VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
VASA YRKESHÖGSKOLA
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Teemu Äystö

ENSIMMÄISEN SUKUPOLVEN BIO-DIESELIN VALMISTUS

Tekniikka ja liikenne
2014

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
Ympäristöteknologian koulutusohjelma

TIIVISTELMÄ

Tekijä	Teemu Äystö
Opinnäytetyön nimi	Ensimmäisen sukupolven biodieselin valmistus
Vuosi	2014
Kieli	suomi
Sivumäärä	48 + 3 liitettä
Ohjaaja	Pekka Sten

Tämä työ käsittelee ensimmäisen sukupolven biodieselin valmistusta ja sen prosesseja. Työssä perehdytään biodieselin valmistusmenetelmiin, reaktioihin, mahdollisiin kehityskohteisiin ja yksinkertaisiin laatutesteihin.

Työssä kuvataan valmistusprosessi raaka-aineen hankinnasta aina pää- ja sivutuotteiden hyödyntämiseen saakka. Valmistusmenetelmänä ensimmäisen sukupolven biodieseltuotanto on melko yksinkertaista, mutta se tulee kannattavuuden kustannuksella. Joten onkin tärkeää hyödyntää sivutuotteet mahdollisen kustannustehokkaasti, ja siihen tässä työssä on pyritty syventymään. Työssä suoritettiin myös kokeita Technobothnian tiloissa liittyen biodieselin laatuun ja säilyvyyteen.

Ensimmäisen sukupolven biodieselin valmistus on hyvä vaihtoehto uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa pienessä mittakaavassa, sillä se ei tarvitse suuria investointeja ja sivutuotteet pystytään melko helposti käyttämään hyväksi tyypillisessä valmistusympäristössä. Liikennekäytön raskas verotus rajoittaa käyttökohteita, sillä kokonaiskustannukset lähestyvät silloin fossiilisia kilpailijoita.

Avainsanat: Biodiesel, uusiutuvat polttoaineet, esteröinti, rypsimetyyliesteri, RME

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
Ympäristöteknologian koulutusohjelma

ABSTRACT

Author	Teemu Äystö
Title	Production of First Generation Biodiesel
Year	2013
Language	Finnish
Pages	48 + 3 Appendices
Name of Supervisor	Pekka Sten

This thesis is about manufacturing first generation biodiesel. This includes studying the manufacturing processes, chemical reactions, possible development issues of the equipment and basic quality tests.

The manufacturing process is described in detail, starting from producing oil from rapeseed to utilizing the product and byproducts. The first generation biodiesel production is relatively simple and easy to manage, but the side effect of that is poor profitability and large proportion of byproducts. This is why utilization of the byproducts is a key factor in making the first generation biodiesel production profitable. Biodiesel was tested in the Technobothnia laboratories for quality and oxidation stability.

First generation biodiesel production is a good alternative in renewable fuel production in small scale. It is relatively inexpensive to produce and the quality of the biodiesel is adequate to use in typical diesel engines without modifications. The biggest limitation is harsh taxation, which prevents the expansion of small scale biodiesel production in Finland.

Keywords: Biodiesel, renewable fuels, esterification, rapeseed methyl ester, RME

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
1 JOHDANTO ... 8
2 RAAKA-AINEET ... 9
2.1 Mahdolliset raaka-aineet ... 9
2.1.1 Kylmäpuristettu rypsiöljy ... 9
2.1.2 Käytetty paistorasva ... 10
2.1.3 Teurasjäterasva ... 11
3 VALMISTUSPROSESSI ... 12
3.1 Käytännön osuus ... 12
3.1.1 Öljyn tuottaminen ... 12
3.1.2 Esivalmistelut ... 13
3.1.3 Esteröinti, osa 1 ... 13
3.1.4 Titraus ... 13
3.1.5 Esteröinti, osa 2 ... 14
3.1.6 Kuivapesu ... 14
3.2 Teoreettinen osuus ... 17
3.2.1 Esteröinti ... 17
3.2.2 Titraus ... 19
4 TUOTTEET JA SIVUTUOTTEET ... 21
4.1 Biodiesel ... 21
4.2 Valkuaisrehu ... 22
4.3 Glyseroli ... 25
5 LABORATORIOKOKEET ... 26
5.1 Biodieselin lämpöarvon määrittäminen pommikalorimetrillä ... 26
5.1.1 Teoria ... 26
5.1.2 Käytäntö ... 28
5.1.3 Tulokset ... 29
5.2 Biodieselin vesipitoisuus ja hapetuksen kestävyystestit ... 31
6 VEROTUS ... 32

6.1 Teoria ... 32
6.2 Käytäntö ... 33
7 LAITEVALMISTAJAN HAASTATTELU ... 34
8 LAATUTESTIT ... 37
8.1 Teoreettinen osuus ... 37
8.2 Käytännön osuus sekä tulokset ... 38
9 KEHITYSKOHTEET ... 39
9.1 Valuma-allas ... 39
9.2 Huohotinventtiili ... 39
9.3 Kaksoissuodatin ... 39
9.4 Kellolaite ... 40
9.5 Titraustaulukko ... 40
10 HYÖDYT JA HAITAT ... 42
10.1 Hyödyt ... 42
10.1.1 Raaka-aine uusiutuva, kestävä ja kotimainen ... 42
10.1.2 Päästöjen väheneminen ... 42
10.1.3 Biodiesel vaaratonta ympäristölle ja ihmisille ... 42
10.1.4 Työllistävä vaikutus ... 42
10.1.5 Energiaomavaraisuuden vahvistuminen ... 43
10.1.6 Jätteen määrä vähenee ... 43
10.2 Haitat ... 43
10.2.1 Pienempi energiasisältö ... 43
10.2.2 Suuret laadunvaihtelut ... 43
10.2.3 Kylmäominaisuudet ... 44
10.2.4 Rajallinen säilyvyys ... 44
10.2.5 Kannattavuus Suomessa ... 44
11 JOHTOPÄÄTÖKSET ... 45
LÄHTEET ... 47
LIITTEET

KUVA- JA TAULUKKOLUETTELO

Kuva 1.	Rypsipuristin	s. 12
Kuva 2.	Esteröintilaitteiston osat	s. 15
Kuva 3.	Jussi Harjun esteröintilaitteisto	s. 16
Kuva 4.	Esteröintireaktio	s. 18
Kuva 5.	Nautakarjan valkuaisrehu	s. 24
Kuva 6.	Pommikalorimetri	s. 28
Taulukko 1.	Rypsin satotilasto 2007–2012	s. 10
Taulukko 2.	Biodieselin ominaisuudet	s. 22
Taulukko 3.	Glyserolin ominaisuudet	s. 25
Taulukko 4.	Mitatut lämpöarvot	s. 29
Taulukko 5.	Eräiden polttoaineiden lämpöarvoja	s. 30
Taulukko 6.	Mitatut vesipitoisuudet ja hapetuksen kestävyys	s. 31
Taulukko 7.	Laatutestien tulokset	s. 38
Taulukko 8.	Titraustaulukko	s. 41

LIITELUETTELO

LIITE 1. Nestemäisten polttoaineiden verotaulukko 2013

LIITE 2. Tullilomake nro. 166s

LIITE 3. Tullilomake nro.178Bs

1 JOHDANTO

Maailman fossiilisen polttoaineen kulutus jatkaa kasvuaan, vaikka varannot hupenevat nopeasti. Uudet esiintymät ovat lähes aina helposti haavoittuvilla alueilla kuten arktisilla napajäätiköillä. On etsittävä uusia vaihtoehtoja kilpailemaan ja lopuksi korvaamaan loppuva fossiilinen energia. Uuden vaihtoehdon tulee olla uusiutuva, ympäristölle ystävällisempi ja edullinen.

Kotimaisia vaihtoehtoja ovat vesi-, tuuli-, aurinko-, metsä-, pelto- ja geoterminenenergia. Näistä metsä- ja peltoenergia tuottavat tarvittavaa biomassaa, mikä voidaan jatkojalostaa liikennepolttoaineeksi. Tässä työssä keskitytään peltoenergiaan ja erityisesti rypsiin sekä sen biodieseliksi jalostamiseen.

Rypsi jalostetaan biodieseliksi puristamalla se öljyksi, jonka jälkeen se selkeytetään ja esteröidään biodieseliksi. Sivutuotteena syntyy valkuaisrehua ja glyserolia. Molemmat sivutuotteet voidaan hyödyntää taloudellisesti. Tässä työssä on selvitetty valmistusprosessi ja tutkittu tuotteen ominaisuuksia. Myös mahdollisia kehityskohteita on selvitetty.

Biodieselin valmistus kotimaisesta raaka-aineesta tukee energiaomavaraisuutta, työllistää ja saa pääoman pysymään Suomessa tehokkaammin verrattuna fossiilisiin kilpailijoihin. Ensimmäisen sukupolven biodieselin valmistus on verrattain yksinkertaista ja ei vaadi suuria investointeja. Suurimpia haasteita on moottoritekniikan muuttuminen ja polttoaineen kiristyvät laatuvaatimukset, joihin ensimmäisen sukupolven polttoaineet eivät yllä.

Työ tehtiin yhteistyössä Jussi Harjun (Teuva) kanssa. Hän omistaa Esterix-laitteiston ja tarvittavat tuotantotilat. Hän myös prosessoi oman raaka-aineen ja hyödyntää sivutuotteet tehokkaasti. Työssä on käsitelty kyseisen laitoksen työtapoja ja prosesseja.

2 RAAKA-AINEET

Tässä luvussa kerrotaan mistä biodieseliä voidaan valmistaa ja mistä kyseisellä laitoksella sitä valmistetaan. Kaikki raaka-aineet eroavat hiukan toisistaan ja myös saatavuuksilla on eroja, nämä erot näkyvät myös lopuksi kokonaiskustannuksissa.

2.1 Mahdolliset raaka-aineet

Käytetyillä laitteilla on mahdollista käyttää montaa eri raaka-ainetta, mutta tässä työssä on keskitytty kolmeen niistä; rypsistä puristettu öljy, ravintoloiden sekä leipomoiden käyttämä paistorasva (yleensä rypsi-, kookos- tai auringonkukkaöljy) ja teurasjäterasva (eläinrasva). Pääasiallinen raaka-aine on rypsistä puristettu öljy, jonka ominaisuudet ovat tarvittavan hyvät.

2.1.1 Kylmäpuristettu rypsiöljy

Rypsi on ristikukkainen kasvilaji, joka on lanttujen, kaalien, sinapin ja monien rikkakasvien sukulainen. Rypsin hedelmät ovat nimeltään lituja ja niiden sisällä kehittyvät pienet öljypitoiset siemenet. Rypsin kasvuaika on noin 105 päivää. Ja se onkin osasyynä sille että rypsiä viljellään vain Etelä-Suomessa. Keskisato vuodessa on noin 1600–1800 kg/ha. Viljelyala Suomessa on noin 72 000 ha. Keskisadot ja viljelyalat vaihtelevat suuresti, joka voidaan havaita taulukosta 1. (Ruokatieto Yhdistys ry 2013)

Taulukko 1. Rypsin satotilasto 2007–2012. (Tike 2005)

Vuosi	**Rypsi** sato kg/ha	**Rypsi** viljelyala 1000 ha	**Rypsi** sato yht. milj. kg	**Kaikki viljat yht.** sato kg/ha	**Kaikki viljat yht.** viljelyala 1000 ha	**Kaikki viljat yht.** sato yht. milj. kg
2012	1140	43.0	49.2	3530	1036.4	3658.7
2011	1180	76.5	90.4	3520	1042.3	3667.8
2010	1120	141.5	158.6	3140	951.5	2989.3
2009	1690	69.9	118.0	3760	1133.0	4260.9
2008	1350	52.5	70.6	3540	1193.8	4229.1
2007	1210	78.5	95.2	3660	1131.5	4137.3

Tässä työssä valmistetun biodieselin raaka-aine on viljelty Harjun tilan omilla pelloilla ja kuivattu ja säilötty omassa viljankuivaamossa. Viljan kuivaamiseen on käytetty polttoöljyä sekä biodieseliä. (Harju 2013)

2.1.2 Käytetty paistorasva

Yksi vaihtoehtoisista raaka-aineista on ravintoloiden ja leipomoiden käyttämä uppopaistorasva. Sen laadunvaihtelut ovat suuria ja myös käytetty öljylaatu vaihtelee. Yleisimmin käytetyt paistorasvat ovat rypsi-, kookos- ja auringonkukkaöljy.

