015_0.pdf [viitattu 21.11.2017]

Ohlström, M., Laurikko, L. & Pipatti, R. 2001. New concepts for biofuels in transportation. VTT-tiedotteita T2074. Valtion teknillinen tutkimuskeskus. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/julkaisut> [viitattu: 4.11.2017].

Olah, A., Goeppert, A. & Prakash G. 2009. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Second Updated and Enlarged Edition. Weinheim: Wiley-VCH.

Shamsul, N.S., Kamarudin, S.K., Rahman, N.A., & Kofli, N.A. 2014. An overview on the production of bio-methanol as potential renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 (2014) 578-588. Artikkel. Elsevier Ltd.

Seddon, D. 2006. Gas Usage & Value: The technology and economics of natural gas use in the process industries. E-kirja. PennWell Corporation. Saatavissa: <https://books.google.fi/books> [viitattu: 15.11.2017].

Seppälä, J. 2010. Wärtsilä asensi polttokennon laivaan. *Tekniikka & Talous*. WWW-sivu. Saatavissa: <http://www.tekniikkatalous.fi/tekniikka/metalli/2010-06-11/W%C3%A4rtsil%C3%A4-asensi-polttokennon-laivaan-3292142.html> [viitattu 10.11.2017].

Tsujiguchi, T., Furukawa, T. & Nakagawa, N. 2011. Effect of the impurities in crude bio-methanol on the performance of the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9339-9345. Artikkel. PDF-tiedosto. Elsevier B.V.

Metanolin kirkkaus

Maria Meuronen

Handbook-ohje

24.11.2017

Suure:		Standardi:	Yksikkö:	Ilmoitustarkkuus:
Kirkkaus		IMPCA 003-98	1 – Kirkas 2 – Kirkas+hiukkaset 3 – Samea	
Minimi näytekoko:	Rinnakkaisten määrä:	Minimi näytemäärä:	Määrittelyalue:	Tuloksen epävarmuus:
150 ml	2	300 ml		

1

Menetelmän soveltuvuus

Menetelmä soveltuu metanolin kirkkauden visuaaliseen tarkasteluun.

2

Määritelmät ja lyhenteet

3

Työturvallisuusnäkökohdat ja vaarakohteet

Tutustuttava metanolin käyttöturvatieotteeseen. Metanoli on myrkyllinen ja helposti syttyvä kemikaali. Työskennellään vetokaapissa ja varmistetaan veto-kaapin toimivuus ennen työn aloittamista. Käytettävä suojakäsineitä ja suoja-laseja.

4

Määrittelyperiaate

Tarkastellaan metanolin ulkonäköä, puhtautta ja kirkkautta visuaalisesti värit-tömän lasipullon läpi.

5

Reaktiot ja ilmiöt

Metanolin epäpuhtaudet erottuvat hiukkasina tai sameutena.

6

Reagenssit ja materiaalit

7

Laitteet ja välineet

250 ml kirkas, puhdas ja väritön lasipullo

8

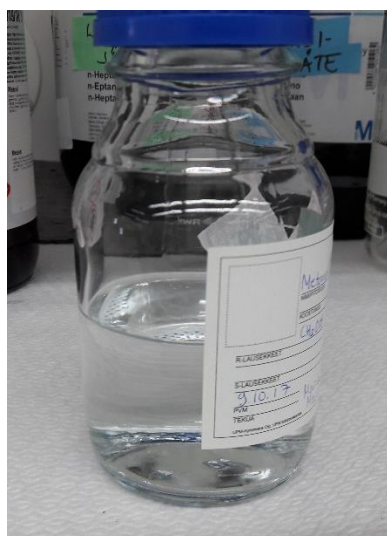
Näytteenotto, käsittely, säilytys ja hävittäminen

Näytteiden on oltava 250 ml lasipulloissa.

Näyte ei tuhoudu menetelmässä ja se on käytettävissä uudelleen. Säilytettävä tiiviisti suljettuna kuivassa ja hyvin ilmastoidussa tilassa.

