

Antti Salmijärvi

BIODIESELIN VALMISTUSPROSESSIN OPTIMOINTI JA TUOTTEEN KARAKTERISOINTI FTIR-ANALYYSILLÄ

BIODIESELIN VALMISTUSPROSESSIN OPTIMOINTI JA TUOTTEEN KARAKTERISOINTI FTIR-ANALYYSILLÄ

Antti Salmijärvi
Opinnäytetyö
Kevät 2015
Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu
Kone- ja tuotantotekniikka, energiatekniikka

Tekijä: Antti Salmijärvi

Opinnäytetyön nimi: Biodieselin valmistusprosessin optimointi ja tuotteen karakterisointi FTIR-analyysillä

Työn ohjaajat: Jukka Ylikunnari (OAMK), Tapio Patrikainen (OSAO)

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: kevät 2015 Sivumäärä: 54 + 4 liitettä

Opinnäytetyö tehtiin Oulun seudun ammattiopiston Kaukovainion yksikölle. Työn tavoitteina oli optimoida oikeat ajoparametrit ja panossuhteet osastolle hankittuun biodieselprosessoriin ja analysoida saatuja lopputuotteita infrapunaspektrometriaa hyödyntäen. Optimoinnilla ja tuotteen analysoinnilla pyritään parantamaan prosessia, jotta lopputuote täyttäisi sille asetetut laadukkaalta biopolttoaineelta vaaditut kriteerit.

Työstä toteutettiin sekä laboratoriokoeajoja että prosessikoeajoja kevään 2015 aikana. Laboratoriokokeilla kohdennettiin kriittisimmät prosessiin vaikuttavat ajoparametrit ja niitä sovellettiin edelleen prosessorikoeajoissa.

Kriittisimmäksi tekijäksi muodostui panossuhteiden määrittäminen. Aikaisemmin laitteistolla ajettaessa katalyyttipanostus määritettiin titraamalla. Lopputuotteissa oli huomattavia eroja ja hyvälaatuisia biodieseliä saatiin verrattain vähän. Katalyyttipanostuksen määrää tutkittiin pientuottajien keskuudessa yleisellä metanolitestillä, jolla selvitettiin reagoimattoman triglyseridin osuus valmiissa biodieselissä.

FTIR-analysoinnissa luotiin näytesarja eri esteripitoisuuksisia biodieseleitä. Analysoinnissa seurattiin kullekin näytteelle ominaisessa IR-spektrissä tapahtuvaa karakteristista muutosta. Eri näytteiden spektreissä olevien eroavaisuuksien perusteella luotiin kalibrointikuvaajat, joilla pystytään määrittämään tulevaisuudessa saatavien lopputuotteiden esteripitoisuutta metanolitestin ohella.

Työn tuloksena saatiin optimoituja oikeat ajoparametrit prosessorille uppoaistorasvoja sekä rypsiöljyä käytettäessä. Rypsiöljyä käytettäessä tulisi kuitenkin huomioida esikäsittelytoimenpiteet, jotta vältettäisiin vesipitoisuudesta aiheutuvat sivureaktiot. Lopputuotteen laadun tutkimisesta luotiin työohje FTIR-analysointiin. Työohjeeseen sisällytettiin ohjeet sekä laitteiston oikeaoppisesta käytöstä että biodieselin analysoinnista.

Asiasanat: biodiesel, vaihtoesteröinti, katalyytti, optimointi, infrapunaspektrometria

ALKULAUSE

Tämä opinnäytetyö tehtiin Oulun seudun ammattiopiston Kaukovainion tekniikan yksikölle. Työn tilaajan yhdyshenkilönä toimi FT/lehtori Tapio Patrikainen ja työn ohjaavana opettajana Oulun ammattikorkeakoulun lehtori Jukka Ylikunnari.

Tahdon kiittää Tapio Patrikaista mahdollisuudesta tehdä opinnäytetyö ammattiopistolle ja tuesta työn aikana sekä lehtori Jukka Ylikunnaria neuvoista ja ohjauksesta työn edetessä.

Oulussa 7.5.2015

Antti Salmijärvi

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
ALKULAUSE	4
SISÄLLYS	5
SANASTO	7
1 JOHDANTO	8
2 BIODIESEL	9
2.1 Standardi SFS-EN 14214	10
2.2 Raaka-aineet	12
2.2.1 Rypsiöljy	12
2.2.2 Kierrätysöljyt	13
2.3 Valmistusmenetelmä	14
2.3.1 Vaihtoesteröinti	14
2.3.2 Alkoholi	16
2.3.3 Katalyytti	16
3 VALMISTUSPROSESSI	20
3.1 Prosessivaiheet	20
3.1.1 Premixin valmistus ja esteröityminen	21
3.1.2 Pesut	21
3.1.3 Pesuveden pH:n tarkkailu	22
3.2 Prosessin ajoparametrit	22
4 INFRAPUNASPEKTROMETRIA	24
4.1 FTIR	24
4.1.1 Toimintaperiaate	25
4.1.2 ATR	27
4.2 IR-spektri	28
4.2.1 Esitysmuoto	28
4.2.2 Ajo	29
4.2.3 Muokkaus	29
5 BIODIESELKOEAJOT	30
5.1 Laboratoriokoeajot	30
5.1.1 Koeajo 1: kuplituspesu	31

5.1.2 Koeajo 2: vesipesujen määrän nostaminen	33
5.1.3 Koeajo 3: katalyytin määrä	35
5.2 Prosessorikoeajot	35
5.2.1 Koeajo 4	36
5.2.2 Koeajo 5	39
6 FTIR-ANALYYSI	42
6.1 Käytettävä laitteisto	42
6.2 Tavoite	42
6.3 Tutkittavien spektripoikkeamien määrittäminen	43
6.4 Kalibrointikuvaajat	44
7 YHTEENVETO	48
LÄHTEET	51
LIITTEET	
Liite 1 Lähtötietomuistio	
Liite 2 Valmistajan taulukko	
Liite 3 FTIR-spektrit	
Liite 4 FTIR työohje	

SANASTO

FAME = Fatty Acid Methyl Ester, rasvahappojen metyyliesterit

FTIR = Fourier Transform Infrared Spectrometer, fouriermuunnosinfrapunaspektrometria

RME = rypsimetyyliesteri, tuorerypsiöljystä valmistettua biodieseliä

UATR = Universal Attenuated Total Reflection, vaimennettu kokonaisheijastus

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin Oulun seudun ammattiopiston Kaukovainion tekniikan yksikölle. Tekniikan yksikössä on oppimisympäristöksi hankittu Preseco Oy:n valmistama biodieselproessori, jolla voidaan valmistaa panostoimisesti biodieseliä rypsiöljystä ja paistorasvoista.

Ammattiopisto saa rypsiöljyä Muhoksen ammattiopistolta ja kierrätysöljyä Oulun seudun yksiköiden ravintoloista. Siikajokelainen yritys Viljasin Oy puristaa rypsin öljyksi, ja Kaukovainion yksikössä prosessitekniikan opiskelijat jalostavat rypsiöljyn ja kierrätysöljyn polttoaineeksi kelpaavaksi biodieseliksi yksikköprosesseihin liittyvällä kurssilla. Lopputuotteena saatu biodiesel lähetetään takaisin Muhoksen yksikköön, jossa biodiesel edelleen hyödynnetään maatalouskoneiden polttoaineena.

Laitteistolla on valmistettu biodieseliä jo muutaman vuoden ajan. Valmistuksessa on käytetty Preseco Oy:n laatimaa työohjetta, jossa ajoparametrit prosessin eri vaiheisiin on selvästi esitetty. Saatujen lopputuotteiden laadussa on kuitenkin ollut huomattavia eroja, ja hyvälaatuista yli 96,5 prosentin biodieseliä on saatu verrattain vähän.

Opinnäytetyön tavoitteena on parantaa prosessissa käytettäviä ajoparametreja ja panossuhteita niin, että lopputuotteen laadulliset kriteerit täytyisivät. Aikaisemmin etenkin rypsiöljyä käytettäessä ongelmana ovat olleet raakaöljyn sisältämä ylimääräinen vesi ja sen vaikutus reaktion panossuhteiden määrittelyyn. Tavoitteena on myös analysoida biodieseliä yksikköön hankitulla uudella FTIR-laitteistolla ja luoda opetuskäyttöön työohje FTIR-laitteiston käytöstä. (Liite 1.)

2 BIODIESEL

Biodiesel on yleisnimitys uusiutuvista luonnon raaka-aineista valmistetuista dieselpolttoaineista. Tällä hetkellä biodiesel on Euroopan tärkein käytettävissä oleva biopolttoaine. Perinteistä esteröityä biodieseliä voidaan tehokkaasti käyttää sellaisenaan nykyisimmissä dieselmootoreissa tai mahdollisena dieselkomponenttina eli sekoitussuhteessa fossiilisen dieselin kanssa. (1, s. 63.)

Esteröity biodiesel valmistetaan kemiallisella prosessilla, jossa luonnonperäiset öljyt tai rasvat muutetaan alkoholin avulla rasvahappojen monoalkyyliestereiksi. Metanolia alkoholina käytettäessä puhutaan rasvahappojen metyyliestereistä eli FAMEsta (Fatty Acid Methyl Ester). (2.) Fyysisiltä ominaisuuksiltaan rasvahappojen metyyliesterit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$) ovat lähempänä fossiilisten dieselpolttoaineiden ominaisuuksia kuin puhtaita kasviöljyjä, mutta ominaisuuksissa on vähäisiä eroja käytetyn lähtöaineen mukaisesti (3).

Taulukossa 1 on esitetty toisen sukupolven biopolttoaineiden ominaisuuksien vertailua perinteiseen dieseliin. FAMEn lisäksi vertailussa on kaupallisesti edistyneimmät synteettiset biopolttoaineet NExBTL sekä GTL diesel. NExBTL on Neste Oilin tavaramerkki kasvi- ja eläinperäisistä öljyistä vetykäsittelyprosessilla tuotetusta biopolttoaineesta. Kemiallisilta ominaisuuksiltaan NExBTL muistuttaa enemmän petrodieseliä, ja perinteiseen biodieseliin nähden se parantaa komponenttikäytössä seoksen laatua huomattavasti paremmin kuin FAME-pohjainen diesel, joka suurina määrinä heikentää seosta. GTL diesel on maakaasusta Fischer-Tropsch-synteetillä tuotettu nestemäinen biopolttoaine. Synteettisten polttoaineiden etuna on rikittömyys ja aromaattomuus, ja niillä voidaan parantaa paikallista ilmanlaatua merkittävästi vähentämällä pakokaasupäästöjä. (4.)