Käytetty paistorasva sisältää paljon epäpuhtauksia ja siitä valmistettu biodiesel alkaa jähmettyä matalissa lämpötiloissa (>0 °C) joten se rajoittaa kyseisen biodiesellaadun käyttöä kylmissä olosuhteissa. Paistorasvan hankkiminen on myös pal-

jon monimutkaisempaa verrattuna muihin raaka-aineisiin. Paistorasvaa täytyy kerätä viikoittain monesta eri kohteesta, joka lisää kuluja sekä tarvittavaa työpanosta.

2.1.3 Teurasjäterasva

Eläinten teurastuksessa syntyy sivutuotteena suuria määriä teurasjäterasvaa joka voidaan mädättää biokaasuksi tai valmistaa biodieseliksi. Tämä vaatii tarkoituksenmukaisen laitteiston ja tilat raaka-aineen asianmukaiseen käsittelyyn.

Neste Oil aikoo rahdata suuria määriä eläinperäisiä rasvoja Porvoon jalostamolleen raaka-aineeksi. Toimenpiteet vaativat viranomaisten luvan, koska aineet voivat levittää eläinperäisiä sairauksia. Myös kotimainen rypsiöljy ja monet muut raaka-aineet kuten hampurilaispaikkojen käytetyt paistorasvat sopisivat periaatteessa Porvoon laitoksen lähtöaineiksi. Mitään näistä ei kuitenkaan ole saatavana riittäviä määriä eikä kilpailukykyiseen hintaan. (Kervinen 2005)

3 VALMISTUSPROSESSI

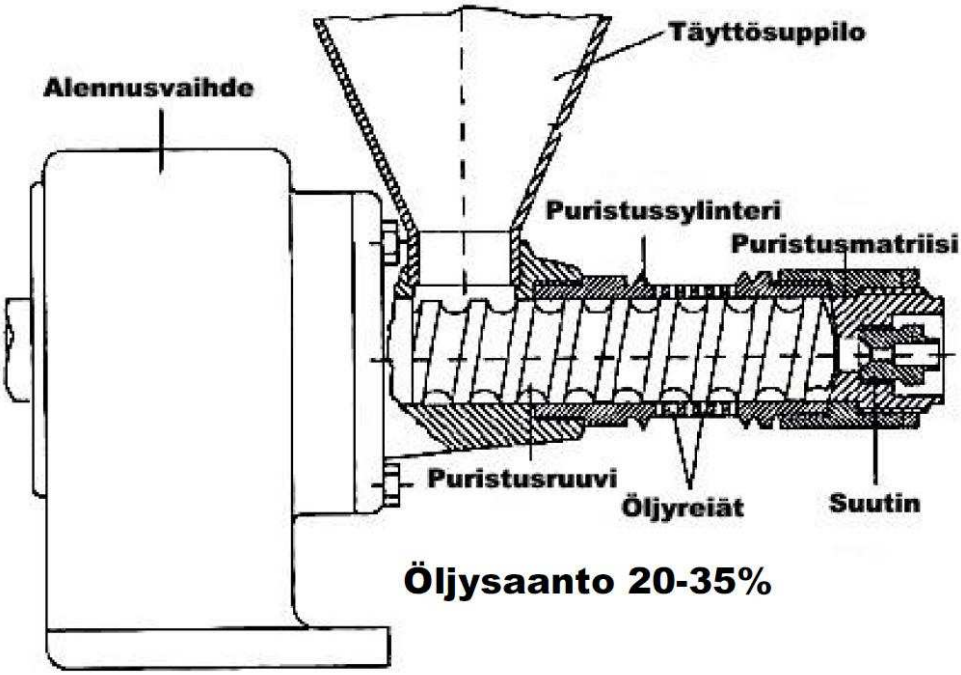
Tässä luvussa käydään läpi valmistusprosessi kahdesta eri näkökulmasta. Ensin käydään läpi käytännön vaiheet ja toisessa teoreettinen osuus. Ensimmäisen osan vaiheet kertovat kyseessä olevan laitteiston käytöstä ja toinen osa kertoo yleisesti miten tämäntyyppiset laitteistot toimivat. Esteröintilaitteiston osat on esitetty yleisesti kuvassa 2. ja kuvassa 3. on esitetty käytetty laitteisto.

3.1 Käytännön osuus

Käytännön osuus sisältää raaka-aineen tuottamisen, esivalmistelut, esteröinnin, titrauksen sekä kuivapesun. Nämä vaiheet kuvaavat käytetyn laitteiston prosessia.

3.1.1 Öljyn tuottaminen

Rypsin jalostaminen öljyksi tapahtuu siihen tarkoitetulla puristinlaitteistolla. Puristin on sijoitettu viljankuivaamon välittömään läheisyyteen. Puristin on kotimainen Härmän CNC koneistus Oy:n valmistama Ecomech, ja puristin on periaatteeltaan ruuvimallinen (Kuva 1).



Kuva 1. Rypsipuristin. (Rypsienergialla omavaraisuuteen! 2007)

Täyttösuppiloon varastosiilosta valuva rypsi puristetaan, jolloin syntyy noin 20–25 % öljyä (valmistajan lupaama arvo 20–35 %) ja 75–80 % valkuaisrehua. Suhde voi vaihdella rypsin laadun vaikutuksesta. (Vihma, Aro-Heinilä & Sinkkonen, 2006)

Kylmäpuristettu öljy valutetaan 1000 L IBC-konttiin ja annetaan seisoa vähintään 8 viikkoa, jonka jälkeen epäpuhtaudet ovat erottuneet öljystä ja laskeutuneet kontin pohjalle. Puhdas öljy siirretään pumpulla esilämmitysastiaan ja kontti puhdistetaan sekä käytetään uudelleen kun raaka-aine on otettu käyttöön.

Valkuaisrehu lastataan FIN-lavan päällä olevaan pahviseen pakkaukseen, jonka jälkeen se kuljetetaan eläintiloille rehukäyttöön.

3.1.2 Esivalmistelut

Ensimmäiseen vaiheeseen kuuluu raaka-aineen hankinta ja valmistelu. Käytettävä öljy siirretään sähköpumpulla 200 L tynnyriin, mikä on sähkölämmitetty. Öljy lämmitetään n. 35 °C lämpötilaan tässä astiassa. Lämmittämisellä pyritään nostamaan viskositeettia ja esilämmittämään öljy valmiiksi lähelle prosessissa käytettävää lämpötilaa.

3.1.3 Esteröinti, osa 1

Esilämmitetty öljy siirretään tyhjiöpumpun avulla laitteistoon sisälle ja sitä sekoitetaan sähköpumpun avulla joitain minuutteja. Laitteiston säiliöt ovat lämmitettyjä ja ne pitävät aineet n. 50 °C lämpötilassa. Muutaman minuutin sekoituksen jälkeen öljystä otetaan n. 10 ml näyte.

3.1.4 Titraus

Titrauksen avulla määritetään tarvittavan kaliummetylaatin määrä. Titraus aloitetaan mittaamalla 40 ml isopropanolia dekantterilasiin, ja siihen lisätään 2 pisaraa fenoliftaleiiniliuosta. Seuraavaksi titrausliuokseen lisätään 4 ml näyteöljyä ja liuos sekoitetaan hyvin. Itse titraaminen aloitetaan lisäämällä pieniä määriä kaliumhydroksidiliosta. Kun titrausliuos vaihtaa väriä maidon valkeasta vaaleanpunaiseen,

niin haluttu PH-taso on saavutettu ja lisätyn kaliumhydroksidin määrästä voidaan laskea tarvittava kaliummetylaatin määrä. Kaliummetylaatin määrä vaihtelee 5–10 L välillä.

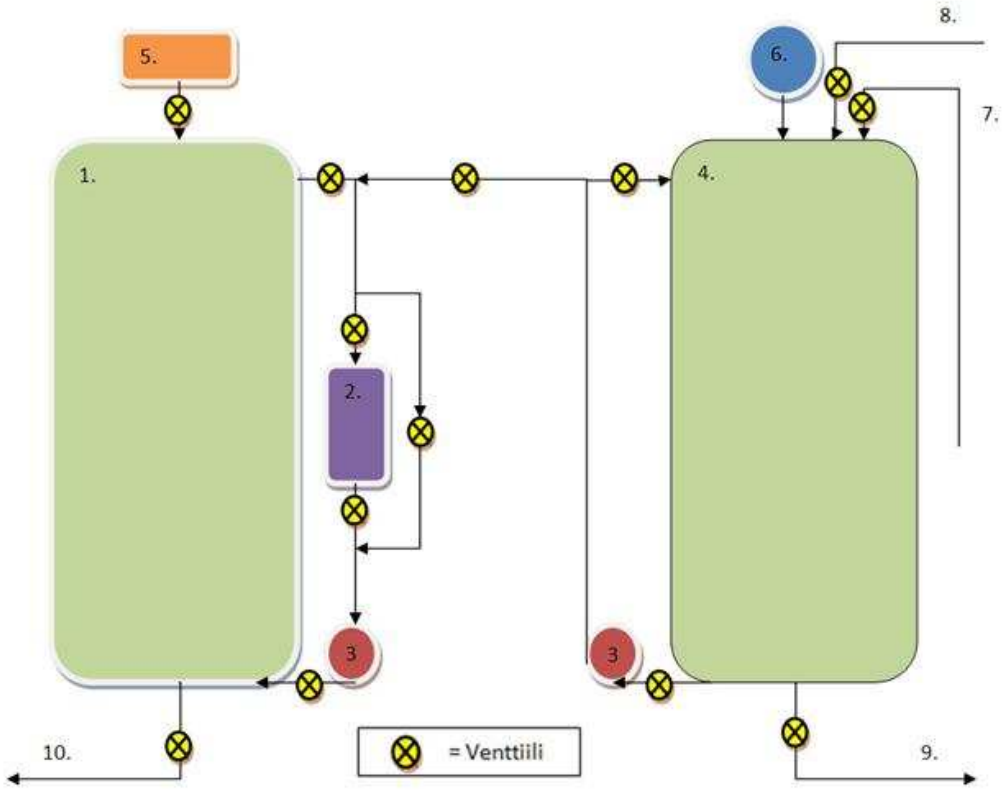
3.1.5 Esteröinti, osa 2

Seuraavaksi esteröintilaitteistossa olevaan öljyyn lisätään 40 L (vakiotilavuus) metanolia ja titraustuloksista laskettu määrä kaliummetylaattia. Nesteet lisätään laitteistoon sähköpumpun avulla. Lisäyksen jälkeen seosta sekoitetaan minimissään 4 tuntia, jonka jälkeen sekoitus lopetetaan ja seoksen täytyy seisoa minimissään 8 tuntia.

Seisonnan jälkeen glyseroli on erottunut öljystä ja vajonnut säiliön pohjaan, sieltä se valutetaan sille tarkoitettuun IBC-konttiin odottamaan jatkokäyttöä. Seuraavaksi öljy siirretään pumppaamalla laitteiston toiseen säiliöön.

3.1.6 Kuivapesu

Kun öljy on saatu siirrettyä laitteiston toiseen säiliöön, niin siihen lisätään 400 g (vakiopaino) Magnidon-jauhetta (Biodys BV, Alankomaat) (magnesiumalumiinisilikaattia). Jauheen lisäämisen jälkeen seosta sekoitetaan 15–20 minuuttia, minkä jälkeen seos suodatetaan pestävän suodattimen läpi. Suodatus kestää minimissään 2 tuntia. Suodatuksen jälkeen öljy on valmista biodieseliä ja se siirretään puhtaaseen IBC-konttiin odottamaan käyttöä.



Kuva 2. Esteröintilaitteiston osat.