9 Työn suoritus

1. Mittaa vähintään 150 ml näytettä lasipulloon (kuva 1).
2. Pyöritä ja kallistele lasipulloa varovasti, jotta näytteeseen ei pääse syntymään kuplia.
3. Tarkastele, näkyykö näytteessä epäpuhtauksia, kuten kiintoaineita, öljyä tai sameutta.



Kuva 2. Näyte lasipullossa (etiketti liimattu testin tekemisen jälkeen)

10 Laadunvarmistus

Koska kyseessä on visuaalinen mittausmenetelmä, vähintään kaksi eri henkilöä katsoo näytteen.

11 Tulosten laskeminen ja ilmoittaminen

Tulos ilmoitetaan sanallisesti:

- 1 - Kirkas
- 2 - Kirkas ja hiukkasia (tyyppi ja arvioitu määrä): tyyppi voi olla ruostetta, kelluvia tai mustia hiukkasia, kuituja yms.
- 3 - Samea

12 Virhelähteet, poikkeamat ja huomautukset

Tulos ei ole numeerinen, joten tarkkuusrajoja ei voida soveltaa. Visuaalisessa testissä tulos voi olla tekijäriippuvainen.

13
Poikkeamat standardimenetelmästä

Standardin mukaan näytteen tulee olla 500 ml tai 1l lasipulloissa.

14
Mittausepävarmuus

15
Lähteet ja kirjallisuus

IMPCA Methanol Reference Specifications: Method IMPCA 003-98 Appearance of methanol

16
Lisätiedot

Kaliumpermanganaattiaika 15 °C

Maria Meuronen

Handbook-ohje

24.11.2017

Suure:		Standardi:	Yksikkö:	Ilmoitustarkkuus:
Kaliumpermanganaattiaika		ASTM D1363-11	minuutti	
Minimi näyteko:	Rinnakkaisten määrä:	Minimi näytemäärä:	Määrittämisalue:	Tuloksen epävarmuus:
60 ml	2	120 ml	≥ 60 min	

1**Menetelmän soveltuvuus**

Testi soveltuu kaliumpermanganaatin kanssa reagoivien eli hapettuvien epäpuhtauksien määrittämiseen metanolissa ja asetonissa.

2**Määritelmät ja lyhenteet**

Pt-Co

Platinum - Cobalt, Platina – Koboltti

Kobolttikloridi – Platinakoboltti

Cobaltous Chloride - Platinum Cobalt

3**Työturvallisuusnäkökohdat ja vaarakohteet**

Tutustuttava metanolin, kaliumpermanganaatin, 500 Pt-Co-liuoksen ja kobolttikloridin käyttöturvatieotteisiin. Metanoli on myrkyllinen ja helposti syttyvä kemikaali. Työskennellään vetokaapissa ja varmistetaan vetokaapin toimivuus ennen työn aloittamista. Käytettävä suojakäsineitä ja suojalaseja.

Kobolttikloridi ja 500 Pt-Co –liuos on luokiteltu syöpää aiheuttaviksi kemikaaleiksi. Standardiliuos tulee valmistaa vetokaapissa näytteenkäsittelyhuoneessa käyttäen maskia, jossa on ABEK P3 patruunat.

4**Määrittämisperiaate**

Sekoitetaan näytteeseen kaliumpermanganaattiliuosta ja verrataan sen väriä standardiliuokseen 60 minuutin kuluttua.

5**Reaktiot ja ilmiöt**

Kaliumpermanganaatti reagoi hapettuvien yhdisteiden kanssa. Kaliumpermanganaatin reagoiessa vapautuu mangaanidioksidia, joka värjää liuosta keltaiseksi. Testiliuoksen väri muuttuu pinkki-oranssista kelta-oranssiksi.