TAULUKKO 1. Dieselpolttoaineiden ominaisuuksien vertailu (1, s. 63, muokattu)

	EN590/2005 Diesel (kesälaatu)	FAME	NExBTL	GTL Diesel
Tiheys; +15°C (kg/m ³)	≈ 835	≈ 885	775 ... 785	770 ... 785
Viskositeetti; +40°C (mm ² /s)	≈ 3.5	≈ 4.5	2.9 ... 3.5	3.2 ... 4.5
Setaaniluku	≈ 53	≈ 51	84 ... 99	73 ... 81
10 % tislauk (°C)	≈ 200	≈ 340	260 ... 270	≈ 260
90 % tislauk (°C)	≈ 350	≈ 355	295 ... 270	325 ... 330
Samepiste (°C)	≈ -5	0 ... -5	-5 ... -30	+5 ... -25
Lämpöarvo (alempi) (MJ/kg)	≈ 43	≈ 38	≈ 44	≈ 43
Lämpöarvo (ylempi) (MJ/kg)	≈ 36	≈ 34	≈ 34	≈ 34
Polyaromaattipit. (p-%)	≈ 4	0	0	0
Happipitoisuus (p-%)	0	≈ 11	0	0
Rikkipitoisuus (mg/kg)	< 10	< 10	< 10	< 10

Biodieselille ominaista fossiiliseen dieseliin nähden on korkeampi tiheys ja viskositeetti, huonommat kylmäominaisuudet ja varastoitavuus sekä kapea, korkeaan lämpötilaan sijoittuva tislaualue (1, s. 63). Biodiesel sisältää myös 10 % happea, minkä seurauksena päästään suotuisampiin päästötasoihin, mutta samalla kasvatetaan NO_x-päästöjä. Toisaalta tästä seuraa myös se, että biodieselin energiasisältö on noin 10 - 20 prosenttia pienempi kuin fossiilisella biodieselillä. (5, s. 50.)

2.1 Standardi SFS-EN 14214

FAME-tyyppisille biodieseleille on olemassa Euroopan standardointikomitean CENin vuonna 2003 hyväksymä standardi EN 14214, jossa kuvataan vaatimukset ja testimenetelmät biodieselille. Standardi EN 14214 kattaa ainoastaan biodieselit, joiden valmistukseen on käytetty alkoholina metanolia (6). Standardi säätelee biodieselin laatua sekä 100-prosenttisessä biodieselissä että komponenttikäytössä. (1, s. 63.)

Taulukossa 2 on esitetty standardin mukaiset laadukkaalta biodieseliltä vaaditut ominaisuudet raja-arvoineen sekä standardit testausmenetelmille. Standardiin on valittu parametreja, jotka ovat yhteneviä dieselpolttoaineen standardin EN 590:n kanssa. Yhteensopimattomuudet standardin vaatimuksiin voidaan jäljittää

kaikista parametreista joko valmistusprosessiin tai raaka-aineen ominaisuuksiin.
(7.)

TAULUKKO 2. Biodieselin laadulliset raja-arvot ja standardoidut testausmenetelmät (7)

Parametri	Yksikkö	Testausmenetelmä	Raja-arvo EN 14214
Ester content, esteripitoisuus	%(m/m)	EN 14103	≥ 96.5
Density at 15°C, tiheys	kg/m ³	EN ISO 3675	860 – 900
Viscosity at 40°C, viskositeetti	mm ² /s	EN ISO 3104	3.50 – 5.00
Flash point, leimahduspiste	°C	ISO/DIS 3679	≥ 120
Sulfur content, rikki-pitoisuus	mg/kg	EN ISO 20846	≤ 10.0
Carbon residue , tislaujäännös	%(m/m)	EN ISO 10370	≤ 0.3
Cetane number, setaaniluku	-	EN ISO 5165	≥ 51.0
Sulfated ash content, tuhkapitoisuus	%(m/m)	ISO 3987	≤ 0.02
Water content, vesipitoisuus	mg/kg	EN ISO 12937	≤ 500
Total contamination, kokonaiskontaminaatio	mg/kg	EN 12662	≤ 24
Copper strip corrosion, kuparikorroosiotesti (3 h, 50 °C)	-	EN ISO 2160	Luokka 1
Oxidation stability, 110°C, hapetuksen kestävyys	Tuntia, h	EN 14112	≥ 6.0
Acid value, happoluku	mgKOH /g	EN 14104	≤ 0.50
Iodine value, jodiluku	g/100 g	EN 14111	≤ 120
Linolenic acid methyl ester, linoleenihapon metyyliesteri	%(m/m)	EN 14103	≤ 12.0
Polyunsaturated (≥4 double bonds) methyl ester, monityydyttymättömät kaksoissidokset (yli 4 kaksoissidosta)	%(m/m)	ei vielä virallista standardia	≤ 1
Methanol content, metanolipitoisuus	%(m/m)	EN 14110	≤ 0.20
Monoglyceride content, monoglyseridipitoisuus	%(m/m)	EN 14105	≤ 0.80
Diglyceride content, diglyseridipitoisuus	%(m/m)	EN 14105	≤ 0.20
Triglyceride content, triglyseridipitoisuus	%(m/m)	EN 14105	≤ 0.20
Free glycerol, vapaa glyseroli	%(m/m)	EN 14105	≤ 0.02
Total glycerol, kokonaisglyseroli	%(m/m)	EN 14105	≤ 0.25
Group I metals (Na+K), maametallit	mg/kg	EN 14538	≤ 5.0
Group II metals (Ca+Mg), maa-alkalimetallit	mg/kg	EN 14538	≤ 5.0
Phosphorus content, fosforipitoisuus	mg/kg	EN 14107	≤ 10.0
CFPP, suodatettavuuden rajalämpötila	°C	EN 116	useita

Metanolitesti

Taulukossa 2 esitetty esteripitoisuus tulisi standardin EN 14103 mukaan määrittää kaasukromatografisilla menetelmillä. Biodieselin pientuotannossa käytännön testaus on osoittanut yksinkertaisen metanolitestin tulosten vastaavan läheisesti kaasukromatografisilla menetelmillä saatuja tuloksia tuotteen esteripitoisuuden

määrityksessä. Kvalitatiivinen metanolitestin perustuu kasviöljyjen ja biodieselin liukoisuuteen metanolissa. (8.)

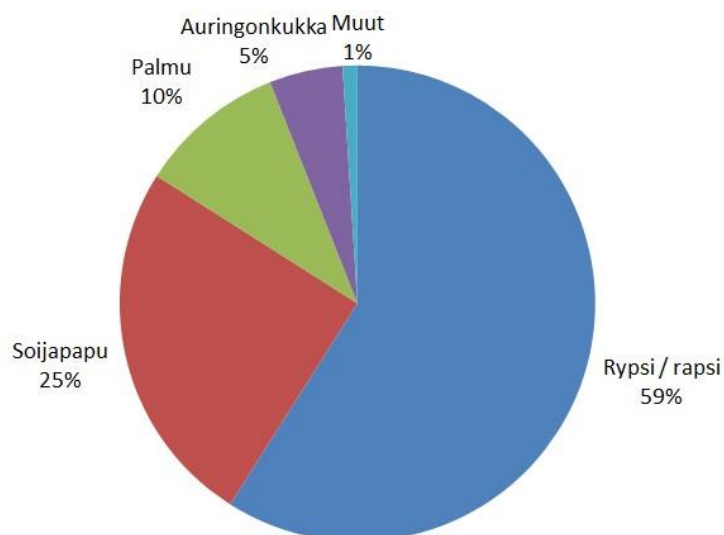
Metanolitestissä metanolia ja tuotettua biodieseliä sekoitetaan erotussuppilossa suhteessa 9:1. Selkeytyksen jälkeen tutkitaan kuinka paljon suppilon pohjalle muodostuu reagoimatonta triglyseridiä. Testillä pystytään määrittämään biodieselin likimääräinen prosentuaalinen osuus valmiissa tuotteessa. Mitä vähemmän reagoimatonta triglyseridiä erottuu, sitä paremmin esteröinti on saatu onnistumaan. Jos aineet sekoittuvat keskenään täydellisesti, on reaktio joko onnistunut tai ylireagoanut. Metanolitestin heikkoutena standardin EN 14103 mukaisiin menetelmiin on, että sillä pystytään toteamaan vain mahdollinen katalyyttivaje. (8.)

2.2 Raaka-aineet

Biodieselin etuna voidaan pitää käytettävissä olevaa laajaa lähtöaineiden raaka-ainepohjaa. Biodieselin raaka-aineeksi soveltuvat luonnonvaraiset kasviöljyt, kierrätysöljyt, eläinperäiset rasvat tai levä. Lähtöaineita voidaan käyttää yksittäisinä tai niitä voidaan yhdistää jotta saadaan tuotettua ominaisuuksiltaan yksityiskohtaisempia lopputuotteita. Laaja raaka-ainepohja edesauttaa biodieselin valmistuksen kykyä sopeutua paikallisesti saatavilla oleviin raaka-aineisiin ja loppukuluttajan tarpeisiin. (5, s. 37.)

2.2.1 Rypsiöljy

Rypsi- ja rapsiöljy on soija- ja palmuöljyn jälkeen maailman kolmanneksi yleisin kasviöljy (9). Pääasialliset öljykasvit biodieselin tuotannossa Euroopassa ovat rypsi ja rapsi. Kuvassa 1 on esitetty arvio maailmanlaajuisista biodieselin raakamateriaalilähteistä. Rypsin ja rapsin potentiaali on muihin yleisesti käytettyimpiin biodieselin raaka-ainelähteisiin verrattuna yli kaksinkertainen. Suomessa rypsin keskisadot ovat noin 1 700 kilogrammaa hehtaarilla ja siemenen öljypitoisuus on noin 40 prosenttia, mistä puristamalla päästään noin 30 prosentin öljyisaantoon. (5, s. 40.)