1. Säiliö (lämmitetty)

2. Suodatin (pestävä kalvosuodatin)

3. Nestepumppu (2 kpl)

4. Säiliö (lämmitetty)

5. Pesujauheastia

6. Tyhjiöpumppu

7. Raaka-aineen tuloputki

8. Paineentasausventtiili

9. Glyserolin poistoputki

10. Valmiin biodieselin poistoputki

Kuva 3. Jussi Harjun esteröintilaitteisto. Kuvassa näkyy myös esilämmitysastia (sininen 200 L tynnyri), sekä IBC-kontit; oikealla glyseroli- sekä raaka-ainekontit. Vasemmalla valmista biodieseliä 2 konttia.

3.2 Teoreettinen osuus

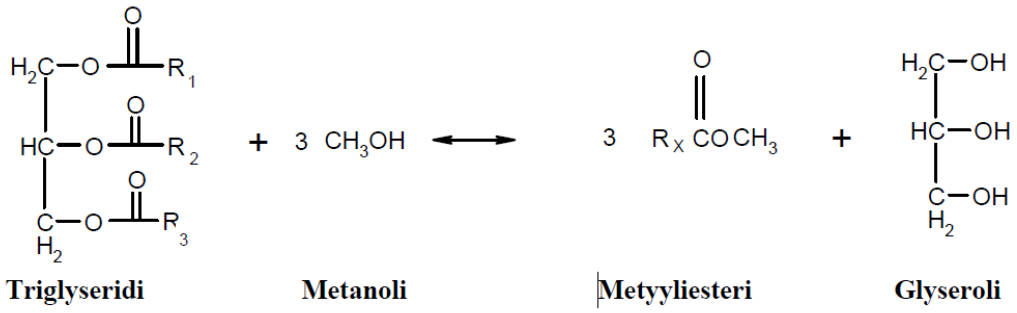
Tässä kappaleessa käydään läpi esteröinnissä tapahtuvat kemialliset reaktiot ja titrauksen kemialliset vaiheet. Esteröimisprosessi voidaan suorittaa monilla eri kemikaaleilla ja lopputulokset ovat silti lähellä toisiaan. Kyseisellä laitoksella käytetään metanolia tarvittavana alkoholina ja katalyyttinä kaliummetylaattia.

3.2.1 Esteröinti

Suurin osa kasviöljyistä on triglyseridejä. Triglyseridillä tarkoitetaan glyserolin ja kolmen rasvahapon muodostamaa esteriyhdistettä, jollaisista neutraalirasvat koostuvat. Kasviöljyjen rasvahappoketjut sisältävät yleensä vähintään yhden kaksoissidoksen, eli ne ovat rakenteeltaan tyydyttymättömiä ja huoneenlämpötilassa nestemäisiä. Tyypillistä kasviöljyille on runsas kaksoissidosten määrä. (Tähtinen 2007)

Vaihtoesteröinti eli transesteröinti on yleisnimitys ryhmälle orgaanisen kemian reaktioita. Vaihtoesteröinti on tasapainoreaktio ja sitä voidaan nopeuttaa katalyytin avulla. Jotta reaktion saanto olisi hyvä, on alkoholia käytettävä ylimäärin. Kasviöljyjen vaihtoesteröinnissä triglyseridi reagoi alkoholin kanssa vahvan hapon tai emäksen läsnä ollessa. Tuotteena muodostuu rasvahappojen alkyyliesterien seos sekä glyserolia. Kasviöljyjen vaihtoesteröinti koostuu kolmesta peräkkäisestä reaktiosta. Triglyseridi muutetaan asteittain diglyseridiksi, monoglyseridiksi ja lopulta glyseroliksi. Alkyyliesterien muodostumisen monoglyseridistä uskotaan olevan reaktionopeutta rajoittava vaihe, koska monoglyseridit ovat reaktion pysyvimpiä välituotteita. Alkoholiylimäärää käytetään lisäämään alkyyliesterien saantoa ja helpottamaan dieselin erottamista muodostuneesta glyserolista. Alkoholina käytetään primaarista tai sekundaarista alkoholia. Periaatteessa voidaan käyttää metanolia, etanolia, propanolia, butanolia tai amyylialkoholia. Metanoli ja etanoli ovat suosituimmat, ja etanoli näistä kahdesta käytetympi. Tämä johtuu sen helposta saatavuudesta. Metanolin käyttö olisi suositellumpaa, koska se on edullista sekä rakenteeltaan lyhytketjuisempi. Vaihtoesteröintireaktiota voidaan katalysoida emäs- tai happokatalyytillä tai entsyymeillä. (Tähtinen 2007)

TRIGLYSERIDI + ALKOHOLI $\xrightarrow{\text{Katalyytti}}$ ESTERISEOS + GLYSEROLI



Kuva 4. Esteröintireaktio. (Malkki 2006) Yhtälössä R_x kuvaa suoraa haaroittumatonta hiiliketjua

Vaihtoesteröinnissä triglyseridin yhtenäinen glyserolirunko korvautuu kolmella alkoholin alkyyliryhmällä, jolloin yhdestä moolista triglyseridiä saadaan kolme moolia rypsiöljyn alkyyliesteriä ja yksi mooli glyserolia. Esteröinnissä iso haaroittunut molekyyli pilkotaan pienemmiksi suoriksi ketjuiksi, jolloin merkittävin seuraus on öljyn viskositeetin aleneminen. Tällöin polttoaineen syöttöominaisuudet paranevat. Vaihtoesteröinnin reaktio on esitetty kuvassa 4. (Malkki 2006)

Rypsiöljyn esteröimisessä tuotetta eli biodieseliä halutaan mahdollisimman paljon pienimmällä mahdollisella raaka-ainemäärällä. Reaktio-olosuhteet on optimoitava, jotta saadaan paras saantoprosentti. Transesteröityminen on tasapainoreaktio, johon vaikuttavat glyseridin ja alkoholin ainemääräsuhde, käytettävä katalyytti, lämpötila, paine, reaktioaika sekä vapaiden rasvahappojen ja veden määrä öljyssä.

Lähtöaineiden keskinäinen ainemäärä- eli moolisuhde vaikuttaa merkittävästi esteröintireaktion saantoon; tasapaino asettuu suotuisammin tuotteiden puolelle, kun metanolia on ylimäärin. Reaktiostoikiometrian mukaan metanoli-öljy moolisuhde on 3:1, mutta reaktio tapahtuu nopeammin, jos metanolia on kaksinkertainen määrä eli moolisuhde reaktioseoksessa on 6:1. Tällöin päästään yli 98 %:n saantoon. Jos esteröitymisreaktiossa käytetään metanolia alle 67 % teoreettisesta määrästä, glyserolikerrosta ei erotu ollenkaan. Reaktiostoikiometrian mukainen kaksinkertainen moolimäärä metanolia on viidesosa rypsiöljyn tilavuudesta. (Malkki 2006)

3.2.2 Titraus

Titrauksella selvitetään rypsiöljyn happoluku. Happoluku kuvaa kuinka paljon emästä tarvitaan neutraloimaan rypsiöljyssä olevat vapaat rasvahapot sekä mineraalihapot. Happoluku ilmaistaan milligrammoina kaliumhydroksidia yhtä näytegrammaa kohti. Happoluku voidaan määrittää yhtälöllä (1) (Malkki 2006). Nämä käytännöt on tarkoitettu käytettäväksi kyseisellä laitoksella ja titrauskäytännöt voivat vaihdella eri laitosten ja käytetyn tekniikan mukaan.

$$Happoluku\left[\frac{mgKOH}{g}\right] = \frac{C_{KOH} * V_{KOH} * M_{KOH}}{m_{näyte}} \qquad (1)$$

Jossa C_{KOH} = kaliumhydroksidin pitoisuus [mol/l]

V_{KOH} = kaliumhydroksidin kulutus [ml]

M_{KOH} = kaliumhydroksidin moolimassa [g/mol]

$m_{näyte}$ = näytteen massa [g]

Titraus suoritetaan mittaamalla 10 ml isopropanolia dekantterilasiin, sen lisäksi lasiin lisätään 1 ml öljyä, mikä aiotaan esteröidä. Indikaattoriksi lisätään 2 pisaraa fenoliftaleiiniliuosta. Kun kaikki ainesosat ovat lisätty dekantterilasiin, niin seos sekoitetaan huolellisesti. Seuraavaksi aloitetaan itse titraaminen 0,1 M kaliumhydroksidiliuoksella. Kaliumhydroksidia lisätään kunnes liuos muuttaa värinsä maidonvalkeasta vaalean punaiseen. Lisätyn kaliumhydroksidin määrästä voidaan laskea tarvittava kaliummetylaatin määrä, joka käytetään esteröinnissä. Esimerkiksi jos titrauksen tulokseksi saadaan 6,0 ml;

C_{KOH} = 0,1 mol/l
V_{KOH} = 6,0 ml
M_{KOH} = 56,11 g/mol
$m_{näyte}$ = 1 ml * 884 g/l

$$Happoluku\left[\frac{mgKOH}{g}\right] = \frac{0.1mol/l * 6{,}0ml * 56{,}11g/mol}{1ml * 884g/l} = 38{,}08$$

Tulos tarkoittaa että on käytettävä 38,08 mg katalyyttiä per öljygramma, jotta saadaan neutralisoitua öljy ja reaktio toimimaan halutulla tavalla.

4 TUOTTEET JA SIVUTUOTTEET

Tässä luvussa kerrotaan biodieselin tuotannon tuotteista ja sivutuotteista. Tuotetut tuotteet ja sivutuotteet ovat käytetylle laitteistolle tyypillisiä ja tuotantomenetelmiä muuttamalla muutetaan myös lopputuotteita.

4.1 Biodiesel

Käytännön kokeilu biodieselillä on osoittanut sen erilaiset ominaisuudet verrattuna tavalliseen fossiiliseen dieseliin. Tämä ilmenee pienempänä energiasisältönä (suurempi polttonesteen kulutus) ja huonompina kylmäominaisuuksina verrattuna fossiilisiin polttoaineisiin. Pienempi energiasisältö aiheuttaa toimintasäteen pienenemistä, mutta muuten se ei aiheuta suurempaa harmia. Huonommat kylmäominaisuudet rajoittavat käyttöä lämpimiin kuukausiin, mutta sekoittamalla talvilaadun dieselpolttoainetta biodieseliin saavutetaan hiukan paremmat kylmäominaisuudet. Myös lisäaineilla voidaan parantaa ominaisuuksia (Harju 2013). Taulukossa 2. on esitetty normaalin dieselin ja biodieselin eroavaisuuksia.

Taulukko 2. Biodieselin ominaisuudet. (Rypsiöljyesterin tuottaminen dieselmoottorin polttoaineeksi. 1992)

Ominaisuus	Kesädiesel	Rypsimetyyliesteri
Tiheys/kg/m^3 (15 °C)	842	884
Viskositeetti/mm^2/s (20 °C)	5.06	7.7
Samepiste/°C	– 5	– 5
Suodatettavuus/°C	– 15	– 11
Jähmepiste/°C	– 18	– 14
Leimahduspiste/°C	56	157
Setaaniluku	51	48
Rikki/ppm	923	1
Typpi/mg/kg	92.3	0
Happipitoisuus/p- %	0	12.6
Lämpöarvo/MJ/kg	42.7	39.35
Lämpöarvo/MJ/l	36.0	34.8

4.2 Valkuaisrehu

Rypsissä on paljon kivennäisiä kuten kalsiumia, fosforia ja magnesiumia. Hivenaineita siinä on enemmän kuin soijassa kuparia lukuun ottamatta. Seleeniä löytyy soijasta yhtä paljon kuin rypsissä. Rypsissä on myös vitamiineja kuten E-vitamiinia, tiamiinia, pyridoksiinia, nikotiini- ja foolihappoa, biotiinia, koliinia ja niasiinia enemmän kuin soijassa. Esimerkiksi niasiini on todettu tehostavan maksan toimintaa ja ehkäisevän asetonitautia naudoilla. (Westman 2010)

Tässä työssä käsiteltävän valmistajan mielestä paras vaihtoehto rypsipuristeelle on sen käyttö valkuaisrehuna nautakarjalle. Puristeen käyttö on osoittautunut helpoksi tavaksi korvata tilan ulkopuolelta ostettava rehu. Rypsipuriste on myös edullisempaa kuin vastaava kaupallinen rehu. Kuvassa 5. esitetään miltä valmis puriste

näyttää. Rehu pakataan FIN-lavan päällä olevaan pahviseen pakkaukseen, minkä tilavuus on noin $1m^3$. Tällä pakkaustavalla rehua on helppo varastoida ja kuljettaa käyttökohteeseen. Ominaisuuksiltaan rypsipuriste on lähes samanlainen kuin kaupallinen korvaava rehu. (Harju 2013)

Rypsin puristuksessa syntyy öljyä 20–35% riippuen viljan laadusta ja puristuslaitteista. Loput 80–65% syntyneestä materiaalista on valkuaisrehua (rypsirouhetta), joka on hyvin ravitseva eläinrehu, mikä sopii mm. sioille ja naudoille. Rypsirouheen käyttö valkuaisrehuna on taloudellisesti kannattavin muoto. Muita käyttökohteita ovat lämmitys (pelletin korvaaja), kompostointi ja kotieläinten alustana. (Vihma, Aro-Heinilä & Sinkkonen, 2006)

Rypsirehu voi korvata soijan tuontia rehujen valkuaissuhteen perustuvan ravitsemuksellisen arvon puitteissa. Soijarouhetta käytetään Suomessa yhteensä noin 250 miljoonaa kiloa vuodessa. Osa tuodaan papuina ja puristetaan Suomessa ja loput tuodaan suoraan rouheena. Rypsirehua käytetään 110–120 miljoonaa kiloa vuodessa. Vuonna 2004 Suomen valkuaisrehuomavaraisuus oli noin 10 prosenttia, joten voidaan olettaa, ettei rehun kysyntä aseta merkittäviä rajoitteita kotimaisen rypsimetyyliesterin (RME) käyttöpotentiaalille. Myös muualla Euroopassa RME:n valmistuksen yhteydessä syntyneelle rypsirehulle on löytynyt tilaa markkinoilta (Vihma, Aro-Heinilä & Sinkkonen, 2006)

Kuva 5. Nautakarjan valkuaisrehu.