6**Reagenssit ja materiaalit**

Kaliumpermanganaattiliuos (0,200 g/l)

Kobolttikloridi - Platinakoboltti standardiliuos

7

Laitteet ja välineet

2 kpl 50 ml Nesslerputkia
15 °C olosuhdekaappi
Vesihaude
Lämpömittari
2 ml pipetti
Kello

8

Näytteenotto, käsittely, säilytys ja hävittäminen

Kobolttikloridi – Platinakoboltti standardiliuosta säilytetään myrkkykaapissa. Metanolinäytteet on varastoitava liuotinvarastossa hyvin suljettuna. Metanoli-jäte kerätään liuotinjätteeseen ja metanoli-kaliumpermanganaattijäte omaan jäteastiaan ja toimitetaan Ekokemille hävitettäväksi.

9

Työn suoritus

Liuosten valmistus:

Kaliumpermanganaattiliuos (0,200 g/l) 100 ml valmistus:

1. Mittaa 6,3 ml valmista kaliumpermanganaattiliuosta (0,02 mol/l) ruskeaan lasipurkkiin.
2. Laimenna vedellä 100 ml:ksi.
3. Liuos tulee varastoida ruskeisiin pulloihin ja valmistaa tarvittaessa keran viikossa.

Kobolttikloridi-Platinakoboltti standardiliuos:

1. Punnitse analyysivaa'alla 175 mg kobolttikloridia ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
2. Lisää 21,4 ml 500 Pt-Co standardiliuosta.
3. Siirrä seos 50 ml Nesslerputkeen, laimenna merkkiin puhdistetulla vedellä ja sekoita.

Tämä standardiliuos on väriltään sama, joksi testiliuoksen tulisi haalistua. Liuos on stabiili n. 2 vuotta (ASTM D1209) ja se tulee säilyttää suljetussa Nesslerputkessa myrkkykaapissa.

Työn suoritus

1. Aseta olosuhdekaappi 15 °C (kosteus 50 %)
2. Täytä vesihaude viileällä vedellä, laita veteen lämpömittari ja aseta haude olosuhdekaappiin.
3. Kun hauteen lämpötila on 15 astetta, täytä 2 kpl 50 ml Nesslerputkia metanolilla hieman merkin alle, kiinnitä korkit ja laita olosuhdekaappiin vesihauteeseen tunniksi (kuva 1).
4. Kun näyte on saavuttanut 15 asteen lämpötilan, täytä merkkiin asti.
5. Lisää 2 ml kaliumpermanganaattiliuosta pipetillä molempiin näytteisiin (kuva 2).
6. Sulje korkit, sekoita ja laita takaisin hauteeseen olosuhdekaappiin.

7. 60 minuutin jälkeen ota nesslerputket pois hauteesta ja vertaa niiden väriä standardiliuokseen.



Kuva 3. Näytteet vesihauteessa ennen olosuhdekaappia



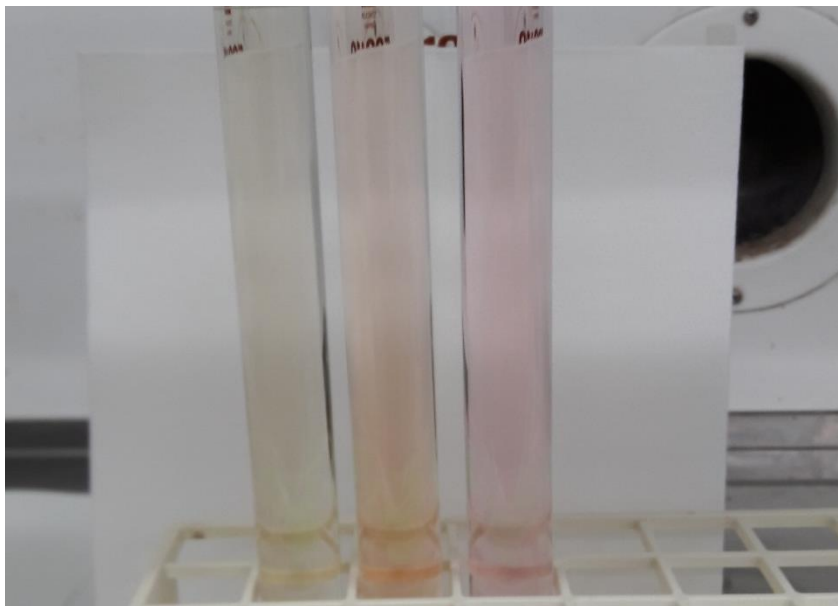
Kuva 4. Näytteet kaliumpermanganaatin lisäyksen jälkeen ennen vesihauteeseen asettamista