KUVA 1. Arvio biodieselin raakamateriaalilähteistä maailmanlaajuisesti (5, s. 39, muokattu)

Rypsiöljystä metanolilla esteröityä biodieseliä kutsutaan rypsimetyyliesteriksi (RME). Rypsiöljy soveltuu hyvin biodieselin raaka-aineeksi, koska rypsiöljy sisältää 50 % hyvin stabiileja öljyhappoja. Stabiilit öljyhapot osaltaan parantavat biodieselin säilyvyyttä, joka perinteiseen dieseliin nähden on huomattavasti heikompi. (10, s. 4.)

Kierrätyskasviöljyt ja muut öljykasvit ovat Suomessa melko rajallisia raakainelähteitä biodieselin valmistuksessa. Kotimainen biodieselin tuotantopotentiaali perustuu käytännössä kokonaan rypsiöljyyn tai tuontiöljyihin jos markkinahinnat ovat suotuisia. (11, s. 10.)

2.2.2 Kierrätysöljyt

Kierrätysöljyjen, kuten käytettyjen uppopaistorasvojen, käyttö biodieselin raakaineenä on kasvanut ympäri maailmaa. Aiemmin osa paistorasvoista prosessoitiin eläinten ruuaksi, kosmetiikkateollisuuden raaka-aineeksi tai lannoitteeksi, mutta vuosia käytettyjä paistorasvoja vietiin kaatopaikoille tai kaadettiin viemäreihin aiheuttaen ongelmia jätteenpuhdistuslaitoksille. (5, s. 44.) Käytettyjen paistorasvojen käyttö biodieselin raakaineenä on halpa ja ympäristöystävällinen vaihtoehto, koska monille paistorasvoja käyttäville, varsinkin pienille yrityksille, käytetyt öljyt ovat pelkkää jätettä.

Kierrätysöljyt ovat yleensä toistuvasti korkeissa lämpötiloissa lämmitettyjä ja olleet kosketuksissa eläinrasvojen kanssa ja näin ollen sisältävät kasviöljyihin nähden enemmän vapaita rasvahappoja ja mahdollisia ruoka-ainejäämiä. Tämän seurauksena kierrätysöljyt ovat raaka-aineena laadultaan huonompia verrattuna esimerkiksi rypsiöljyyn ja vaativat mahdollisia esi- ja jälkikäsittelytoimenpiteitä, jotta pystytään saavuttamaan biodieselille asetetun standardin mukaiset raja-arvot. (5, s. 44.)

Suuret kaupungit, joissa käytettyjen paistorasvojen tarjonta on suuri, on huomattava potentiaali valmistaa isojakin määriä biodieseliä. Viimeaikaisten puhtaiden öljyjen hintojen nousut sekä tietoisuus biodieselin valmistuksesta on kuitenkin aiheuttanut sen, että käytettyjen paistorasvojen kysyntä on kasvanut ja kierrätysöljyjen tarjonta raaka-aineeksi on tämän seurauksena vähentynyt. (5, s. 44.)

2.3 Valmistusmenetelmä

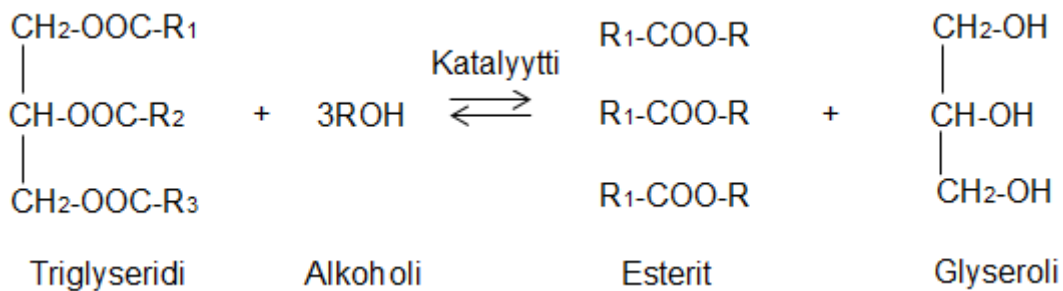
Luvussa 2 kerrottiin synteettisten biopolttoaineiden NExBTL ja GTL dieselin valmistusmenetelmistä vetykäsittelyyn ja Fischer-Tropsch -synteesiin perustuen. FAME-tyyppistä biodieseliä valmistetaan vaihtoesteröintimenetelmällä joko happo- tai emäskatalysoimalla. Emäskatalysointi on näistä menetelmistä käytetympi, koska se ei vaadi korkeaa lämpötilaa, painetta tai monimutkaista laitteistoa. Emäskatalysoinnilla saavutetaan 98 prosentin konversioaste. Konversioasteeseen vaikuttaa kuitenkin käytetyt lähtöaineet ja niiden vesipitoisuudet. (12, s. 18 - 19.)

2.3.1 Vaihtoesteröinti

Kasviöljyt eivät sellaisenaan pysty korvaamaan dieseliä polttoaineena, koska ongelmaksi muodostuu käsittelemättömän kasviöljyn paksuus ja viskositeetti kasviöljyn sisältämän glyseriinin vuoksi. Yleensä noin 20 prosenttia tai vähemmän kasviöljymolekyylistä muodostuu glyseriinistä. (5, s. 34.)

Jotta kasviöljystä saadaan tuotettua laadukasta polttoainetta, tulee glyseriini poistaa vaihtoesteröimällä. Vaihtoesteröinti eli transesteröinti on kemiallinen

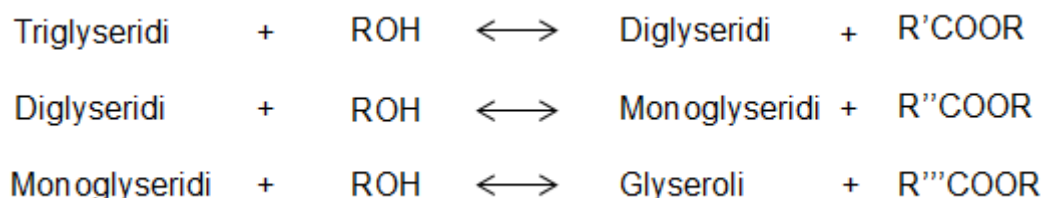
tasapainoreaktio (kuva 2), jossa öljy- tai rasvatriglyserideistä erotetaan esteri ja glyseroli alkoholin avulla katalyytin läsnä ollessa. (13, s. 121.)



KUVA 2. Triglyseridin vaihtoesteröinti-reaktio (13, s. 121, muokattu)

Vaihtoesteröinti-reaktio hajottaa jokaisen triglyseridimolekyylin kolmeksi rasvahappoketjuksi ja erottaa tai vapauttaa glyserolimolekyylin. Prosessin aikana lisätään alkoholia ja jokainen rasvahappoketju kiinnittyy uuteen alkoholimolekyyliin luoden kolme monoalkyyliesteriä. Kun glyseroli on erotettu estereistä, jäänyttä tuotetta voidaan kutsua biodieseliksi. (5, s. 34.)

Kuvassa 3 on esitetty vaihtoesteröinnin aikana tapahtuva kolmivaiheinen reaktio. Ensimmäisessä vaiheessa triglyseridi reagoi alkoholin kanssa muodostaen diglyseridin ja esterin. Toisessa vaiheessa muodostunut diglyseridi reagoi alkoholin kanssa muodostaen monoglyseridin ja esterin. Kolmannessa vaiheessa monoglyseridi reagoi alkoholin kanssa muodostaen glyserolia ja kolmannen esterin. (14, s. 11.) Alkyyliestereiden muodostuminen monoglyseridistä uskotaan olevan vaihe, joka määrittää reaktioasteen, koska monoglyseridit ovat stabiilein välivaiheen reaktiotuote. (13, s. 134.)



KUVA 3. Triglyseridin kolmivaiheinen reaktio (15, s. 20, muokattu)

2.3.2 Alkoholi

Vaihtoesteröintireaktiossa alkoholina käytetään tyypillisesti joko metanolia tai etanolia. Metanoli on yleisesti suositelluin alhaisemman hinnan ja paremman saatavuuden takia. Metanolin etuna on myös korkea reaktiivisuus, jonka ansiosta metanolilla suoritettu vaihtoesteröinti on paremmin ennustettavissa. Haittana kuitenkin on, että metanolia tulee käsitellä varoen sen myrkyllisyyden takia ja metanolilla on taipumus heikentää prosessilaitteiston muovisia osia. (5, s. 34.)

Etanoli on kalliimpaa eikä välttämättä aina tuota jatkuvaa ja stabiilia vaihtoesteröintireaktiota. Etanoli sisältää usein jonkin verran vettä, ja jos se on saatu vedettömäksi, nousee hinta hyvin korkeaksi ja väärinkäytösten vaara kasvaa. Etanoli ei ole yhtä myrkyllistä kuin metanoli, ja sitä saadaan uusiutuvista raaka-aineista. (5, s. 34.)

Metanolilla valmistettua biodieseliä kutsutaan metyyliesteriksi ja etanolilla valmistettua etyyliesteriksi. Yleisesti puhuttaessa millä tahansa alkoholilla valmistetusta kasviöljyesteristä käytetään nimeä alkyyliesteri. (5, s. 34.) Vaihtoesteröinnissä käytetään öljyn ominaisuuksista riippuen noin 10 - 20 prosenttia alkoholia. Opinnäytetyön laitteistolla alkoholina käytetään metanolia ja 70 litran öljypanostuksella metanolia käytetään 14 litraa.

2.3.3 Katalyytti

Katalyytit ovat aineita, joiden tarkoitus on nopeuttaa kemiallisia reaktioita alentamalla reaktioiden aktivoitumisenergiaa (16, s. 248). Vaihtoesteröinti reaktiossa katalyytti on aine, joka käynnistää reaktion kasviöljyn ja käytetyn alkoholin välillä hajottamalla triglyseridit ja vapauttamalla alkyyliesterit. Katalyytti myös neutraloi prosessin kannalta haitallisia vapaita rasvahappoja. (14, s. 36.)