4.3 Glyseroli

Glyserolia syntyy esteröintiprosessissa n. 20 % öljytilavuudesta ja siksi sen määrä jää melko pieneksi tämän kokoluokan tuotannossa. Prosessista poistettu glyseroli sisältää myös epäpuhtauksia (rypsin puristuksessa syntyneet hiukkaset ja vesi), mitkä alentavat glyserolin käyttöarvoa teollisessa käytössä. Myös metanoli- sekä saippuajäämät ovat mahdollisia. Paras käyttökohde glyserolille onkin polttaminen isossa lämpölaitoksessa, sekoitettuna kiinteään polttoaineeseen (turve tai metsähake). Glyserolin lämpöarvo (taulukko 3.) on verrattain matala ja myös siksi sen taloudellinen arvo on huono.

Taulukko 3. Glyserolin ominaisuudet. (Glyserolin kansainvälinen kemikaalikortti, Maol Taulukot 2005)

Ominaisuus	Glyseroli
Kiehumispiste/°C	290
Sulamispiste/°C	18
Leimahduspiste/°C	176
Itsesyttymispiste/°C	393
Tiheys/kg/dm^3(20 °C)	1.26
Lämpöarvo/MJ/kg	17.1

5 LABORATORIOKOKEET

Valmistetulle biodieselille suoritettiin laatukokeita Technobothnian laboratoriossa. Näillä kokeilla pyrittiin saamaan tietoa biodieselin laadusta ja käyttöominaisuuksista.

5.1 Biodieselin lämpöarvon määrittäminen pommikalorimetrillä

Ensimmäinen koe on pommikalorimetrikoe, jonka tarkoituksena on määrittää dieselin energiasisältö. Tuotetun biodieselin energiasisällön epäiltiin olevan matala, sillä polttoaineen kulutus oli käytännön kokeilussa havaittu huomattavasti suuremmaksi kuin fossiilisella dieselillä. Käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 6.

5.1.1 Teoria

Pommikalorimetrillä mitataan lämpömäärää, joka vapautuu näytteen palaessa happi-ilmakehässä veden ympäröimässä suljetussa astiassa. Palamisreaktiossa tapahtuva lämpötilannousu on suoraan suhteessa lämpömäärään, joka reaktiossa vapautuu tai sitoutuu. Näytteen palaminen pommissa aiheuttaa lämpöenergian siirtymisen pommin metallisesta kuoresta sitä ympäröivään veteen aiheuttaen siinä lämpötilan nousun, mitä laite mittaa. Tällä lämpötilan muutoksella voidaan laskea vapautuva lämpömäärä. Mahdollisimman tarkkoja tuloksia tavoiteltaessa täytyy kalorimetrille määrittää lämpökapasiteetti. Tämä lämpökapasiteetti on lämpömäärä, joka tarvitaan nostamaan kalorimetrin lämpötilaa yhdellä celsiusasteella. Kalibrointi suoritetaan näytteellä, jonka tarkka lämpöarvo tiedetään. Yleensä kalibrointiaineena toimii bentsoehappo. Nykyisin pommikalorimetrit tekevät kaikki laskutoimitukset automaattisesti, mutta niiden automatiikka vaihtelee laitetyypeittäin (Kuokkanen, Kolppanen & Kuokkanen 2011).

Kalibroinnissa määritetään lämpökapasiteetti C yhtälön (2) ja (3) mukaisesti:

$$C = \frac{26{,}44 \times m_1}{\Delta T_1 - \Delta T_0} \qquad (2)$$

missä C= lämpökapasiteetti [kJ/°C]

m_1= bentsoehapon massa [g]

ΔT_1= Bentsoehapon palamisesta johtuva lämpötilanmuutos[°C]

ΔT_0= sytytyksestä ja langan palamisesta johtuva lämpötilanmuutos[°C]

26,44 = Bentsoehapon palamislämpö [kJ/g]

Ominaispalamislämpö ΔH_m [kJ/g] määritetään yhtälön (3) mukaisesti:

$$\Delta H_m = \frac{(\Delta T_2 - \Delta T_0) \times C}{m_2} \quad (3)$$

missä ΔH_m = näytteen ominaispalamislämpö[kJ/g]
ΔT_2 = ilmakuivatun näytteen palamisesta johtuva lämpötilanmuutos [°C]
ΔT_0 = Sytytyksestä ja langan palamisesta johtuva lämpötilanmuutos [°C]
C = lämpökapasiteetti [kJ/°C]
m_2 = näytteen massa [g]

Kuva 6. Pommikalorimetri PARR 1563 Technobothnian laboratoriossa.

5.1.2 Käytäntö

Ensimmäisenä suoritetaan laitteen kalibrointi lämpöarvoltaan tunnetulla aineella, joka tässä tapauksessa on kiinteä bentsoehappo. Happotabletti asetetaan näyteastiaan, ja siihen lisätään rautainen sytytyslanka. Tämän jälkeen lisätään 1.0 ml vettä pommin pohjalle. Veden lisäyksen jälkeen pommi suljettiin ja asetettiin kalorimetrin sisälle, ja pommiin liitettiin elektrodit sytytystä varten. Tästä eteenpäin pommikalorimetri hoitaa toiminnan ja laskutoimitukset automaattisesti. Tämä kalibrointi suoritetaan kahdesti, jotta riittävä varmuus kalibroinnin onnistumisesta saadaan.

Kalibroinnin jälkeen määritetään kuinka paljon biodieseliä tarvitaan per näyte. Laitteen toimivuuden kannalta arvot eivät saa nousta liian korkeiksi, joka voisi aiheuttaa pommin vahingoittumisen. Arvioidun lämpöarvon avulla voitiin määrittää näytekooksi noin 0.60 g, jolloin tulokset olisivat tarpeeksi tarkkoja.

Seuraavaksi suoritetaan biodieselien punnitseminen pommikalorimetrissä käytettäviin näyteastioihin. Punnituksen jälkeen suoritettiin mittaukset samaan tapaan kuin kalibroinnit, ainoana erona puuvillalangan lisäys sytytyksen varmistamiseksi, koska kyseessä oli neste eikä kiinteä aine kuten kalibroinnissa. Jokaisesta näytteestä suoritettiin kolme eri koetta, ja niiden tuloksista lasketaan keskiarvo tarkkuuden parantamiseksi.

5.1.3 Tulokset

Mittauksissa päästiin lähelle kirjallisuuden lämpöarvoja (37.4 MJ/kg). Joten tältä osin valmistettu biodiesel on tarpeeksi laadukasta käytettäväksi heti. (Solantausta, McKeough & Sipilä 1997). Tulokset on esitetty taulukossa 4. ja vertailukohtana on taulukossa 5. esitetty yleisten polttoaineiden lämpöarvoja.

Taulukko 4. Mitatut lämpöarvot.

Näyte	**Näytteen massa/**g	**Mitattu lämpöarvo/**MJ/kg	**Lämpöarvojen keskiarvo/**MJ/kg
Rypsidiesel-1	0.6072	39.62	39.6
Rypsidiesel-2	0.6124	39.48	
Rypsidiesel-3	0.6063	39.59	
Paistorasvadiesel-1	0.6022	38.85	38.7
Paistorasvadiesel-2	0.6033	38.70	
Paistorasvadiesel-3	0.6065	38.63	

Taulukko 5. Eräiden polttoaineiden lämpöarvoja. (Kuokkanen, Kolppanen & Kuokkanen 2011).

Polttoaine	**Lämpöarvo**/MJ/kg
Kevyt polttoöljy	42.5–42.9
Raskas polttoöljy	41.0–41.3
Kierrätysmuottiöljy (rypsi)	39.5
Kierrätysteräketjuöljy	39.5
Biodiesel (RME, maatalous)	40.0
Rypsiöljy (maatalouskäyttö)	39.4
Bioetanoli	20.3
Paju (puu, kuori)	19.2–20.6
Rankahake	18.5–20
Ruokohelpi	17.1–17.5
Olki	17.2–18.4
Kutterinlastu	19–19.2
Sahanpuru	19–19.2
Puupelletti	19–21

5.2 Biodieselin vesipitoisuus ja hapetuksen kestävyystestit

Laboratoriossa suoritettiin myös vesipitoisuusmittaukset sekä hapetuksen kestävyys. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 6. Testit suorittanut Katriina Sirviö kertoi näytteiden olevan tyypillisiä kyseessä oleville esteröintilaitteille. Käytännön kokeilu biodieselillä on osoittanut että mitatut arvot eivät vaikuta käyttöominaisuuksiin juuri laisinkaan (Harju 2013). Testilaitteisto täyttää standardin EN 14214 ja tuloksia verrattiin standardin määrittämiin raja-arvoihin.

Taulukko 6. Mitatut vesipitoisuudet ja hapetuksen kestävyys.

Näyte	**Vesipitoisuus (ppm) (**Standardiraja 500)	**Hapetuksen kestävyys (h) (**Standardiraja 6)
Rypsidiesel	1053	0.18
Paistorasvadiesel	1785	0.17

6 VEROTUS

Tässä luvussa on keskitytty polttonesteiden verotukseen teorian ja käytännön osalta. Suomessa biodieselin hinnassa suurin osuus on veroa ja tämä hidastaa tuotannon kasvamista huomattavasti.

6.1 Teoria

Valmisteveroa maksetaan nestemäisistä polttoaineista, sähköstä ja lämmön tuotantoon käytetyistä polttoaineista, kuten kivihiilestä, maakaasusta, polttoturpeesta ja mäntyöljystä. Erinäisten nestemäisten polttoaineiden verotuksen arvot on kerätty verotaulukkoon (Liite 1).

Lisäksi valmisteveron alaisista energiatuotteista, polttoturvetta ja mäntyöljyä lukuun ottamatta, kannetaan erillistä huoltovarmuusmaksua, jota keräämällä turvataan poikkeusolojen varalta väestön toimeentulon, maan talouselämän ja maanpuolustuksen kannalta välttämättömät taloudelliset toiminnot. Huoltovarmuusmaksua on maksettava myös nestemäiseen polttoaineeseen lisätystä apuaineesta

Nestemäisten polttoaineiden valmisteveroa kannetaan moottoribensiinistä, pienmoottoribensiinistä, bioetanolista, moottoribensiinin lisäaineina käytettävistä eettereistä, biobensiinistä, dieselöljystä, parafiinisestä dieselöljystä, biodieselöljystä, kevyestä polttoöljystä, biopolttoöljystä, raskaasta polttoöljystä, lentobensiinistä ja lentopetrolista sekä metanolista.