10 Laadunvarmistus

11 Tulosten laskeminen ja ilmoittaminen

Tulos ilmoitetaan > 60 min, 60 min tai <60 min.

Jos näyte on voimakkaamman värinen (> 60 min) tai samanvärinen (60 min), kuin standardi, tulos on hyväksyttävä. Jos näyte on haaleampi (<60), näyte ei ole hyväksyttävä (kuva 3).



Kuva 5. Näytteiden vertailu: vasemmalla epäpuhdas näyte, keskellä standardi ja oikealla puhdas näyte

12 Virhelähteet, poikkeamat ja huomautukset

13 Poikkeamat standardimenetelmästä

Standardin mukaan veden pintaa tulisi pitää 25 ml putken pään alapuolella. Tämän hetkisessä vesihautteessa veden pinta on n. 45 ml putken pään alapuolella (korkin päästä luettuna).

14 Mittausepävarmuus

15 Lähteet ja kirjallisuus

ASTM D1363-11 Standard Test Method for Permanganate Time of Acetone and Methanol

ASTM D1209 Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale)

16
Lisätiedot

Veteen liukenemattomien yhdisteiden määrittäminen

Maria Meuronen

Handbook-ohje

24.11.2017

Suure:		Standardi:	Yksikkö:	Ilmoitustarkkuus:
Liukenevuus		ASTM D1722-09	Läpäisee/Ei läpäise	
Minimi näyteko:	Rinnakkaisten määrä:	Minimi näytemäärä:	Määrittäminen:	Tuloksen epävarmuus:
25 ml	1	25 ml		

1**Menetelmän soveltuvuus**

Menetelmä soveltuu veteen liukeneville liuottimille, kuten metanolille, asetonille ja isopropanolille. Menetelmällä saadaan selville, sisältääkö liuotin veteen liukenemattomia yhdisteitä.

2**Määrittäminen ja lyhenteet****3****Työturvallisuusnäkökohdat ja vaarakohteet**

Tutustuttava metanolin käyttöturvatieotteeseen. Metanoli on myrkyllinen ja helposti syttyvä kemikaali. Työskennellään vetokaapissa ja varmistetaan vetokaapin toimivuus ennen työn aloittamista. Käytettävä suojakäsineitä ja suojalaseja.

4**Määrittäminen**

Näyte laimennetaan kymmenkertaisesti vedellä ja verrataan ulkonäköä toisessa astiassa olevaan puhtaaseen veteen.

5**Reaktiot ja ilmiöt**

Mahdolliset veteen liukenemattomat yhdisteet näkyvät näyte-vesiliuoksessa utuisuutena tai sameutena.

6**Reagenssit ja materiaalit**

Puhdistettu vesi

7**Laitteet ja välineet**

2 kpl 250 ml lasipulloja
25 ml mittalasi

8**Näytteenotto, käsittely, säilytys ja hävittäminen**

Lasipullot tulee erottaa toisistaan (esim. varoitustarra pullon yläosaan), etteivät näytettä sisältävä lasipullo ja puhdasta vettä sisältävä lasipullo pääse sekoittumaan keskenään. Näyte-vesiseos hävitetään liuotinjäteastiaan tai omaan jäteastiaan.