Käytetyimmät katalyytit biodieselin valmistuksessa vaihtoesteröimällä ovat natriumhydroksidi (NaOH) sekä kaliumhydroksidi (KOH), joista kumpikin ovat vahvoja emäksiä. Natriumhydroksidi eli lipeä on kaliumhydroksidiin verrattuna halvempaa ja helpommin saatavilla. Natriumhydroksidia myös tarvitaan kaliumhydroksidia vähemmän reaktion aikaansaamiseksi. (5, s. 35.)

Kaliumhydroksidi on biodieselin valmistuksessa natriumhydroksidiin verrattuna joustavampi ja soveltuvampi katalyytti, koska se liukenee metanoliin nopeammin ja helpommin, eikä kasaudu yhteen metoksidin valmistuksen aikana. Myös sivutuotteena syntyvä glyseroli on kaliumhydroksidia käytettäessä nestemäistä eikä kiinteydy. (5, s. 35.) Opinnäytetyössä katalyyttinä käytetään kiinteää kaliumhydroksidia (kuva 4), joka sekoitetaan käytettyyn alkoholiin manuaalisesti laitteiston sekoituspumpulla.



KUVA 4. Kaliumhydroksidirakeita

Katalyyttimäärän ja öljyn vesipitoisuuden selvittäminen on tärkeä tekijä prosessin onnistumisen kannalta. Mikäli reaktiossa on käytetty ylimäärä katalyyttiä syntyy sivureaktioita ja saippuaa eli rasvahappojen alkalisuoloja (14, s. 22). Vaikka katalyyttiä määritettäisiin oikea määrä, öljyt sisältävät aina hieman vettä, joka hydrolysoi raaka-aineena käytettäviä triglyseridejä muodostaen saippuaa. Tämän seurauksena on käytännössä mahdotonta välttää saippuan vähäisenkin muodostuminen biodieselin valmistuksessa täydellisesti. Saippuoituminen ja vesi inhiboivat reaktiota ja vaikeuttavat puhdistamista. Toisaalta liian vähäinen katalyytin määrä aiheuttaa alireagoimista, jolloin vapaita rasvahappoja jää biodieseliin runsaasti aiheuttaen faasien muodostumisen vaikeutumista.

Titraus

Vapaiden tyydyttämättömien rasvahappojen määrä vaihtelee suuresti, koska biodieselin valmistukseen käytettävät öljyt eivät ole tasalaatuisia. Vapaiden rasvahappojen määrä tulee selvittää jokaisesta öljyerästä erikseen titraamalla, jotta pystytään määrittämään reaktioon tarvittavan katalyytin määrä mahdollisimman tarkasti. Titrausmenetelmänä käytetään happo-emästitrausta eli neutralointititrausta, jolla määritetään tuntemattoman happo- tai emäsluoksen konsentraatiota perustuen neutraloitumiseen. (17.)

Titraus suoritetaan sekoittamalla 10 millilitraa käytettävää alkoholia 1 millilitraan öljynäytettä. Titrauksen aikana mahdollista faasiutumista alkoholi-öljyseoksessa pyritään välttämään käyttäen sekoittamiseen magneettisekoittajaa. Indikaattorina käytetään fenoliftaleiinia, jota lisätään näytteeseen neljä tippaa. Seosta titrataan 0,1 m-%:lla NaOH-liuoksella, kunnes näyte muuttuu pysyvästi vaaleanpunaiseksi indikaattorin vuoksi. Kuvassa 5 on esitetty käytettävä titrauslaitteisto, joka koostuu byretistä, dekantterilasista sekä magneettisekoittajasta.



KUVA 5. Titrauslaitteisto

Titraus suoritetaan muutaman kerran, jotta tulosta voidaan pitää totuudenmukaisena. Titrantin valmistuksessa tulee olla tarkka, koska 0,1 millilitran heitto vastaa 20 grammaa katalyyttiä. Titraustulosta vastaavan katalyytin määrän pysyy lukemaan laitteiston valmistajan antamasta taulukosta (liite 2). Taulukko tul-

kittaessa on otettava huomioon, että valmistajan taulukko on määritelty täydelle 200 litran öljyerälle. Koska opetuskäytössä panostukset pidetään 70 litrassa, tulee todellisen katalyytin määrä laskea kaavan 1 mukaisesti.

$$m_{KOH/panos} = m_{KOH/200} \left(\frac{V_{öljy/panos}}{V_{öljy/200}} \right)$$

KAAVA 1

$m_{KOH/panos}$ = kaliumhydroksidin määrä halutulla panostuksella

$m_{KOH/200}$ = kaliumhydroksidin määrä täydellä panostuksella

$V_{öljy/panos}$ = panostettu öljymäärä

$V_{öljy/200}$ = öljyn määrä täydellä panostuksella.

3 VALMISTUSPROSESSI

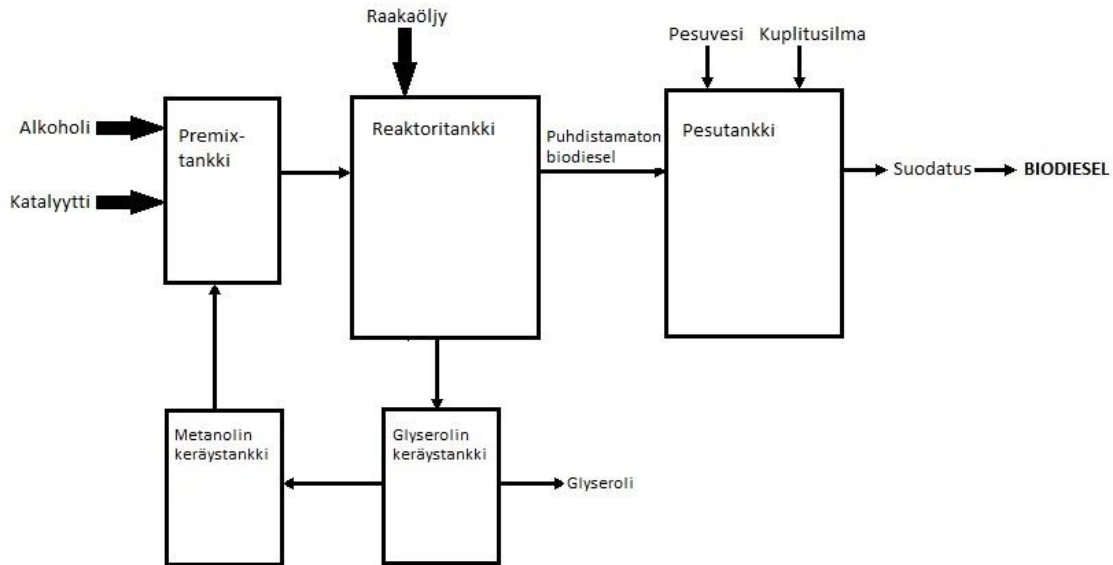
Biodieselin valmistuksessa käytetään Preseco Oy:n valmistamaa SOL.10 400 Professional biodiesel erä-prosessoria (kuva 6). Laitteisto on panostoiminen ja sillä pystytään tekemään kerrallaan noin 200 litran panostuksia. Opetuskäytössä panostukset kuitenkin pidetään 70 litrassa raaka-aineen riittävyyden takia. Laitteiston ajo tapahtuu manuaalisesti ohjauspaneelista ja käsiventtiileistä.



KUVA 6. SOL.10 400 professional biodiesel erä-prosessori (18)

3.1 Prosessivaiheet

Laitteisto koostuu reaktoritankista, Premix-tankista, glyserolin ja metanolin keräystankeista sekä pesutankista. Kuvassa 7 on esitetty prosessin eteneminen lohkokaaaviona.



KUVA 7. SOL.10 400 -biodieselprosessorin prosessivaiheet

3.1.1 Premixin valmistus ja esteröityminen

Reaktoritankissa raakaöljy lämmitetään 2 500 watin lämpöelementillä haluttuun reaktiolämpötilaan. Premix-tankissa valmistetaan alkoholin ja katalyytin esiseos eli metoksidi, joka siirretään raakaöljyn sekaan reaktoritankkiin. Syntyvää seosta sekoitetaan kierrättämällä kiertopumpulla, minkä jälkeen vaihtoesteröinti alkaa.

Reaktoritankissa tapahtuvan esteröitymisen ansiosta öljymolekyylit hajoavat ja metyyliesterit nousevat reaktoritankin pinnalle ja erottunut glyseroli ja katalyytti laskeutuvat pohjalle omaksi faasikseen. Faasimuodostuksen takia glyseroli voidaan poistaa reaktoritankin pohjasta glyserolin keräystankkiin ja metyyliesteri eli biodiesel jää reaktoritankkiin. Glyserolista erotetaan metanolijäämät alipainetislaamalla lämmön ja alipaineen avulla. SOL-prosessorilla pystytään kierrättämään erotettu metanoli uudelleen järjestelmään, mutta tislauksesta saatavan metanolin määrä on niin vähäistä, ettei sillä ole suurta merkitystä prosessin kannalta.

3.1.2 Pesut

Biodiesel siirretään reaktoritankin pohjasta pesutankkiin pesua ja kuivausta varten. Pesemisellä puhdistetaan biodiesel raaka-ainejäämistä, saippuusta ja ve-

teen liuenneista muista epäpuhtauksista. Pesu koostuu kahdesta vaiheesta, jotka ovat vesisumupesu ja kuplituspesu.

Vesisumupesussa pesuvettä sumutetaan tankin yläosasta samalla seuraten tarkastusputken täyttymistä. SOL-prosessorissa on automaattinen magneetti-venttiili veden syöttöön, joka kytkeytyy kiinni tankin täytyessä sallittavaan korkeuteen. Pesuveden lämpötila tulisi olla sama tai korkeampi kuin pesutankin pesun onnistumisen kannalta. Lämpötilaa voidaan säätää hanasta kuuma- ja kylmävesiliitännöiden kautta sekä pesutankin omasta lämpöelementistä säätämällä.