Edellä mainittujen lisäksi kaikista tuotteista, joita käytetään liikennepolttoaineina, tulee suorittaa vastaavan korvattavan polttoaineen mukainen valmistevero ja huoltovarmuusmaksu. Tällöin esimerkiksi biodieselistä suoritetaan dieselöljyn valmistevero ja bioetanolista moottoribensiinin valmistevero. (Energiavero 2013)

6.2 Käytäntö

Tämä kappale käsittelee yksittäistä biodieselin tuottajaa, ja miten hän hoitaa verotusasiat käytännössä. Veroasioita hoitaa suomen tulli ja lähin toimipiste on Vaasassa. Tullista osataan neuvoa yksityiskohtaisesti kuinka verotuskäytäntö pitää toteuttaa.

Ensimmäinen vaihe on tullilomakkeen nro 166s täyttäminen (Liite 2). Lomakkeeseen täytetään tietoa mm. valmistajasta, tuotteesta, käyttötarkoituksesta ja arvio enimmäisvalmistusmäärästä. Lomake palautetaan tullille ja tulli antaa valmistajalle valmisteverotunnuksen. Tämän vaiheen tarkoituksena on rekisteröidä valmistaja verovelvolliseksi.

Seuraava vaihe on kuukausittaisen veroilmoituksen täyttäminen, Tullilomake nro 178Bs (Liite 3). Ilmoitukseen täytetään mm. valmistajan yhteystiedot, valmisteverotunnus, verokausi ja tuotettu polttoaineen määrä litroina. Myös veron määrä täytyy ilmoittaa sentin tarkkuudella. Valmistajan tulee palauttaa veroilmoitus viimeistään seuraavan kuukauden 18. päivänä. Maksu tulee suorittaa viimeistään 27. päivä (178Bs – Täyttöohje 2014).

7 LAITEVALMISTAJAN HAASTATTELU

Tässä työssä käsiteltävän esteröintilaitteiston valmistaja on Erämaavirta Oy Kristiinankaupungista, jonka omistaja on Ville Erämaavirta. Yritys on perustettu vuonna 2006. Erämaavirta Oy toimittaa laitteistoja, mitkä tunnetaan nimellä ESTERIX. Laitteet ovat kokoluokassa 200–2000 L/vrk. Laitteistoja toimitetaan noin 2 kpl vuodessa, eli yhteensä niitä on toimitettu 10–15 kpl.

Hän käyttää laitteita myös itse ja käyttää biodieseliä ajoneuvokäytössä sekä lämmityskäytössä. Omakotitalonsa lämmittämiseen hän ei ole joutunut hankkimaan lainkaan fossiilista lämmitysöljyä, sillä hän on käyttänyt vain ja ainoastaan biodieseliä. Erämaavirta kehittää laitteita jatkuvasti ja onkin saanut polttoaineen laadun hyvin korkealle tasolle. Hän myös suorittaa jatkuvasti testejä laadun seuraamiseksi. Hän valmistaa biodieselinsä ravintoloiden käyttämistä paistoöljyistä, ja laadukkailla tuotantomenetelmillä hän on saavuttanut +5 °C käyttölämpötilan 100 % biodieselillä. Sekoittamalla 50/50 biodieseliä ja fossiilista dieseliä hän saavuttaa -10 °C käyttölämpötilan. Nämä luvut ovat verrattain hyvä raaka-aineen huomioon ottaen.

Erämaavirta painotti kemikaalien ja raaka-aineen puhtauden tärkeyttä. Esimerkiksi reaktioon joutuessa vesi muodostaa saippuaa, joka laskee polttoaineen laatua huomattavasti. Raaka-aineesta Erämaavirta poistaa ylimääräisen veden alipaineen ja lämmön avulla. Tekniikka perustuu veden kiehumispisteen alenemiseen paineen laskiessa. Tämä mahdollistaa veden poistamisen matalassa lämpötilassa. Öljyn puhdistamiseen hän käyttää massasuodatustekniikkaa, jonka hän on havainnut toimivaksi. Massasuodatus tarkoittaa öljyn suodattamista kahden 200 L litran säiliön lävitse, jotka ovat täytetty hienojakoisella ja kuivalla puulastulla (puuhöyläyksen sivutuote). Lopputuote on hyvin puhdasta ja suodatusmateriaali kestää 15–20 m^3 öljyn suodatuksen. Prosessissa syntyvät sivutuotteet (glyseroli ja massasuodatuksen käytetty materiaali) poltetaan kiinteän polttoaineen joukossa isossa lämpölaitoksessa.

Erämaavirta on käyttänyt runsaasti aikaa myös käytön helppouden ja turvallisuuden parantamiseen. Kemikaalit hän annostelee suoraan 200 L tynnyreistä käyttäen

apuna virtausmittareita, jotka mittaavat annostellun kemikaalin määrän tarvittavalla tarkkuudella. Näin ei tarvitse käsitellä kemikaaleja suoraan ja turvallisuus paranee. Tämä auttaa myös pitämään tuotantotilat puhtaampina ja haitallisia höyryjä pääsee tiloihin huomattavasti vähemmän.

Metanolin ja kaliummetylaatin kulutusta hän kertoi vähentävän tekemällä kaksinkertaisen esteröinnin. Tämän hän suorittaa aloittamalla esimerkiksi 30 L metanolia ja 4 L kaliummetylaattia ja ajamalla prosessin läpi. Sen jälkeen hän laskee pohjalle vajonneen glyserolin pois ja suorittaa toisen esteröinnin 5 L metanolia ja 0.5–1 L kaliummetylaattia. Tämä tekniikka säästää huomattavasti kemikaaleja ja auttaa laskemaan kustannuksia.

Valmiin biodieselin laatua Erämaavirta tarkkailee 3/27-kokeella. Tämä koe on hyvin yksinkertainen ja kertoo kuinka prosessi on onnistunut. Kokeessa käytetään 3 ml öljyä ja 27 ml metanolia. Nesteet sekoitetaan toisiinsa läpinäkyvässä astiassa, ja heti sekoittumisvaiheessa voi havaita epäpuhtaudet öljyssä (esim. glyserolin) sameutena. Hyvänlaatuinen öljy liukenee täysin ja seos on kirkasta, mutta huononlaatuisella öljyllä seos muuttuu sameaksi. Viiden minuutin laskeutumisen jälkeen huononlaatuinen näyte on sakkautunut astian pohjalle, ja sen voi havaita selkeänä erillisenä kerroksena.

Toinen Erämaavirran käyttämä koe on 50/50-saippuakoe. Tämä koe on hyvin yksinkertainen, ja sen tarkoitus on määrittää valmiin biodieselin saippuataso. Saippuaa syntyy kun prosessissa on ylimääräistä vettä (rasva + lipeä + vesi = saippua). Saippua biodieselissä huonontaa sen laatua ja voi tukkia suodattimia. Koe suoritetaan mittaamalla biodieseliä ja vettä samat tilavuudet läpinäkyvään astiaan (esim. 100 ml + 100 ml), mittaamisen jälkeen astiaa ravistetaan voimakkaasti muutaman sekunnin ajan ja sen jälkeen annetaan seoksen laskeutua 5–10 minuuttia. Biodiesel erottuu vedestä erilliseksi kerrokseksi ja alemmassa kerroksessa olevan veden sameus kertoo biodieselin saippuatasoista. Jos vesi on kirkasta, niin saippuataso on pieni. Mutta jos vesi on sameaa, niin se kertoo biodieselissä olevan saippuaa. Tämä koe perustuu saippuan vesiliukoisuuteen, ja sen erottamiseen biodieselistä. Erämaavirta suositteli kokeiden käyttämistä omassa tuotannossamme ja niistä

saaduilla tuloksilla olisi mahdollista parantaa tuottamamme biodieselin laatua. Kokeet ovat yksinkertaisia ja luotettavuus ei vastaa laboratoriokokeita, mutta ne antavat tarvittavaa tietoa helppoon laadun parantamiseen.

8 LAATUTESTIT

Tämä luku käsittelee yksinkertaisia laatutestejä, mitkä voidaan suorittaa tuotannon yhteydessä. Näillä testeillä saadaan tietoa prosessin onnistumisesta, ja miten sitä voidaan parantaa.

8.1 Teoreettinen osuus

Laitevalmistajan ehdotuksesta suoritettiin yksinkertaisia laatukokeita, mitkä kertovat karkeasti biodieselin laadusta. Keskitymme kahteen testiin; 3/27-testiin ja 50/50-testiin. Ensimmäinen testi kertoo reaktion onnistumisesta ja toinen testi osoittaa saippuan määrän dieselissä. Saippua dieselissä kertoo raaka-aineen tai käytettävien kemikaalien vesipitoisuudesta, sillä veden joutuessa prosessiin voi muodostua saippuaa.

3/27-testi suoritetaan mittaamalla 27 ml metanolia läpinäkyvään n. 100 ml näyteastiaan. Metanoliin lisätään 3 ml biodieseliä, ja sen jälkeen astiaa ravistetaan muutaman sekunnin ajan. Näytteen annetaan seisoa 5 min, jonka jälkeen astian pohjalle on muodostunut erillinen kerros näytteen ollessa huononlaatuista. Näytteen ollessa hyvänlaatuista, niin kerrosta ei muodostu ja näyte läpäisee testin. Pieni kerrostuma ei myöskään aiheuta näytteen hylkäämistä, sillä käyttökohteesta riippuen diesel on käyttökelpoista.

50/50-testi kertoo biodieselin saippuatasosta. Testi suoritetaan mittaamalla läpinäkyvään n. 200 ml näyteastiaan 75 ml dieseliä ja 75 ml vettä. Testi voidaan suorittaa millä tahansa tilavuudella, sillä ainoastaan nesteiden sama tilavuus on tärkeää (50/50). Nesteiden mittaamisen jälkeen astiaa ravistetaan muutaman sekunnin ajan. Öljyn tiheys on pienempi kuin veden, jolloin se nousee päällimmäiseksi kerrokseksi ja vesi sen alapuolelle. Veden kirkkaus kertoo saippuatasosta. Saippua on vesiliukoista ja aiheuttaa veden samentumisen, kun taso on tarpeeksi korkea. Näyte on hyväksyttävä, jos vesi pysyy lähes kirkkaana. Jos vesi on läpinäkymätöntä, niin näyte on hylätty.

8.2 Käytännön osuus sekä tulokset

Testejä suoritettiin neljänä eri ajankohtana aina eri biodieselannoksesta. 3/27-testille suorittiin myös vertailukoe raaka-aineöljyllä, jonka avulla voitiin todeta testin toimivuus. Taulukossa 7. on esitetty testitulokset. 3/27-testin tuloksista voidaan päätellä prosessin onnistuneen ja biodieselissä ei ole ylimääräisiä aineita laatua heikentämässä. Samoja työtapoja voidaan siis jatkaa tältä osin

50/50-testeissä havaittiin biodieselissä olevan saippuaa laatuun epäedullisesti vaikuttava määrä. Tulokset esitettiin myös laitevalmistajalle, ja hän ei osannut suoraan sanoa syytä saippualle dieselissä. Mutta hän epäili raaka-aineen sisältävän ylimääräistä vettä, titraustulosten tarkkuutta sekä kaliummetylaatin ylimääräistä annostusta. Laadun parantamiseksi hän neuvoi raaka-aineen veden erottamista, kaksivaiheista esteröintiä sekä esipesua. (Erämaavirta 2014)

Taulukko 7. Laatutestien tulokset.