9

Työn suoritus

1. Merkitse näytteelle tarkoitettu lasipullo niin, etteivät näytettä sisältävä lasipullo ja puhdasta vettä sisältävä lasipullo mene sekaisin.
2. Mittaa 25 ml näytettä 250 ml lasipulloon, joka on merkitty.
3. Mittaa samaan lasipulloon 225 ml vettä, sekoita vesi ja näyte keskenään varovasti niin, että kuplia ei pääse syntymään.
4. Mittaa 250 ml puhdistettua vettä toiseen lasipulloon.
5. Vertaile näyte-vesiseoksen koostumusta ja kirkkautta veden kanssa mustaa taustaa vasten vallitsevassa valaistuksessa.
6. Anna pullojen seisoa pöydällä 30 minuuttia ja vertaile koostumuksia uudestaan.



Kuva 6. Näyte-vesiliuoksen ja puhtaan veden vertailu (etiketit liimattu vertailun jälkeen)

10

Laadunvarmistus

Koska kyseessä on visuaalinen mittausmenetelmä, vähintään kaksi eri henkilöä katsoo näytteen.

11

Tulosten laskeminen ja ilmoittaminen

Jos näyte-vesiliuos ei ole utuista tai sameaa, vaan on yhtä kirkasta kuin vesi, raportoidaan sanallisesti ”Läpäisee testin”. Jos 30 minuutin jälkeen näyteliuokseen on ilmestynyt utuisuutta tai sameutta, raportoidaan ”Ei läpäise”.

12

Virhelähteet, poikkeamat ja huomautukset

Tulos ei ole numeerinen, joten tarkkuusrajoja ei voida soveltaa.
Visuaalisessa testissä tulos voi olla tekijäriippuvainen.

13

Poikkeamat standardimenetelmästä

Lasipulloissa käytetään lasikorkkien sijaan muovikorkkeja.

14

Mittausepävarmuus

15

Lähteet ja kirjallisuus

ASTM D 1722-09 Standard Method for Water Miscibility of Water-Soluble Solvents

16

Lisätiedot

Hiiltyvien yhdisteiden määrittäminen

Maria Meuronen

Handbook-ohje

24.11.2017

Suure:		Standardi:	Yksikkö:	Ilmoitustarkkuus:
Väri		ASTM E346-08	Pt-Co	1 desimaali, kokonaisluku
Minimi näyteko:	Rinnakkaisten määrä:	Minimi näytemäärä:	Määrittämisalue:	Tuloksen epävarmuus:
100 ml	1	100 ml	< 30 mg (PtCo)/l	

1**Menetelmän soveltuvuus**

Menetelmä soveltuu metanolille, jonka hiiltyvien yhdisteiden pitoisuus on välillä 0-70 platina-koboltti -asteikolla. Menetelmässä määritetään epäpuhtauksia, jotka hiiltyvät tai tummuvat rikkihapon vaikutuksesta.

2**Määrittelyt ja lyhenteet**

Pt-Co Platinum Kobalt, Platina-Koboltti

3**Työturvallisuusnäkökohdat ja vaarakohteet**

Tutustuttava metanolin ja rikkihapon käyttöturvallisuustiedotteeseen. Metanoli on myrkyllinen ja helposti syttyvä kemikaali. Työskennellään vetokaapissa ja varmistetaan vetokaapin toimivuus ennen työn aloittamista. Käytettävä suojakäsineitä ja suojalaseja, tarvittaessa käytettävä maskia/hengityksensuojainta. Väkevä rikkihappo on voimakkaasti syövyttävää, iho on suojattava roiskeilta.

4**Määrittämisperiaate**

Väkevä rikkihappo sekoitetaan metanoliin vetokaapissa. Väri muuttuu hapon reagoitessa hiiltyvien epäpuhtauksien kanssa. Väri arvioidaan vertaamalla näyte-riikkihapposeosta platina-kobolttiväristandardiin Lovibond AF327 -värimittarilla.