Kuplituspesussa pesua tehostetaan syöttämällä paineilmaa pesutankin pohjasta. Ilmakuplat nostavat vesipisaroita kohti pintaa ja pilkkovat pisaroita pienemmiksi kasvattaen niiden pinta-alaa. Ilmakuplan noustessa pesutankin pintaan se puhkeaa ja siihen sitoutunut vesi laskeutuu takaisin pohjalle sitoen itseensä katalyyttijäämiä ja muita epäpuhtauksia parantaen pesun tehokkuutta.

3.1.3 Pesuveden pH:n tarkkailu

Pesujen jälkeen pesuveden pH pyritään saamaan mahdollisimman neutraaliksi, jotta saatuun biodieseliin ei jäisi yhtään ylimääräistä vettä. Pesukertoja pystytään lisäämään, jos kahden pesun jälkeen pH:ta ei saada mahdollisimman neutraaliksi. pH-arvoja 7 - 8 voidaan pitää hyväksyttävänä, koska pesuvetenä käytettävä hanavesi ei ole täysin neutraalia. Kun pH saadaan tarpeeksi neutraaliksi, voidaan pesuvesi laskea pesutankin alapuolelta pois ja kiertopumpulla pumpata valmis biodiesel suodatuksen läpi kanistereihin.

3.2 Prosessin ajoparametrit

Prosessin optimoinnilla tarkoitetaan parasta mahdollista tuottoa pienimmällä mahdollisella raaka-ainemäärällä. Biodieselin esteröintiprosessissa maksimaalinen saanto saadaan optimoimalla käytettäviä ajoparametreja. Säädettävät ajoparametrit, jotka vaikuttavat prosessin saantoon biodieselin valmistuksessa, ovat (14, s. 20 - 21)

- reaktioaika
- reaktiolämpötila

- alkoholin ja öljyn syöttösuhde
- käytetty katalyytti ja sen mooliosuus
- sekoitus
- lähtöaineiden puhtaus
- paine
- vapaat rasvahapot
- vesipitoisuus.

Taulukossa 3 on esitetty yhteenveto eri raaka-aineista valmistettujen biodieseleiden optimaalisista ajoparametreista ja reaktio-olosuhteista koottuna useista tutkimuksista. Taulukossa esitettyjen tutkimuksien perusteella voidaan todeta, että alkoholia tulisi lisätä ylimäärin verrattuna reaktioyhtälön mukaisen moolimäärän. Liian vähäinen alkoholin lisääminen saattaa aiheuttaa reaktion suunnan vaihtumisen ja tuote voi hajota takaisin lähtöaineekseen. Vaikkakin katalyytin määrä tulisi titrata jokaisesta öljyerästä erikseen, on tutkimuksen perusteella optimaalisin katalyyttipitoisuus asettunut noin 1 m-%:iin öljyn määrästä. Käytettäviä parametreja ei kuitenkaan voi yleistää kaikkiin käytettyihin raaka-aineisiin, vaan jokainen prosessi on optimoitava käytettävien raaka-aineiden mukaisesti (7, s. 10 - 11)

TAULUKKO 3. Yhteenveto optimaalisista reaktio-olosuhteista eri raaka-aineista valmistettaville biodieseleille (7, s. 11)

Raaka-aine	Metanoli- öljysuhde	Katalyytti/ määrä (w-% öljystä)	Lämpötila [°C]	Reaktioaika [min]	Lähde
Rapsiöljy	6:1	KOH / 1,0	65	120, ei optimoitu	Rashid, U. ja Anwar F. <i>Fuel</i> 2007 (artikkeli painossa)
Auringonkukka- a-öljy	9:1	KOH / 0,28	70	ei raportoitu	Antolin <i>et al.</i> , <i>Bioresour. Technol.</i> 83 (2002) 111-114
Paistorasva	6:1	NaOH / 1,0	55	60	Cetinkaya ja Karaousmanoglu, <i>Energy Fuels</i> 18 (2004) 1888- 1895.
Paistorasva	6:1	KOH / 1,0	65	120, ei optimoitu	Encinar <i>et al.</i> , <i>Ind. Eng. Chem.</i> <i>Res.</i> 44 (2005) 5491-5499.
<i>Brassica Carinata</i>	4,6:1	KOH / 1,4	25-40	30	Dorado <i>et al.</i> , <i>Energy Fuels</i> 18 (2004) 77-83.

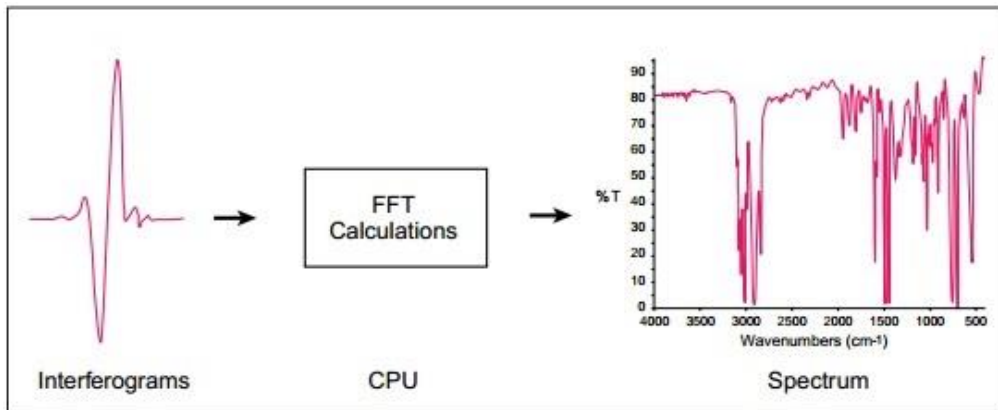
4 INFRAPUNASPEKTROMETRIA

Infrapunaspektrometrialla tarkoitetaan aineiden kemiallisten koostumusten tunnistamista ja molekyylien rakenteiden selvittämistä hyödyntäen infrapunasäteilyä aiheutuvaa emissiota tai absorptiota. Jokaisella tutkittavalla näytteellä on sille ominainen ja runsaasti yksityiskohtia sisältävä IR-spektri, jonka karakteristiset piirteet määräytyvät molekyyliarakenteen mukaan (19, s. 90). IR-spektrometrisiä menetelmiä voidaan soveltaa minkä tahansa aineen tutkimiseen, mutta näytteiden kemiallinen koostumus ja olomuoto vaikuttavat oleellisesti näytteenkäsittelyyn ja näytetekniikan valintaan. (19, s. 94.)

Infrapuna-alueella esiintyvä absorptio aiheutuu pääasiassa tutkittavan yhdisteen molekyyliä olevien atomien tai atomiryhmien välisten sidosten värähtelyliikkeen vastaanottamasta säteilyenergiasta. Koska säteilyn absorptio tapahtuu kullekin funktionaaliselle ryhmälle ominaisella aallonpituusalueella, voidaan IR-spektristä nähdä nämä absorptioalueet alaspäin suuntautuvina transmittanssin eli läpäisy-suhteen minimeinä. (20.)

4.1 FTIR

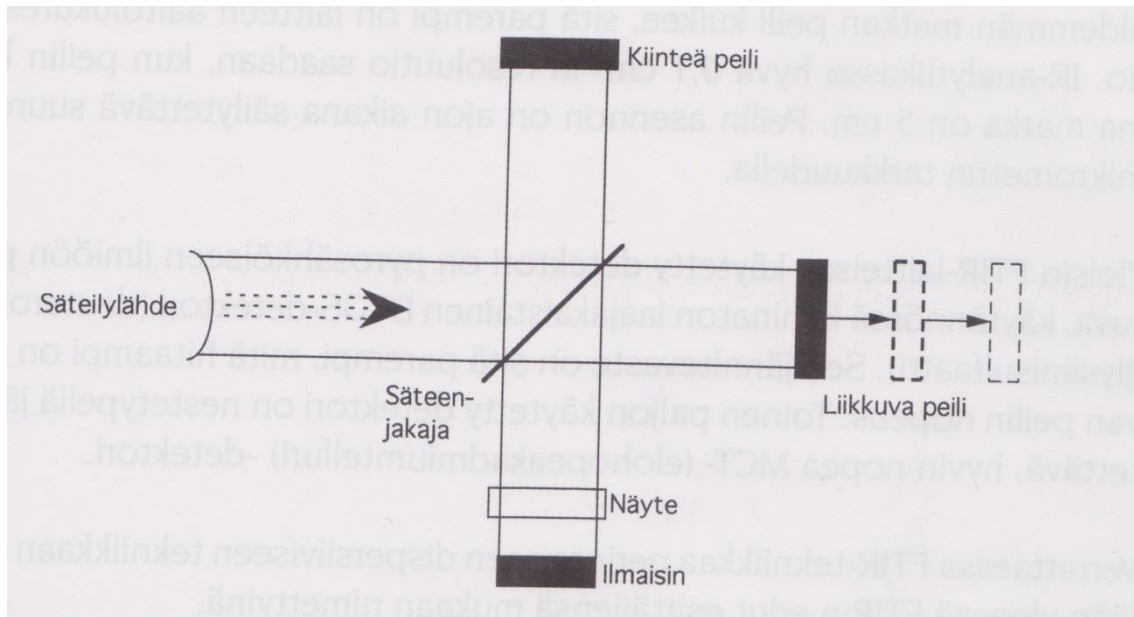
FTIR-spektrometrit mittaavat valon interferenssikuvion ja muuttavat sen matemaattisen toimituksen, Fourier-muunnoksen, avulla helpommin analysoitavaksi IR-spektriiksi (kuva 8). Tietotekniikan kehittymisen myötä FTIR-spektrometrit ovat korvanneet perinteiset dispersiiviset spektrometrit IR-alueen analytiikassa. (19, s. 94 - 95.)