Näyte/näytteenotto pvm.	**3/27-testitulos**	**50/50-testitulos**
Biodiesel-1/3.2.2014	Läpäisi testin, sakkaa ei muodostunut	Ei läpäissyt testiä, vesi voimakkaasti saippuaista
Biodiesel-2/10.2.2014	Läpäisi testin, sakkaa ei muodostunut	Läpäisi testin, mutta vedessä voidaan huomata
Biodiesel-3/27.2.2014	Läpäisi testin, sakkaa ei muodostunut	Ei läpäissyt testiä, vesi sameaa
Biodiesel-4/5.3.2014	Läpäisi testin, sakkaa ei muodostunut	Läpäisi testin, vesi vain hieman sameaa
Raaka-aineöljy-1/10.2.2014	Ei läpäissyt testiä, muodostui erillinen kerros	-
Raaka-aineöljy-2/27.2.2014	Ei läpäissyt testiä, muodostui erillinen kerros	-

9 KEHITYSKOHTEET

Tämä luku käsittelee nimenomaan tässä työssä käytettyä esteröintilaitteistoa ja siihen liittyviä parannuskohteita. Laitteisto on yksinkertainen rakenteeltaan ja sisältää kompromisseja, joka näkyy suurena työmääränä. Pienillä yksittäisillä parannuksilla voitaisiin parantaa laitteiston käytettävyyttä ja pienentää työmäärää.

9.1 Valuma-allas

Laitteistossa on paljon liitoksia, putkia, pumppuja sekä venttiilejä, jotka voivat vuotaa pieniä määriä öljyä, varsinkin laitteiston ollessa useamman vuoden vanha. Myös käytön aikana syntyy aina pieniä määriä ylivuotoa, joka tietysti valuu laitteiston alla olevalle lattialle. Valuma-altaalla voitaisiin kerätä ylivuoto talteen ja samalla työympäristö pysyisi puhtaampana. Valuma-allas sijoitettaisiin laitteiston alle ja myös esilämmitysastia tulisi sijoittaa altaan päälle. Altaaseen kerääntynyt öljy voitaisiin imeyttää kuiviketurpeeseen tai sahanpuruun ja polttaa kiinteän polttoaineen joukossa.

9.2 Huohotinventtiili

Laitteistossa käytetään hyväksi paineilmaa nesteiden siirtoon. Siirron suorittamisen jälkeen laitteiston ylipaine poistetaan avaamalla venttiili, jolloin paineilma purkautuu työtilaan. Tämä paineilma voi sisältää erilaisia kemikaalihuuruja ja siksi olisikin tärkeää johtaa tämä ilma suoraan ulos työtiloista. Työtilojen riittävällä ilmanvaihdolla voidaan pitää tilat turvallisina, mutta paras ratkaisu olisi johtaa laitteistossa käytetty ilma suoraan ulos rakennuksesta. Huuruja syntyy myös nesteiden lisäyksestä laitteistoon ja saman tilavuuden ilmamäärä poistuu laitteistosta. Nämä huurut olisi helppo johtaa ulos erillisellä venttiilillä ja putkella.

9.3 Kaksoissuodatin

Prosessissa käytettävä Magnidon-jauhetta ei saada suodatettua tarpeeksi tehokkaasti biodieselistä pois. Jauhe laskeutuu varastointisäiliöön tai käytettävän ajoneuvon polttoainesäiliöön, joka voi aiheuttaa ongelmia käytössä. Olisi tärkeää suodattaa jauhe pois dieselistä ennen kuin se otetaan käyttöön. Nykyisin laitteis-

tossa käytössä oleva pestävä suodatin ei pysty erottamaan koko 400 g jauheannosta dieselistä. Suodatustehoa olisi lisättävä asentamalla toinen suodatin tai yksi isompi. Tämän avulla dieselin puhtaus paranisi.

9.4 Kellolaite

Esteröintiprosessiin kuuluu 4 h sekoitusjakso, mikä käynnistetään kemikaalien lisäyksen jälkeen. Tämän vaiheen jälkeen laitteiston käyttäjä vapautuu muihin työtehtäviin. Kyseisen aikajakson päätyttyä käyttäjän tulee palata valmistustiloihin ja sammuttaa laitteiston sekoituspumput. Tämä vaatii yhden ihmisen työpanoksen ja se voitaisiin säästää asentamalla kellolaite laitteistoon. Kellolaite asetettaisiin sammuttamaan sekoituspumput 4 h ajanjakson kuluttua. Tämä säästäisi työpanosta, sähköä ja laitteistoa kulumiselta.

9.5 Titraustaulukko

Valmistusprosessiin kuuluu titraus ja se sisältää laskutoimituksien suorittamisen joko taskulaskimella tai siihen soveltuvalla matkapuhelimella. Laskutoimituksella määritetään käytettävän kaliummetylaatin määrä. Laskutoimituksen muuttuvat arvot ovat titraustulos millilitroina sekä käytetyn öljyn määrä litroina tai esilämmitysastian vajaus senttimetreinä (laskettu taulukkoon 8. valmiiksi). Taulukon ensimmäisellä vaakarivillä (merkitty sinisellä) esitetään esilämmitysastian vajaus täysinäisestä astiasta senttimetreinä. Toisella vaakarivillä on vajautta vastaava tilavuus litroina. Ensimmäisellä pystyrivillä vasemmalta päin lähdettäessä on titraustulos millilitroina (merkitty vihreällä). Taulukon avulla laskutoimituksia ei tarvitse suorittaa, vaan kaliummetylaatin määrä voidaan määrittää suoraan titraustaulukosta. Taulukon arvot on laskettu käytetyn laitteiston arvoille.

Taulukko 8. Titraustaulukko kaliummetylaatin annosteluun.

	Titraustaulukko kaliummetylaatin annosteluun/ml							
Astian vajaus/cm	1	2	3	4	5	6	7	8
Öljyn määrä/L	210	208	205	203	200	198	195	193
Titraustulos/ml 2	5355	5304	5228	5177	5100	5049	4973	4922
4	5670	5616	5535	5481	5400	5346	5265	5211
6	5985	5928	5843	5786	5700	5643	5558	5501
8	6300	6240	6150	6090	6000	5940	5850	5790
10	6615	6552	6458	6395	6300	6237	6143	6080
12	6930	6864	6765	6699	6600	6534	6435	6369
14	7245	7176	7073	7004	6900	6831	6728	6659
16	7560	7488	7380	7308	7200	7128	7020	6948
18	7875	7800	7688	7613	7500	7425	7313	7238
20	8190	8112	7995	7917	7800	7722	7605	7527
22	8505	8424	8303	8222	8100	8019	7898	7817
24	8820	8736	8610	8526	8400	8316	8190	8106
26	9135	9048	8918	8831	8700	8613	8483	8396
28	9450	9360	9225	9135	9000	8910	8775	8685
30	9765	9672	9533	9440	9300	9207	9068	8975
32	10080	9984	9840	9744	9600	9504	9360	9264
34	10395	10296	10148	10049	9900	9801	9653	9554
36	10710	10608	10455	10353	10200	10098	9945	9843
38	11025	10920	10763	10658	10500	10395	10238	10133
40	11340	11232	11070	10962	10800	10692	10530	10422
42	11655	11544	11378	11267	11100	10989	10823	10712
44	11970	11856	11685	11571	11400	11286	11115	11001
46	12285	12168	11993	11876	11700	11583	11408	11291
48	12600	12480	12300	12180	12000	11880	11700	11580
50	12915	12792	12608	12485	12300	12177	11993	11870

10 HYÖDYT JA HAITAT

Tässä luvussa on syvennytty biodieselin tuotannon sekä tuotteiden hyötyihin ja haittoihin. Nämä havainnot koskevat käytettyä laitteistoa ja tuotantomenetelmiä.

10.1 Hyödyt

Biodieselin hyödyt tukeutuvat sen ympäristöystävällisyyteen ja pientuotannon hyviin puoliin. Jotkin seikat voivat olla sekä hyöty että haitta, esimerkiksi suuri työn määrä tarkoittaa työllistävää vaikutusta sekä suuria tuotantokustannuksia.

10.1.1 Raaka-aine uusiutuva, kestävä ja kotimainen

Raaka-aineena kyseisellä laitoksella käytetään samalla tilalla viljeltyä rypsiä. Raaka-aine on siis täysin kotimaista. Ja koska rypsi on kasvi, niin se on raaka-aineena uusiutuva. Suomi on myös lupautunut noudattamaan tavoitteita, joilla uusiutuvia polttoaineita suosittaisiin. Biodiesel on yksi vaihtoehto näihin tavoitteisiin pääsemiseen.

10.1.2 Päästöjen väheneminen

Käytettäessä biodieseliä polttoaineena voidaan vähentää pakokaasupäästöjä ainakin hiilimonoksidin, rikkidioksidin, hiilivetyjen ja hiukkasten osalta (Rypsiöljyesterin tuottaminen dieselmoottorin polttoaineeksi. 1992).

10.1.3 Biodiesel vaaratonta ympäristölle ja ihmisille

Biodiesel on luonnossa suhteellisen nopeasti hajoava aine, sekä se on ihmiselle vain vähäisiä ärsytysoireita aiheuttava. Biodiesel on myös myrkytöntä.

10.1.4 Työllistävä vaikutus

Ensimmäisen sukupolven biodieselin valmistus on suuren työmäärän vaativa polttoaineen valmistutapa. Tuotanto on mittakaavassaan pientä ja paikallista. Tuotanto on lähes aina jonkin muun alan tuotannon kanssa yhteydessä, esimerkiksi maata-

louden. Tämä pitää tuotannon pienenä. Työllistävä vaikutus koskee lähes ainoastaan kotimaata.

10.1.5 Energiaomavaraisuuden vahvistuminen

Suomella ei käytännössä ole laisinkaan omia fossiilisten energiavarantojen esiintymiä, joten kaikki fossiilinen polttoaine tuodaan ulkomailta. Näiden maiden joukkoon mahtuu myös kriisi- sekä kehitysmaita, joissa ympäristöasiat eivät ole samalla tasolla kuin Euroopassa. Biodieselin tuottaminen kotimaisista raaka-aineista vahvistaa Suomen energiaomavaraisuutta

10.1.6 Jätteen määrä vähenee

Biodieseliä voidaan tuottaa myös esimerkiksi ravintoloiden käyttämästä paistoöljystä tai teurasjäterasvasta. Näitä raaka-aineita käytettäessä pienennetään jätteen määrää ja sitä kautta hiilidioksidijalanjälkeä.

10.2 Haitat

Biodieselin haitat koostuvat lähinnä polttoaineen kemiallisista ominaisuuksista ja tuotantomenetelmistä. Joihinkin näistä seikoista voidaan vaikuttaa positiivisesti tuotantomenetelmiä kehittämällä.

10.2.1 Pienempi energiasisältö

Biodieselin lämpöarvo on noin 40 MJ/kg, ja normaalin dieselin on noin 42,5 MJ/kg (Kuokkanen, Kolppanen & Kuokkanen 2011). Tämän lisäksi dieselmoottorit ovat optimoitu käyttämään fossiilista dieseliä ja siten ne eivät pysty hyödyntämään biodieselin energiamäärää. Käytännön kokeilut ovat osoittaneet että biodieseliä kuluu noin 15–25 % enemmän (Harju 2013)

10.2.2 Suuret laadunvaihtelut

Pientuotannon yksi ongelma on suuret laadunvaihtelut verrattuna fossiilisiin polttonesteisiin, mitä jalostetaan suuren kokoluokan laitoksissa. Näissä laitoksissa laatua valvotaan jatkuvasti ja tekniikka on korkeatasoista laadun varmistamiseksi.

10.2.3 Kylmäominaisuudet

Rypsistä valmistettu biodiesel jähmettyy -5 °C lämpötilassa, mutta sekoittamalla sitä talvilaadun dieseliin voidaan madaltaa jähmettymispistettä jopa -15 °C lämpötilaan. Käytetyistä uppopaistorasvoista valmistettu biodiesel jähmettyy noin +5 °C lämpötilassa. Lisäaineilla voidaan myös parantaa dieselin ominaisuuksia jonkin verran.

10.2.4 Rajallinen säilyvyys

Biodieselin säilyvyys on noin 6–12 kk, mutta tätä voidaan parantaa lisäaineilla. Valmistuksessa biodieseliin joutunut vesi laskee dieselin laatua myös nopeasti.

10.2.5 Kannattavuus Suomessa

Suomessa biodieseliä verotetaan ankarasti ja tuotantoa tuetaan hyvin vähän. Molempia seikkoja parantamalla voitaisiin tukea energiaomavaraisuutta ja kotimaista teollisuutta.