5**Reaktiot ja ilmiöt**

Happo reagoi hiiltyvien epäpuhtauksien kanssa aiheuttaen värimuunnoksen.

6**Reagenssit ja materiaalit**

(puhdas metanoli astioiden kuivaukseen)

Väkevä rikkihappo (1,84 g/m³)

Puhdistettu vesi

7**Laitteet ja välineet**

Lovibond AF327 värimittari
2 kpl 100 ml Nesslerputkia
Pt-Co/Hazen levy 1209/1, jossa on 9 esikalibroitua värinappia alueille: 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25, 30 mg (Pt-Co)/l
(Pt-Co/Hazen levy 1209/2, jossa on 9 esikalibroitua värinappia alueille: 30, 35, 40, 50, 55, 60, 65, 70 mg (Pt-Co)/l
250 ml tasapohjainen kolvi
Magneettisekoitin ja -sekoittaja
100 ml dekantterilasi
50 ml mittalasi

8

Näytteenotto, käsittely, säilytys ja hävittäminen

Astiat on puhdistettava huolellisesti ennen testin aloittamista ja niiden tulee antaa kuivua tai ne voi kuivattaa tilkalla metanolia. Asetonia ei saa käyttää astioiden kuivaukseen.

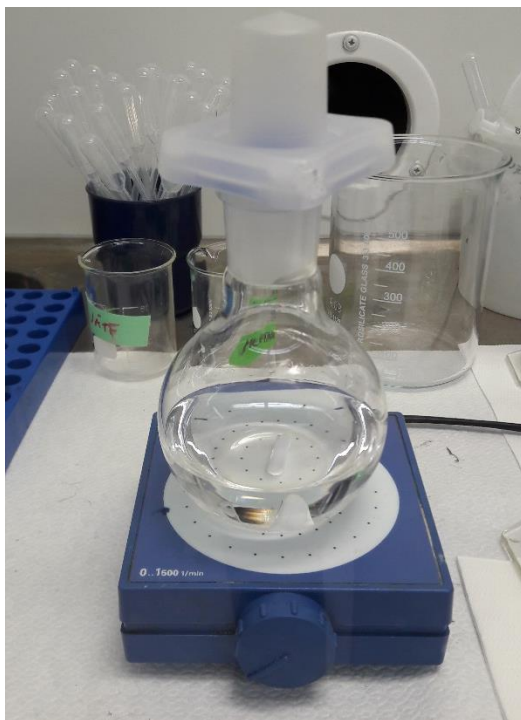
Metanoli-rikkihapposeos kaadetaan omaan jäteastiaan ja toimitetaan Ekokemille hävitettäväksi.

Värimittariin katsoessa on hyvä käyttää puolimaskia, jotta haihtuvaa metanolia ei pääse hengitysteihin. Värimittari on sijoitettu vetokaappiin.

9

Työn suoritus

1. Aseta magneettisekoittaja 250 ml tasapohjaiseen kolviin ja aseta sekoitin käyttövalmiiksi.
2. Mittaa 60 ml näytettä 250 ml tasapohjaiseen kolviin ja käynnistä sekoitin.
3. Mittaa 50 ml rikkihappoa (H_2SO_4) dekantterilasiin ja pipetoi pasteurpipetillä rikkihappoa varovasti metanoliin. Kokonaisajan hapon lisäämiselle tulisi olla $5 \text{ min} \pm 30 \text{ s}$, mutta on varottava metanolin kuumenemisestä. Liuosta ei saa viilentää!
4. Anna liuoksen seisoa huoneen lämmössä vähintään $15 \text{ min} \pm 30 \text{ s}$. Kolvin päälle tulee asettaa korkki kevyesti vääripäin, ettei metanoli pääse haihtumaan ja astiaan ei synny painetta (kuva 1).
5. Siirrä liuos tasapohjaisesta kolvista Nesslerputkeen ja aseta värimittarin vasemman puoleiseen lokeroon. HUOM! Liuos on vielä lämmintä.
6. Mittaa toiseen putkeen 100 ml puhdistettua vettä ja aseta Nesslerputki värimittarin oikeanpuoleiseen lokeroon.
7. Sulje värimittarin kansi, aseta värikiekko paikalleen, pidä virtanappulaa pohjassa ja pyöritä standardiekokosta parhaiten näytettä kuvaava väri.