KUVA 8. Esimerkki FTIR-spektrometrin toiminnasta (21, s. 4, muokattu)

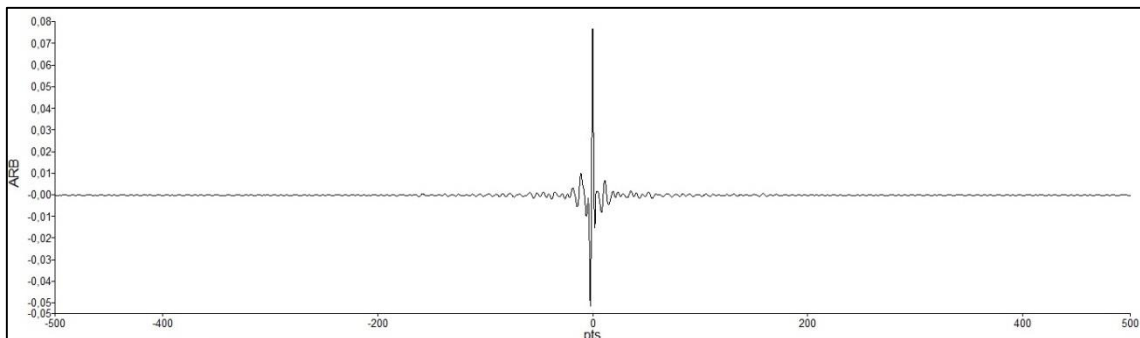
4.1.1 Toimintaperiaate

Interferenssikuvio mitataan Michelsonin interferometrillä. Interferometrin muodostavat kiinteä ja liikkuva peili, säteenjakaja sekä ilmaisim (kuva 8). IR-säteily ohjataan interferometriin, jossa säteenjakaja jakaa sen kahteen yhtä intensiiviseen osaan. Säteet heijastuvat kiinteästä peilistä ja liikkuvasta peilistä takaisin säteenjakajaan, joka toimii vain sillä aaltolukualueella, jossa se läpäisee IR-säteilyä. Säteenjakajan jälkeen uudelleen yhdistyneet säteet ovat kulkeneet eripituisen matkan, ja niiden yhdistyessä syntyy interferenssikuvio eli interferogrammi. Interferometrin jälkeen IR-säde ohjataan näytteeseen, jossa IR-säteilyn absorptio tapahtuu. (19, s. 95.)



KUVA 8. Interferometrin toimintaperiaate (19, s. 95)

Näytteen jälkeen on ilmaisins, joka muodostaa syntyvän sinimuotoisen interferenssikuvion, jonka avulla peilin asema saadaan selville. Kuvassa 9 on esitetty esimerkki interferenssikuvioista. Tyypillistä näytteestä mitatuille interferenssikuvioille on voimakas ja nopeasti vaimeneva keskipiikki. Kuvio sisältää täyden spektrisen informaation mitatusta näytteestä ja kulloinkin vallitsevasta taustasta. (19, s. 95.)



KUVA 9. Interferenssikuvio eli interferogrammi

Fourier-muunnos huomioi liikkuvan peilin aseman ja interferenssikuvion ja muuntaa ne spektriksi. Jotta tutkittavan näytteen IR-spektri pystytään ajamaan, täytyy ensin mitata taustan spektri, joka muodostuu valolähteen emissiosta, interferometrin optiikasta, näytetilan atmosfääristä ja mahdollisesta tyhjästä ky-

vetistä. Sen jälkeen tulee ajaa näytteen spektri. Lopullinen tutkittava IR-spektri on näytteen ja taustan spektrien muodostama suhde, joka on esitetty kaavassa 2 (19, s. 95).

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}$$

KAAVA 2

$T(\tilde{\nu})$ = FTIR-spektri

$I(\tilde{\nu})$ = näytteen spektri

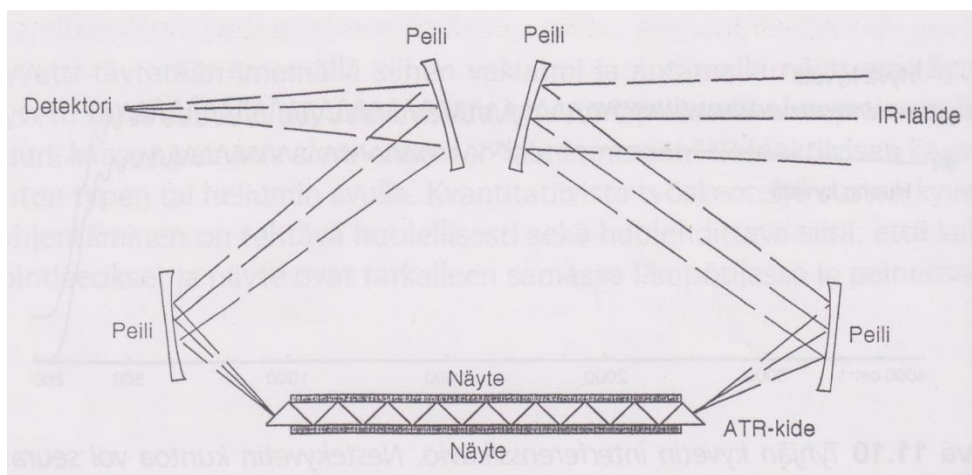
$I_0(\tilde{\nu})$ = taustan spektri.

4.1.2 ATR

Perinteiset tekniikat perustuvat näytteen läpi menevän säteilyn intensiteetin mittaamiseen. ATR-tekniikassa hyödynnetään vaimennettua kokonaisheijastusta, jossa infrapunasäde ei läpäise näytettä vaan säde heijastuu näytteestä kuljettuaan siinä hyvin pienen matkan. Tästä säteilystä voidaan tutkia pintakerroksen absorptiospektri ja saadaan tietoa pintakerroksen koostumuksesta. (19, s. 102.)

ATR-tekniikassa kokonaisheijastus tapahtuu ATR-kiteessä. ATR-kide on katkaistu prisma joka on muodoltaan muutaman sentin pitkä ja reilun sentin leveä levy, jonka sivuseinät on leikattu prismakulmaan. Katkaistun prisman ansiosta yhden kokonaisheijastuksen sijasta saadaan heijastus tapahtumaan useita kertoja. Jotta kokonaisheijastus voi tapahtua, täytyy kiteen taitekertoimen olla kuitenkin suurempi kuin näytteen. (19, s. 102.)

Kuvassa 10 on esitetty ATR-tekniikan toimintaperiaate. Valo tulee kiteeseen viiston sivuseinämän kautta ja kokonaisheijastuu pinnasta ja käy hieman näytteen puolella. ATR-laitteita on myös horisontaalisina, jossa IR-säde tulee näytteeseen alapuolisen kiteen kautta. Horisontaalisen ATR-tekniikan etuna on, että näyte voidaan poistaa ja lisätä ilman, että optiset asetukset muuttuvat. (19, s. 102 - 103.)



KUVA 10. ATR-tekniikan toimintaperiaate (19, s. 102)

4.2 IR-spektri

IR-spektrin spektrialue voidaan jakaa ryhmävärähdysten ja sormenjälkivärähdysten alueisiin. Funktionaalisista ryhmistä aiheutuvat ryhmävärähdykset esiintyvät $4\,000 - 1\,000\text{ cm}^{-1}$:n alueella. Spektrin identifioinnissa tärkein alue on $1\,500\text{ cm}^{-1}$:ä pienimmillä aaltolukuarvoilla, jota kutsutaan sormenjälkialueeksi. Aineiden tunnistaminen IR-spektriä hyödyntäen tapahtuu sormenjälkialuetta vertaamalla johonkin tunnettuun referenssispektriin. (19, s.93, 19, s.90.)

Biodieseliä tutkittaessa parhaimmat karakteristiset analyysikohtat ovat rasvahappojen metyyliestereistä muodostuva karbonyyliryhmän (C=O) venytysvärähdyksestä aiheutuva juova sekä hiili-vetyseosten (C-H) venytysvärähdyksistä muodostuvat piikit. Rasvahappojen metyyliestereiden karbonyyliryhmän juova on yleensä spektrin voimakkain absorptio ja se muodostuu $1\,745\text{ cm}^{-1}$ aaltolukualueelle. Hiili-vetyseosten venytysvärähdyksistä muodostuu useita piikkejä, joista analysoinnin kannalta tärkeimmät tutkittavat sormenjälkialueet ovat $1\,460\text{ cm}^{-1}$, $1\,370\text{ cm}^{-1}$ sekä $1\,300 - 1\,130\text{ cm}^{-1}$ aaltolukualueet. (22, s. 2.)

4.2.1 Esitysmuoto

IR-spektri esitetään normaalisti transmittanssina aaltoluvun funktiona. Koska sormenjälkialue esiintyy alle $1\,500\text{ cm}^{-1}$:ä pienimmillä aaltolukuarvoilla, muutetaan aaltolukuakselin mittakaava usein alkamaan $2\,000\text{ cm}^{-1}$:stä. Tällöin sormenjälkialueen tutkittavat piikit saadaan paremmin näkyviin. Intensiiteettiakselil-

la käytetään perinteisesti transmittanssin arvoja 0 - 100 prosenttiin. Näyte pyritään valmistamaan niin, että perusviiva saadaan mahdollisimman lähelle arvoa 100 % ja voimakkain piikin transmittanssi on noin 5 %. (19, s. 93.)

Transmittanssimuodon ohella myös absorbanssin käyttö on yleistynyt. Tietokoneilla tehtävät spektrimuokkaukset suositellaan yleisesti tekemäänkin juuri absorbanssimuodossa olevalle spektrille, jotta intensiteettisuhteet eivät vääristyisi. (19, s. 93.)

4.2.2 Ajo

Spektrin ajossa valittavat ajoparametrit ovat aaltolukualue, pyyhkäisyjen lukumäärä sekä resoluutio. Aaltolukuarvon valintaan vaikuttaa, onko näyte orgaaninen vai epäorgaaninen. Orgaanisille näytteille suositellaan $4\ 000 - 400\ \text{cm}^{-1}$:n aaltolukualuetta ja epäorgaanisille suositellaan aina mahdollisimman alhaista aaltolukualuetta. Tavallisessa ajossa 4 - 8 pyyhkäisyä, mutta lukumäärää kasvattamalla voidaan parantaa pienipitoisten näytteiden signaali-kohinasuhdetta. Yleensä analyyseissä resoluutioksi valitaan $4\ \text{cm}^{-1}$, mutta riippuen näytteen olomuodosta ja mahdollisista lisälaitteista resoluutiota voidaan säätää halutuksi. (19, s. 104.)