11 JOHTOPÄÄTÖKSET

Lähes kaikki Suomessa käytettävä nestemäinen polttoaine tuodaan ulkomailta. Tämä aiheuttaa riippuvuuden muihin maihin ja myös niiden ongelmiin. Kriisit ja hinnanvaihtelut tuntuvat tavallisen kuluttajan kukkarossa yllättävän nopeasti. Suomi on pinta-alaltaan suuri ja harvaanasuttu maa. Parhaimpia omia energiamuotoja ovat uusiutuvat energianlähteet. Niitä hyödynnetään vain murto-osa niiden potentiaalista ja tämä näkyy riippuvuutena öljyyn ja kaasuun.

Oikeilla päätöksillä voitaisiin kääntää Suomi energiaomavaraiseksi edes jonkin energiamuodon osalta. Nestemäisten polttoaineiden kotimainen tuotanto ei ole helpoin haaste, mutta siitä hankittu osaaminen voisi olla Suomen parhaimpia vientituotteita. Muut valtiot olisivat varmasti kiinnostuneita nestemäisen polttoaineen tuottamisesta esimerkiksi turpeesta, biomassasta tai jätteistä.

Ensimmäisen sukupolven biodieselin tuotanto ja erityisesti vaihtoesteröintitekniikalla toteutettu tuotanto on pienessä mittakaavassa hyvä vaihtoehto biodieselin tuotantoon. Laitteisto on hankintahinnaltaan järkevä ja sen käyttäminen on yksinkertaista. Tuotettu polttoaine on yleisesti laadultaan hyvää, mutta laadunvaihtelut voivat olla joskus huomattavia. Laitteiston ja prosessin alkeellisuus tarkoittaa myös suurta työn määrää, mutta tämä määrä pysyy lähes samana vaikka laitteiston koko kaksin– tai nelinkertaistuisi. Suuri työn määrä tarkoittaa suuria kustannuksia. Tämä johtaa laitteiston koon kasvattamiseen, että kustannukset voidaan jakaa suurelle tuotantomäärälle. Tämä ilmiö on tuttu lähes jokaiselta teollisuuden alalta. Siirryttäessä suurempaan mittakaavaan, kyseessä oleva tekniikka jää tehottomaksi ja on etsittävä korvaavia tekniikoita.

Kustannuksia voidaan karsia tuotantoketjun eri osista kokonaiskustannuksien pienentämiseksi. Raaka-aine tulee olla mahdollisimman edullista ja sen hankkiminen tulee onnistua pienellä työpanoksella. Toinen hyvä keino vähentää kustannuksia on hyödyntää prosessissa syntyvät sivutuotteet mahdollisimman järkevästi. Tätä tekniikkaa käytettäessä sivutuotteita syntyy huomattava määrä ja onkin tärkeää hyödyntää ne siten että niistä ei synny ylimääräisiä kustannuksia tai jopa saadaan pientä tuloa.

Laitteistoa voitaisiin kehittää siten että työn määrä vähenisi ja käytettävyys paranisi. Joitakin osioita voitaisiin automatisoida työn helpottamiseksi. Jatkuva laadunvalvonta parantaisi polttoaineen laatua ja vähentäisi tarvittavien kemikaalien kulutusta. Työturvallisuutta ja ergonomiaa voitaisiin myös helposti parantaa pienillä uudistuksilla.

Suomessa biodieselin pientuotantoa ei tueta juuri lainkaan ja valmistettavaa polttoainetta verotetaan ankarasti. Suomi on sitoutunut lisäämään uusiutuvien polttoaineiden käyttöä ja olisikin järkevää tukea kotimaista tuotantoa. Suuret öljy-yhtiöt tuovat Suomeen esimerkiksi palmuöljyä, jonka avulla polttoaineiden uusiutuvan osuuden määrää nostetaan. Pientuotantoa tukemalla ja verotusta lieventämällä voitaisiin lisätä kotimaisen dieselin tuotantoa.

LÄHTEET

178Bs – Täyttöohje. 2014. Tulli. Viitattu 5.1.2014.Verkkojulkaisu. http://www.tulli.fi/fi/yrityksille/sahkoinenasiointi/lomakkeet/valmisteverotuksen_lomakkeet/veroilmoituslomakkeet/178Bs_12_Tayttoohje.pdf

Energiavero. Nestemäisten polttoaineiden valmistevero. 2013. Tulli. Viitattu 26.11.2013. Verkkojulkaisu. http://www.tulli.fi/fi/yrityksille/verotus/valmisteverotettavat/energia/

Erämaavirta, V. 2014. Toimitusjohtaja. Erämaavirta Oy. Keskustelu laitevalmistajan yrityksestä, prosessista ja laaduntarkkailumenetelmistä. Haastattelu 17.1.2014. Kristiinankaupunki.

Glyserolin kansainvälinen kemikaalikortti. 2013. Työterveyslaitos. Viitattu 22.10.2013. http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0624.htm

Harju, J. 2013, Toimitusjohtaja. Harjun turve Oy. Keskustelu prosessista, kustannuksista, ominaisuuksista ja kemikaalien nimistä. Haastattelu 17.2.2013. Teuva.

Kervinen, J. 2005. Neste Oil rahtaa eläinrasvoja Porvooseen. Viitattu 17.10.2013. Tekniikka&Talous. Verkkojulkaisu. Talentum. Helsinki. http://www.tekniikkatalous.fi/energia/neste+oil+rahtaa+elainrasvoja+porvooseen/a38056

Kuokkanen, M., Kolppanen, R., Kuokkanen, T., Nesteiden ja kiinteiden aineiden lämpöarvojen määritys. 2011. Viitattu 16.12.2013. EkoPelletti-hanke. Julkaisu. Oulun Ammattikorkeakoulu. http://www.oamk.fi/hankkeet/ekopelletti/docs/ekopelletti_info_220611.pdf.

Malkki, L. 2006. Rypsiöljyn metyyliesterin paikallinen valmistus ja käyttö. Pro gradu tutkielma, Jyväskylän yliopisto. https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/8963/URN_NBN_fi_jyu-2006612.pdf?sequence=1

Maol Taulukot 1.-6. uudistettu painos. 2005. Otava. Keuruu.

Ruokatieto Yhdistys ry 2013. Rypsi ja muut öljykasvit. Viitattu 13.10.2013. http://www.ruokatieto.fi/ruokakasvatus/ruokaketju-ruuan-matka-pellolta-poytaan/maatila/peltokasvit/rypsi-ja-muut-oljykasvit#Rypsi

Rypsienergialla omavaraisuuteen. 2007. Manelius Management Oy Ab. Viitattu 5.12.2013. Esitelmä. http://www.rypsienergia.fi/omavaraisuuteen.php

Rypsiöljyesterin tuottaminen dieselmoottorin polttoaineeksi. Biodiesel-projektin tutkimusraportti 1992. Maa- ja metsätalousministeriö. Helsinki.

Solantausta, Y., McKeough, P., Sipilä, K., 1997. Biopolttonesteet. Kauppa- ja teollisuusminiteriö. Edita. Helsinki.

Tike. 2005. Maatilatilastollinen vuosikirja 2005. Maa- ja metsätalousministeriön tietopalvelukeskus Tike. Helsinki. Viitattu 2.12.2013. http://www.maataloustilastot.fi/tilasto/4/tilastojulkaisulistaus

Tähtinen, A. 2007. Biodieselin valmistus kasviöljyistä vaihtoesteröintimenetelmällä. Viitattu 2.12.2013. Kandidaatintutkielma. Helsingin yliopisto. www.helsinki.fi/kemia/opettaja/ont/tahtinen-a-2007.pdf

Westman, M. 2010. Kylmäpuristettu rypsi kotieläinten rehuna. Viitattu 2.12.2013. Opinnäytetyö. Laurea ammattikorkeakoulu. Hyvinkää. http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/16958/kylmapuristetturypsikotielaintenrehuna.pdf?sequence=1

Vihma, A., Aro-Heinilä, E., Sinkkonen, M., 2006 Rypsibiodieselin (RME) maatilatuotannon kannattavuus. Helsinki, MTT Taloustutkimus.

Liite 1

Nestemäisten polttoaineiden verotaulukko 1.1.2013 alkaen

Tuote	Tuote-ryhmä	Energiasisältö-vero	Hiilidioksidi-vero	Huolto-varmuus-maksu	Yhteensä
Moottoribensiini snt/l	10	50,36	14,00	0,68	65,04
Pienmoottoribensiini snt/l	11	30,36	14,00	0,68	45,04
Bioetanoli snt/l	20	33,05	9,19	0,68	42,92
Bioetanoli R snt/l	21	33,05	4,59	0,68	38,32
Bioetanoli T snt/l	22	33,05	0,00	0,68	33,73
MTBE snt/l	23	40,91	11,37	0,68	52,96
MTBE R snt/l	24	40,91	10,12	0,68	51,71
MTBE T snt/l	25	40,91	8,87	0,68	50,46
TAME snt/l	26	44,06	12,25	0,68	56,99
TAME R snt/l	27	44,06	11,14	0,68	55,88
TAME T snt/l	28	44,06	10,04	0,68	54,78
ETBE snt/l	29	42,49	11,81	0,68	54,98
ETBE R snt/l	30	42,49	9,62	0,68	52,79
ETBE T snt/l	31	42,49	7,44	0,68	50,61
TAEE snt/l	32	45,64	12,68	0,68	59,00
TAEE R snt/l	33	45,64	10,85	0,68	57,17
TAEE T snt/l	34	45,64	9,01	0,68	55,33
Biobensiini snt/l	38	50,36	14,00	0,68	65,04
Biobensiini R snt/l	39	50,36	7,00	0,68	58,04
Biobensiini T snt/l	40	50,36	0,00	0,68	51,04
Dieselöljy snt/l	50	30,70	15,90	0,35	46,95
Dieselöljy para snt/l	51	24,00	15,01	0,35	39,36
Biodieselöljy snt/l	52	28,14	14,57	0,35	43,06
Biodieselöljy R snt/l	53	28,14	7,29	0,35	35,78
Biodieselöljy T snt/l	54	28,14	0,00	0,35	28,49
Biodieselöljy P snt/l	55	24,00	15,01	0,35	39,36
Biodieselöljy P R snt/l	56	24,00	7,51	0,35	31,86
Biodieselöljy P T snt/l	57	24,00	0,00	0,35	24,35
Kevyt polttoöljy snt/l	60	9,30	9,34	0,35	18,99
Kevyt polttoöljy rikitön snt/l	61	6,65	9,34	0,35	16,34
Biopolttoöljy snt/l	62	6,65	9,34	0,35	16,34
Biopolttoöljy R snt/l	63	6,65	4,67	0,35	11,67
Biopolttoöljy T snt/l	64	6,65	0,00	0,35	7,00
Raskas polttoöljy snt/kg	71	7,59	11,34	0,28	19,21
Lentopetroli snt/l	81	54,76	15,28	0,35	70,39
Lentobensiini snt/l	91	49,88	13,56	0,68	64,12
Metanoli snt/l	100	25,18	7,00	0,68	32,86
Metanoli R snt/l	101	25,18	3,50	0,68	29,36
Metanoli T snt/l	102	25,18	0,00	0,68	25,86

TULLI
TULL·CUSTOMS

BIOPOLTTOÖLJYN PIENVALMISTAJAN ILMOITUS verovelvolliseksi rekisteröitymistä varten

Verovelvollisen nimi	
Verotuspäätöksen ja lisätietopyyntöjen postitusosoite (Tässä ilmoitetun osoitteen erotessa kaupparekisteriin merkitystä, tallennetaan valmisteverotuksen asiakasrekisteriin sekä tässä ilmoitettu että kaupparekisteriin merkitty osoite.)	Y-tunnus / henkilötunnus Asiakkaan viite
Valmistuspaikan / kohteen osoite (Tallennetaan valmisteverotuksen asiakasrekisteriin. Ei tarvitse täyttää, jos osoite on sama kuin verotuspäätöksen ja lisätietopyyntöjen postitusosoite.)	

Rekisteröitymisilmoitus toimitetaan osoitteeseen

Tulli / valmisteverotus, PL 512, 00101 HELSINKI

Valmisteverotuksen toimipisteiden käyntiosoitteet löytyvät Tullin internet-sivuilta www.tulli.fi

Tämän lomakkeen täyttää vain biopolttoöljyn pienvalmistaja.