Kuva 7. Metanoli-rikkihappoliuos

10

Laadunvarmistus

Vähintään kahden henkilön on hyvä arvioida väri, jotta saadaan luotettava tulos.

11

Tulosten laskeminen ja ilmoittaminen

Kun parhaiten näytettä kuvaava väri on löydetty, raportoidaan PtCo/Hazen -asteikolla parhaiten näytettä kuvaava väri. Jos näytteen väri on kahden standardiväriin välissä, raportoidaan tummempi.

12

Virhelähteet, poikkeamat ja huomautukset

13

Poikkeamat standardimenetelmästä

Standardin mukaan astiat tulisi puhdistaa dikromaatti-rikkihappo puhdistusliuksella.

Lovibond -värimittariin tarvitaan näytettä 100 ml, joten metanoli- ja rikkihappomäärät on kaksinkertaistettu.

Standardin mukaan rikkihapon lisäämisen tulisi tapahtua $5 \text{ min} \pm 30 \text{ s}$. 50 ml rikkihappoa ei pystytä lisäämään metanoliin niin nopeasti, sillä metanoli lämpenee ja alkaa kiehua/haihtua. Testin onnistumiseksi rikkihappo tulisi lisätä metanoliin mahdollisimman nopeasti, mutta turvallisesti.

14

Mittausepävarmuus

15

Lähteet ja kirjallisuus

ASTM E 346-08 Standard Test Methods for Analysis of Methanol: Carbonizables

Handbook-ohje: Väri (PtCo). ASTM D1209 Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale).

16

Lisätiedot

Haihtumattomien yhdisteiden määrittäminen

Maria Meuronen

Handbook-ohje

24.11.2017

Suure:		Standardi:	Yksikkö:	Ilmoitustarkkuus:
Haihtumaton aines		ASTM D 1353-13	mg/1000 ml	2 desimaalia
Minimi näyteko:	Rinnakkaisten määrä:	Minimi näytemäärä:	Määrittämisalue:	Tuloksen epävarmuus:
100 ml	2	200 ml	≤ 8 mg	

1**Menetelmän soveltuvuus**

Menetelmä soveltuu haihtuville liuottimille, joita käytetään esimerkiksi maalien ja lakkojen valmistuksessa. Menetelmä on haihtumattomien jäännöstuotteiden analyttinen mittausmenetelmä liuottimille, joiden tulisi olla 100 % haihtuvia 105 ± 5 °C:ssa.

2**Määrittelyt ja lyhenteet****3****Työturvallisuusnäkökohdat ja vaarakohteet**

Tutustuttava metanolin käyttöturvatieotteeseen. Metanoli on myrkyllinen ja helposti syttyvä kemikaali. Työskennellään vetokaapissa ja varmistetaan veto-kaapin toimivuus ennen käyttöä. Käytettävä suojakäsineitä ja suojalaseja. Jotkin liuottimet voivat muodostaa peroksideja varastoinnin aikana, jotka aiheuttavat räjähdysriskin haihduttaessa.

4**Määrittämisperiaate**

Haihdutetaan metanolia pyöröhaihduttimella, kuivatetaan haihdutusastia uunissa, jäähdytetään ja punnitaan.

5**Reaktiot ja ilmiöt**

Jos metanolissa on haihtumattomia aineita, ne jäävät pulloon ja niiden määrä saadaan laskettua punnitusten erotuksesta.