Tausta ajetaan näytetekniikasta riippuen joko tyhjästä tabletista, tyhjästä suunnatusta lisälaitteesta tai liuottimella täytetystä kyvetistä (19, s. 104). Ensimmäinen näytteestä otettu ajo on muokkaamaton raakaspektri. Raakaspektrin käytökelpoisuus tulee arvioida ennen muokkaamista tulkittavaan muotoon.

4.2.3 Muokkaus

Tietokonemuokkauksessa spektristä poistetaan kohina, oikaistaan perusviiva ja lopuksi normalisoidaan spektri. Perusviivan oikaisussa tietokone valitsee spektristä muutaman kohdan, joiden mukaan perusviiva asetetaan vaakasuoraan. Perusviiva pyritään saamaan transmittanssiarvoon 100 %. Normalisoinnissa tietokone muuntaa spektrin absorbanssimuotoon ja kertoo sen vakiolla siten, että intensiivisimmän absorption arvo on 1,5. Muokkauksen jälkeiseen spektriin voidaan lisätä taulukoituna intensiivisimpien piikkien aaltolukuarvot sekä transmittanssiarvot. (19, s. 104.)

5 BIODIESELKOEAJOT

Koeajoja suoritetaan sekä laboratoriomittakaavassa että prosessilaitteistolla. Laboratoriokokeiden etuna on se, että voidaan tehdä useita testejä lyhyemmässä ajassa, koska pienimmillä panostuksilla reaktioajat voidaan pitää huomattavan paljon lyhyempinä ja prosessin etenemistä voidaan seurata tarkemmin. Laboratoriokokeista saatua informaatiota sovelletaan prosessilaitteiston ajoihin, jossa panostuksen valmistus raaka-öljystä biodieseliksi kestää useamman päivän laskeutusaikojen ja pesuvaiheiden ollessa useita tunteja.

5.1 Laboratoriokoeajot

Taulukossa 4 on esitetty laboratoriokokeiden tiedot. Raaka-öljynä käytettiin uppopaistorasvaa, koska pyrittiin saamaan esteripitoisuudeltaan mahdollisimman korkeaa biodieseliksi. Syynä uppopaistorasvan käyttöön on rypsiöljyn korkea vesipitoisuus, joka olisi tullut haihduttaa pois ennen kokeiden aloittamista. Ensimmäisessä ja toisessa koeajossa katalyytin määrä laskettiin titraamalla ja tuloksen mukaan katsottiin valmistajan taulukosta vastaava katalyytin määrä ja laskettiin panostuksen mukainen katalyytin määrä kaavalla 1. Kolmannessa koeajossa katalyyttiä panostettiin 1 m-% öljyn määrästä.

TAULUKKO 4. Koeajojen 1 - 3 tiedot

	Koeajo 1	Koeajo 2	Koeajo 3
Öljyn määrä (ml)	250	250	250
Metanolin määrä (ml)	50	50	50
Titraus tulos	1,2	1,2	-
Katalyytin määrä (g)	1,526	1,526	2,5
Sekoitus (min)	30	30	30
Sekoitus lämpötila (C)	30	43	43
Glyserolin laskeutus (min)	30	30	60
Vesipesu (kertaa)	4	7	7
Vesipesun laskeutus (min)	30	20	20
Kuplituspesu (kertaa)	1	-	-
Kuplituspesu (min)	60	-	-
Imusuodatus	Ei	Kyllä	Kyllä
Esteripitoisuus (%)	90 %	92 %	98 %

5.1.1 Koeajo 1: kuplituspesu

Ensimmäinen koeajo tehtiin hyödyntäen käytössä olevaa Preseco Oy:n valmistamaa työohjetta (18). Öljyerästä otetaan näyte titrausta varten. Titraustulokseksi saadaan 1,525 grammaa kaliumhydroksidia 250 millilitraan öljyä. Metoksidei sekoitetaan raakaöljyyn ja upotetaan vesihauteeseen samalla lapasekoittimella sekoittaen. Glyserolin ja biodieselin annetaan laskeutua erotussuppilossa puolen tunnin ajan, jolloin faasimuodostus tapahtuu. Biodieselin ja glyserolin rajapinta on selvästi erotettavissa (kuva 11) ja glyserolin voi poistaa suppilon alapuolelta.



KUVA 11. Faasimuodostus

Valmistajan työohjeen mukaan biodieselin pesuun riittää kaksi pesukertaa, vesipesu ja kuplituspesu. Vesipesu suoritetaan kaatamalla 200 millilitraa vettä erotussuppiloon. Pesuvesi laskeutuu alapuolelle ja biodieselissä olevat epäpuhtaudet erottuvat veden sekaan ja vesi haalistuu. Kuvassa 12 on esitetty ensimmäisen vesipesun jälkeinen erottuminen, josta huomataan, että rajapintaan on muodostunut hieman saippuaa.



KUVA 12. Pesuveden väri

Kuplituspesua ei pystytä laboratorioissa tekemään laitteistoa vastaavalla tavalla, joten pesu suoritetaan kaatamalla 200 millilitraa vettä erotussuppiloon ja sekoitetaan biodiesel-vesiseos niin, että ne sekoittuvat hetkellisesti kokonaan keskenään. Lopputuloksena on haaleankeltainen seos, jossa biodiesel alkaa hitaasti erottumaan yläpuolelle ja vesi sekä siihen erottuneet epäpuhtaudet alapuolelle. Koska pesuvesi ei vielä pesun jälkeenkään ole neutraalia, joudutaan kuplituspesun jälkeen vielä suorittamaan ensimmäistä pesua vastaava vesipesu kolme kertaa. Valmiille biodieselille suoritettiin metanolitestit ja lopputuloksena esteripitoisuudeksi saatiin 90 %.

Ensimmäisen koeajon perusteella huomattiin, että kuplituspesun jälkeen laskeutumisaajan täytyy olla tarpeeksi pitkä, jotta biodieselin ja veden erottuminen tapahtuu täydellisesti. Laboratoriokokeessa kuplituspesun jälkeinen kunnollinen erottuminen kesti yön yli eikä haluttua pesuveden neutraaliutta vielä saavutettu. Tämän vuoksi päädyttiin seuraavissa koeajoissa käyttämään pelkästään useampaa vesipesua kuplituspesun sijaan.

Myös haluttuja reaktiolämpötiloja ei saavutettu. Metoksidin ja raaka-öljyn sekoituslämpötila pyrittiin saamaan lähelle 42 celsiusastetta, mutta vesihauteella lämpötilan ylläpitäminen ei onnistunut. Seuraaviin testeihin otetaan käyttöön keittolevy, jolla lämpötila saadaan kasvatettua haluttuun.

5.1.2 Koeajo 2: vesipesujen määrän nostaminen

Koeajo 2 suoritettiin samoilla lähtöarvoilla kuin koeajo 1, mutta kuplituspesu korvataan usealla vesipesulla. Kuvassa 13 on esitetty vesipesujen vaikutus. Kuvan vasemmalla puolella on ensimmäisen pesun jälkeinen tilanne, jossa pesuvesi on hyvin sameaa ja rajapinnassa on huomattavissa saippuakerros. Kuvan oikealla puolella on neljännen pesun jälkeinen tilanne, jossa rajapinta on alkanut erottumaan selkeämmin ja pesuvesi on alkanut paikoin kirkastumaan.



KUVA 13. Pesuvesien vertailu

Pesuja tehdään yhteensä seitsemän kertaa, jolloin pesuvesi on vielä sameaa, mutta ensimmäiseen pesuun verrattuna huomattavasti kirkkaampaa ja lähempänä neutraalia pH:ta. Valmiilla biodieselillä on vielä keltainen samea väri, joten biodiesel imusuodatetaan. Kuvassa 14 on toisen koeajon imusuodatettu biodiesel vasemmalla ja ensimmäisen koeajon suodattamaton biodiesel oikealla. Toisesta koeajosta saadun biodieselin esteripitoisuudeksi saadaan 92 %. Tulos ei vielä saavuta laadukasta 96,5 prosentin raja-arvoa.



KUVA 14. Suodatetun ja suodattamattoman biodieselin ero

5.1.3 Koeajo 3: katalyytin määrä

Luvussa 3.2 esitettyssä taulukossa 3 on esitetty useiden tutkimusten perusteella sopivaksi katalyyttimääräksi 1 m-% käytetyn öljyn määrästä. Kolmannessa koeajossa katalyyttimäärää nostettiin vastaamaan tätä oletusta. Katalyyttiä lisättiin titrauksella määritetystä 1,526 grammasta 2,5 grammaan.

Valmistus suoritetaan vastaavasti kuin toinen koeajo. Metanolitestissä kolmannen koeajon biodieselistä reagoimatonta triglyseridiä muodostuu vain 0,2 millilitraa (kuva 15), joka vastaa 98 prosentin esteripitoisuutta. Pesujen aikana saipuan muodostuminen oli vähäistä, joten voidaan olettaa, että titrauksen antama tulos aikaisemmissa koeajoissa on liian pieni. Prosessorilla tehtävissä testeissä katalyytin määrää tulee kasvattaa vastaamaan 1 m-% käytetystä raaka-öljyn panostuksesta.



KUVA 15. Kolmannen koeajon metanolitestissä muodostunut reagoimaton triglyseridi

5.2 Prosessorikoeajot

Prosessorikoeajoissa pyrittiin soveltamaan laboratoriokokeissa saatuja tuloksia prosessoriajolle. Taulukossa 5 on esitetty prosessorikoeajojen tiedot. Neljän-

nessä koeajossa keskityttiin tutkimaan katalyyttimäärän vaikutusta lopputuoteseen. Laboratoriokoeajossa kolme testattiin useiden tutkimusten mukaista oletusta, että oikea katalyytin määrä biodieselin valmistuksessa rypsiöljyllä tai paistorasvoilla asettuu 1 m-%:iin öljynmäärästä. Viidennessä koeajossa pyritään tutkimaan mahdollisuutta valmistaa biodieseliä paistorasvan ja rypsiöljyn seoksella.