Valmisteverotuksessa biopolttoöljyllä tarkoitetaan ainoastaan lämmityksessä, kiinteästi asennetuissa dieselmoottoreissa sekä työkoneiden polttoaineena käytettävää biopolttoainetta.

Liikennepolttoaineena käytettäväksi tarkoitetun biopolttoaineen (biodieselin) valmistajan tulee hakeutua valtuutetuksi varastonpitäjäksi. Lupaa verottoman varaston pitämiseksi haetaan erillisellä hakemuksella (Tullilomake nro 480s).

Valmistettava tuote ja missä valmistettu
Tuotteen käyttötarkoitus
Arvio biopolttoöljyn enimmäisvalmistusmäärästä _____ litraa / vuosi
Siirretäänkö biopolttoöljyä Suomen ja toisen maan välillä ☐ kyllä ☐ ei

Päiväys ja allekirjoitus	
Yhteyshenkilö	Puhelin, sähköposti

LUONNOS

TULLI
TULL·CUSTOMS

NPA

VEROILMOITUS
Nestemäisten polttoaineiden valmistevero
ja huoltovarmuusmaksu

Verovelvollisen nimi		
Osoite	☐ Rekisteröidyn vastaanottajan tai veroedustajan veroilmoitus ☐ Väliaikaisesti rekisteröidyn vastaanottajan veroilmoitus ☐ Rekisteröimättömän verovelvollisen veroilmoitus	
	Asiakkaan viite	Vakuuden viitenumero
Laskutusosoite (jos eri kuin yllä)	Verokausi	Tuotteiden vastaanottopäivä
	Valmisteverotustunnus	Y-tunnus / henkilötunnus
	Verovelvollisen kansalaisuus, jos muu kuin Suomen	
ALV-rekisterissä ☐ Kyllä ☐ Ei		

KOODIEN SELITYKSET
VEROLLISET VASTAANOTOT JA TUONNIT

Tuote	Tuoteryhmä	Tuoteryhmäkoodi			Täytä lokeroon
		Energiasisältövero	Hiilidioksidivero	Huoltovarmuus-maksu	
Moottoribensiini	10	X100	X101	X102	Vastaanotetut ja tuodut litrat
Pienmoottoribensiini	11	X103	X104	X105	- " -
Bioetanoli	20	X120	X121	X122	- " -
Bioetanoli R	21	X123	X124	X125	- " -
Bioetanoli T	22	X126	X127	X128	- " -
MTBE	23	X140	X141	X142	- " -
MTBE R	24	X143	X144	X145	- " -
MTBE T	25	X146	X147	X148	- " -
TAME	26	X160	X161	X162	- " -
TAME R	27	X163	X164	X165	- " -
TAME T	28	X166	X167	X168	- " -
ETBE	29	X180	X181	X182	- " -
ETBE R	30	X183	X184	X185	- " -
ETBE T	31	X186	X187	X188	- " -
TAEE	32	X200	X201	X202	- " -
TAEE R	33	X203	X204	X205	- " -
TAEE T	34	X206	X207	X208	- " -
Biobensiini P	38	X220	X221	X222	- " -
Biobensiini P R	39	X223	X224	X225	- " -
Biobensiini P T	40	X226	X227	X228	- " -
Dieselöljy	50	X240	X241	X242	- " -
Dieselöljy, para	51	X243	X244	X245	- " -
Biodieselöljy	52	X246	X247	X248	- " -
Biodieselöljy R	53	X249	X250	X251	- " -
Biodieselöljy T	54	X252	X253	X254	- " -
Biodieselöljy P	55	X255	X256	X257	- " -
Biodieselöljy P R	56	X258	X259	X260	- " -
Biodieselöljy P T	57	X261	X262	X263	- " -

Tuote	Tuoteryhmä	Tuoteryhmäkoodi			Täytä lokeroon
		Energiasisältövero	Hiilidioksidivero	Huoltovarmuus-maksu	
Kevyt polttoöljy	60	X270	X271	X272	- '' -
- Yhdistetty tuotanto	60	X273	X274	X275	- '' -
- rikitön	61	X276	X277	X278	- '' -
- rikitön, Yhdistetty tuotanto	61	X279	X280	X281	- '' -
Biopolttoöljy	62	X290	X291	X292	- '' -
Biopolttoöljy, Yhdistetty tuotanto	62	X293	X294	X295	- '' -
Biopolttoöljy R	63	X296	X297	X298	- '' -
Biopolttoöljy R, Yhdistetty tuotanto	63	X299	X300	X301	- '' -
Biopolttoöljy T	64	X302	X303	X304	- '' -
Raskas polttoöljy	71	X310	X311	X312	Vastaanotetut ja tuodut kilot
Raskas polttoöljy, Yhdistetty tuotanto	71	X313	X314	X315	- '' -
Lentopetroli	81	X320	X321	X322	Vastaanotetut ja tuodut litrat
Lentobensiini	91	X323	X324	X325	- '' -
Metanoli	100	X330	X331	X332	- '' -
Metanoli R	101	X333	X334	X335	- '' -
Metanoli T	102	X336	X337	X338	- '' -
DIREKTIIVIN MINIMIVEROTASOJEN VARMENNUS					
Moottoribensiinin minimivero		X230		X231	Vastaanotetut ja tuodut litrat
Dieselöljyn minimivero		X232		X233	- '' -

VEROTTOMAT VASTAANOTOT JA TUONNIT

Valmisteverotuslaki §	Koodi	Selite
19 §	190	Muonitus - Kansainvälisen liikenteen vesi- tai ilma-aluksella myytäviksi / kulutettaviksi tarkoitetut tuotteet
Laki nestemäisten polttoaineiden valmisteverosta §		
		Valmisteverottomia ja huoltovarmuusmaksuttomia ovat polttoaineet, jotka
9 § 1 kohta	91	… myydään, luovutetaan tai maahantuodaan valtion varmuusvarastoon
9 § 8 kohta	98	Nestekaasu

TUOTE	**Tuote-ryhmä**	**Verolliset vastaanotot ja tuonnit** *Litrat tai kilot*	**Verottomat vastaanotot ja tuonnit** *Litrat tai kilot*		**Polttoainevero ja huoltovarmuusmaksu** *euroa*
Moottoribensiini	**10**	X100, X101, X102	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Pienmoottoribensiini	**11**	X103, X104, X105	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Bioetanoli	**20**	X120, X121, X122	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Bioetanoli R	**21**	X123, X124, X125	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Bioetanoli T	**22**	X126, X127, X128	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
MTBE	**23**	X140, X141, X142	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
MTBE R	**24**	X143, X144, X145	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
MTBE T	**25**	X146, X147, X148	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
TAME	**26**	X160, X161, X162	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
TAME R	**27**	X163, X164, X165	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
TAME T	**28**	X166, X167, X168	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
ETBE	**29**	X180, X181, X182	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu

TUOTE	**Tuote-ryhmä**	**Verolliset vastaanotot ja tuonnit** *Litrat tai kilot*	**Verottomat vastaanotot ja tuonnit** *Litrat tai kilot*		**Polttoainevero ja huoltovarmuusmaksu** *euroa*
ETBE R	**30**	X183, X184, X185	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
ETBE T	**31**	X186, X187, X188	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
TAEE	**32**	X200, X201, X202	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
TAEE R	**33**	X203, X204, X205	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
TAEE T	**34**	X206, X207, X208	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
Biobensiini P	**38**	X220, X221, X222	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
Biobensiini P R	**39**	X223, X224, X225	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
Biobensiini P T	**40**	X226, X227, X228	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
Dieselöljy	**50**	X240, X241, X242	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
Dieselöljy, para	**51**	X243, X244, X245	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
Biodieselöljy	**52**	X246, X247, X248	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
Biodieselöljy R	**53**	X249, X250, X251	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu
Biodieselöljy T	**54**	X252, X253, X254	190	91	Energiasisältövero
					Hiilidioksidivero
					Huoltovarmuus-maksu

TUOTE	**Tuote-ryhmä**	**Verolliset vastaanotot ja tuonnit** *Litrat tai kilot*	**Verottomat vastaanotot ja tuonnit** *Litrat tai kilot*		**Polttoainevero ja huoltovarmuusmaksu** *euroa*
Biodieselöljy P	**55**	X255, X256, X257	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Biodieselöljy P R	**56**	X258, X259, X260	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Biodieselöljy P T	**57**	X261, X262, X263	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Kevyt polttoöljy	**60**	X270, X271, X272	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
- Yhdistetty tuotanto	**60**	X273, X274, X275	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
- rikitön	**61**	X276, X277, X278	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
- rikitön, Yhdistetty tuotanto	**61**	X279, X280, X281	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Biopolttoöljy	**62**	X290, X291, X292	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Biopolttoöljy, - Yhdistetty tuotanto	**62**	X293, X294, X295	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Biopolttoöljy R	**63**	X296, X297, X298	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Biopolttoöljy R, - Yhdistetty tuotanto	**63**	X299, X300, X301	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Biopolttoöljy T	**64**	X302, X303, X304	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu

TUOTE	**Tuote-ryhmä**	**Verolliset vastaanotot ja tuonnit** *Litrat tai kilot*	**Verottomat vastaanotot ja tuonnit** *Litrat tai kilot*		**Polttoainevero ja huoltovarmuusmaksu** *euroa*
Raskas polttoöljy	**71**	X310, X311, X312	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Raskas polttoöljy, Yhdistetty tuotanto	**71**	X313, X314, X315	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Lentopetroli	**81**	X320, X321, X322	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Lentobensiini	**91**	X323, X324, X325	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Metanoli	**100**	X330, X331, X332	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Metanoli R	**101**	X333, X334, X335	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Metanoli T	**102**	X336, X337, X338	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Moottoribensiinin minimivero		X230, X231	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
Dieselöljyn minimivero		X232, X233	190	91	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuus-maksu
27.11 Nestekaasu			98 (kg)		

Päiväys ja allekirjoitus	Veroilmoituksen täyttäjän / vastuuhenkilö nimi, puhelin ja sähköpostiosoite	**Verojen määrät yhteensä**	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuusmaksu
Tullin merkinnöille		**Vähennykset ./. Erittely seuraavalla sivulla**	Energiasisältövero Hiilidioksidivero Huoltovarmuusmaksu
		Maksettava määrä	

Rekisteröity vastaanottaja voi vähentää verokaudelta suoritettavasta valmisteverosta veron, joka on suoritettu tai suoritettava kulutukseen luovutetuista tuotteista, jotka ovat täydellisesti tuhoutuneet tai lopullisesti menetetyt ennalta arvaamattoman tapahtuman tai ylivoimaisen esteen vuoksi. Vähennystä ei voi tehdä, jos tuhoutuminen on johtunut tuotteiden luonteesta. Täydellinen tuhoutuminen tai lopullinen menettäminen tulee voida näyttää toteen. Tuotteet, joista tehdään vähennys, on hävitettävä tulliviranomaisen valvonnassa tai sen hyväksymällä tavalla.

Jos vähennystä ei voida tehdä täysimääräisenä verokaudelta suoritettavaa veroa laskettaessa, voi vähentämättä jääneen määrän vähentää kuluvan vuoden seuraavilta tai seuraavan kalenterivuoden verokausilta tehtävissä ilmoituksissa. (Valmisteverotuslaki 16 §)

Valmisteverotuslain 16 §:n mukaiset vähennykset (täydellisesti tuhoutuneet tai lopullisesti menetetyt tuotteet).

Täytä tuoteryhmä-sarakkeeseen lomakkeen etusivulta ilmenevä kyseisen tuotteen tuoteryhmä.

Peruste	**Tuote**	**Tuote-ryhmä**	**Määrä** *litraa tai kiloa*	**Energiasisältövero** *euroa*	**Hiilidioksidivero** *euroa*	**Huoltovarmuusmaksu** *euroa*
Täydellisesti tuhoutuneet tai lopullisesti menetetyt tuotteet						
	YHTEENSÄ			2PP16H2	2PL16H2	2UP16H2
EDELLISELTÄ VEROKAUSILTA VÄHENTÄMÄTTÄ JÄÄNEET VÄHENNYKSET				**Energiasisältövero** *euroa*	**Hiilidioksidivero** *euroa*	**Huoltovarmuusmaksu** *euroa*
				2PP16K3	2PL16K3	2UP16K3