6**Reagenssit ja materiaalit****7****Laitteet ja välineet**

Lämpökaappi, 105 ± 5 °C
Pyöröhaihdutin (Rotavapor)
1 kpl 100 ml mittalasi
2 kpl 250 ml haihdutuskolveja

Analyysivaaka, tarkkuus $\pm 0,1$ mg
Eksikaattori

8 Näytteenotto, käsittely, säilytys ja hävittäminen

Jäte hävitetään liuotinjäteastiaan.

9 Työn suoritus

1. Kuivata kaksi 250 ml haihdutuskolvia 105 ± 5 °C lämpökaapissa. Jäähdytä eksikaattorissa ja punnitse astiat.
2. Toistetaan, kunnes paino on alle 0,1 mg edellisestä painosta.
3. Mittaa 100 ml huoneenlämpöistä näytettä kuivattuun ja punnittuun haihdutuskolviin.
4. Laita kolvi pyöröhaihduttimeen (haude n. 64 astetta) ja haihduta.
5. Kun kaikki näyte on haihtunut, poista haihdutuskolvi haihduttimesta ja vie se 105 ± 5 °C lämpökaappiin 30 minuutiksi, jäähdytä eksikaattorissa ja punnitse. Toistetaan, kunnes paino on alle 0,1 mg edellisestä painosta.

10 Laadunvarmistus

11 Tulosten laskeminen ja ilmoittaminen

Raportoidaan liuottimesta jäljelle jääneet haihtumattomat yhdisteet: mg/1000 ml.

12 Virhelähteet, poikkeamat ja huomautukset

Lasiastiat täytyy olla huolellisesti kuivatettu ja jäähdytetty.

13 Poikkeamat standardimenetelmästä

Standardissa ohjeistetaan haihduttamaan platinaisella haihdutusmaljalla lämpölevyllä tai "höyrykylvyssä". Turvallisuuden vuoksi haihdutetaan haihdutukseen soveltuvalla laitteistolla, pyöröhaihduttimella, platinaisen haihdutusmaljan sijaan lasisessa haihdutuskolvissa, joka soveltuu pyöröhaihduttimeen.

14 Mittausepävarmuus

15 Lähteet ja kirjallisuus

ASTM D 1353-13 Standard Test Method for Nonvolatile Matter in Volatile Solvents for Use in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products

16
Lisätiedot

Vaaran kuvaus	Turvallisuuden osa-alue/kategoria	Riski	Nykyinen varautuminen	Riski ennen korjaavia toimenpiteitä
<p>Vaaralliset kemikaalit (fyysinen / palo- ja räjähdysvaarallinen / ympäristö)</p>	<p>Terveys ja työturvallisuus</p>	<p>Metanolinäytteiden käsittely eri menetelmissä, josta voi aiheuta metanolimyrkytys: H225, H301, H331, H311, H370 Kaliumheksaklooriplatinaatin (IV) käyttö kaliumpermanganaatti aika menetelmässä: H301, H318, H334, H317 Kobaltti(II) kloridihexahydraatin käyttö kaliumpermanganaatti aika menetelmässä: H302, H334, H317, H341, H350i, H360F, H400, H410, H318</p>	<p>Työskennellään vetokaapissa, jossa käsireijät ja varmistetaan vetokaapin toimivuus ennen työn aloittamista. Pidetään saatavilla raitispuhallin, jossa ABEK P3 tyyppin suodatinpatruunat siltä varalta, jos vetokaappin imut lakkaavat toimimasta. Käytetään suojalaseja ja suojakäsineitä Viton (R) 0,7 mm (roiske) tai butyylikumi 0,7 mm täysikosketus. Käytetään ex-suojavaatteita (samoja, kuin BB-laboratoriossa). Kobaltti(II) kloridihexahydraattia sekä kaliumheksakloroplatinaattia sisältää liuosta (Hazen 500 standardi) käsitellessä käytetään yllämainittujen turvatoimien lisäksi nitrilikumihanskoja (0,11mm) ja lisäksi hengityksen suojainta, jossa raitisilmapuhallin ABEK P3 patruunoilla.</p>	<p>8 Kohtalainen</p>