TAULUKKO 5. Koeajojen 4 - 5 tiedot

	Koeajo 4	Koeajo 5
Öljyn määrä (l)	70	40 + 30
Metanolin määrä (l)	14	14
Titraus tulos	-	-
Katalyytin määrä (g)	700	700
Sekoitus (min)	60	60
Sekoitus lämpötila (C)	39	40
Glyserolin laskeutus (min)	60	60
Vesipesu (kerta)	1	1
Vesipesun laskeutus (min)	120	120
Kuplituspesu (kerta)	1	1
Kuplituspesu (min)	120	120
Suodatus	Kyllä	Kyllä
Esteripitoisuus (%)	98 %	~94 - 95

5.2.1 Koeajo 4

Neljännessä koeajossa raakaöljynä käytetään edelleen paistorasvaa, koska laboratoriokokeissa esteröinti saatiin onnistumaan käytettäessä paistorasvoja sekä 1 m-%:n katalyyttipanostusta. Yksi prosessorikoeajo on välttämätön tehdä samankaltaisena kuin laboratoriossa suoritettu kolmas koeajo vaikka menetelmät ovat yhteneviä. Syynä tähän on, että voidaan varmistaa oletus katalyytin panostuksesta ja mahdollisista sivureaktioista kuten liiallinen saippuoituminen.

Prossessorikäytössä ajoparametrit olosuhteiden osalta pyritään säätämään työohjeen mukaisiksi, koska tutkimuksien mukaan niitä ei ole syytä muuttaa. Optimaalisten lämpötilojen saamiseksi öljyä lämmitetään reaktoritankissa yön yli,

koska tankkeihin asennetut lämpöpannat (kuva 16) lämmittävät vain tietyltä alueelta tankkia. 70 litran öljypanostus on mitoitettu niin, että öljyn pinta reaktoritankissa ylettyy lämpöpannan yläreunaan. Halutun lämpötilan saavuttamiseksi lämpöpantojen termostaatit täytyy asettaa yli halutun, koska lämpöpannat eivät lämmitä reaktorissa olevaa öljyä tasaisesti koko pinta-alalta. 42 celsiusasteen saavuttamiseksi, termostaatti täytyy asettaa 65 - 70 celsiusasteeseen.



KUVA 16. Lämpöpanta reaktoritankissa

Puhdistamattoman biodieselin peseminen esteröitymisen jälkeen suoritettiin kahdessa osassa vesisumupesulla ja kuplituspesulla. Aikaisempien testien perusteella huomattiin, ettei pesuvettä saisi jättää laskeutumaan pesutankkiin liian pitkäksi aikaa. Mahdollinen saippuoituminen ja epäpuhtaudet heikentää faasiutumisen rajapintaa laskien alapuolella olevan veden pintajännitystä. Tämän seurauksena on riski, että biodiesel ja pesuvesi sekoittuvat uudelleen, jolloin lisäpesut ovat tarpeen.

Proessorilla pestäessä pesutankin pinnankorkeutta seurataan mittalasisista. Kun pesutankissa olevan biodiesel-vesiseoksen pinta saavuttaa asetetun raja-arvonsa, prosessorin automatiikka sammuttaa veden syötön. Laboratorio-koelajoissa laskeutumista pystyttiin seuraamaan, koska käytettävät erotussuppilot olivat läpinäkyviä. Jotta pesutankissa faasiutuminen onnistuu varmasti, laskeutumisaikana käytetään kahta tuntia.

Pesujen onnistumista seurataan pesutankin alapuolisesta läpinäkyvästä putkesta. Putkesta seurataan pesujen jälkeistä pesuveden kirkkautta, jolloin havaitaan

mahdollinen saippuoituminen ja epäpuhtauksien läsnäolo. Kuvassa 17 on vertailtu pesuvesiä vesisumupesun ja kuplituspesun jälkeen. Kuvan vasemmalla puolella on ensimmäisen eli vesisumupesun jälkeinen tilanne. Pesuvesi on hyvin sakeaa ja paksua, koska suurin osa epäpuhtauksista irtoaa ensimmäisen pesun aikana. Kuvan oikealla puolella on toisen eli kuplituspesun jälkeinen tilanne. Vaikka pesuvesi ei ole täysin kirkasta ja epäpuhtauksia on hieman nähtävissä veden seassa, lopputulosta voidaan pitää oletetun mukaisena, koska pH:ta seurattaessa pesuvesi saadaan haluttuun eli lähes neutraaliin tilaan.



KUVA 17. Pesuvesien vertailu

Valmis pesty biodiesel pumpataan kiertopumpulla suodatuksen läpi kanistereihin. Suodatus poistaa pesuista jääneet mahdolliset epäpuhtaudet, mitä neljännessä koeajossa oli vähän prosessorilla aiemmin tehtyihin koeajoihin verrattuna. Pesujen jälkeen biodiesel on vielä sameaa, ja suodatus osin kirkastaa lopputuotetta. Kuvassa 18 on esitetty prosessorin suodatinpaketti, mikä koostuu kahdesta 60 mikronin raakasuoatimesta ja yhdestä hienosuoatimesta. Suodatuksen jälkeen valmis biodiesel ajetaan vedenkuivaajan läpi kanistereihin.



KUVA 18. Prosessorin suodatinpaketti

Laboratoriokoeajossa pesty biodiesel imusuodatettiin, koska lopputuotetta oli vain 200 millilitraa. Prosessoriajossa lopputuotetta saadaan valmiina noin 60 litraa. Tämän seurauksena ei ole välttämättä tarpeellista alkaa imusuodattamaan valmista erää kokonaan, vaan halutessa imusuodattaa vain lopputuotteen analysointiin tarvittava määrä. Valmiista tuotteesta suoritettiin metanolitesti, josta esteripitoisuudeksi saatiin määritettyä noin 98 %. Tulos on yhtenevä laboratoriossa suoritettuun kolmanteen koeajoon ja ajoparametreja voidaan pitää oikeina.

5.2.2 Koeajo 5

Viidennessä koeajossa tutkittiin mahdollisuutta valmistaa biodieseliä paistorasvojen ja rypsiöljyn seoksella. Paistorasvojen osuus kokonaispanoksesta oli 40 litraa ja rypsiöljyn osuus 30 litraa. Tavoitteena viidennessä koeajossa on myös tarkastella miten rypsiöljyssä mukana oleva vesi vaikuttaa esteröitymiseen ja pesuihin. Koeajossa käytetylle 30 litran rypsiöljypanostukselle ei suoritettu esivalmisteluja suuren määrän vuoksi.

Viidennessä koeajosta suoritettiin happo-emästitys, mutta siitä saadut tulokset näyttivät vähemmän kuin 1 m-%:n osuus öljyn määrästä, joka havaittiin neljännessä koeajossa. Laitteistolla aikaisemmin tehdyissä ajoissa on huomattu että rypsiöljyä käytettäessä titrauksesta on saatu suurempi panostusmäärä kuin

paistorasvoja käytettäessä. Katalyyttipanostus määritettiin edelleen 700 grammaan, jotta estetään mahdollinen vesipitoisuuden vaikutus titraustulokseen sekä esteröitymisen alireagointi.

Viides koeajo suoritettiin neljännen koeajon mukaisesti. Prosessin aikana ei ilmennyt mitään eroja aikaisempiin koeajoihin verrattuna. Lopputuote oli kuitenkin sameampaa mitä aikaisemmin. Viidennen koeajon metanolitestin tulos on esitetty kuvassa 19. Kuvasta ilmenee, että biodieseliä ei ole saatu puhdistettua epäpuhtauksista ja syntynyt ei-toivottuja sivureaktioita. Metanolitestin tulos ei ole vertailukelpoinen aikaisempien koeajojen metanolitesteihin muodostuneen saippuakerroksen takia. Metanolitestistä käy kuitenkin ilmi, että reagoimatonta triglyseridiä on vähän, vaikka ylimääräinen saippua vaikeuttaa sen määrittämistä. Katalyyttipanostusta voidaan pitää oikeana, koska testissä ei ole havaittavissa kuin vähäistä alireagointia. Viidennen koeajon esteripitoisuus on arviolta 94 - 95 prosentin luokkaa.



KUVA 19. Viidennen koeajon metanolitestin tulos

Rypsiöljyssä olevan ylimääräisen veden poistamiseen tulisi tulevaisuudessa kiinnittää huomiota. Jos rypsiöljyä halutaan käyttää biodieselin raaka-aineena, tulisi se esikäsitellä kuumentamalla, jolloin ylimääräinen vesi haihtuu raaka-

öljystä. Ongelmana on, että panostettavat öljymäärät ovat useita kymmeniä litroja, jolloin esikäsitteilyyn tarvittavat laitteistot tulisivat olla sen mukaiset. Toinen vaihtoehto on kuumentaa rypsiöljyä pienissä erissä kattiloilla ja keittolevyillä, mutta silloin prosessin läpivienti tulisi kestämään useita päiviä.

6 FTIR-ANALYYSI

6.1 Käytettävä laitteisto

Opinnäytetyössä biodieselin FTIR-analysointiin käytetään PerkinElmer Frontier UATR-laitteistoa (kuva 20), ATR-lisäosaa ja PerkinElmer Spectrum tietokoneohjelmistoa. Laitteisto perustuu horisontaaliseen ATR-tekniikkaan, jossa havaittajana on timanttilevy.



KUVA 20. PerkinElmer Frontier FT-IR

6.2 Tavoite

Opetuslaitteistolla valmistetun biodieselin esteripitoisuutta on aikaisemmin pyritty määrittämään yksinkertaisen metanolitestin avulla. Metanolitestillä voidaan selvittää reagoimattoman triglyseridin määrä valmistetussa erässä. FTIR-analysoinnin tarkoituksena on luoda kalibrointikuvaajat, joita pystytään opetuskäytössä edelleen soveltamaan esteripitoisuuden määrittämisessä FTIR-laitteistolla metanolitestin ohella.

Kalibrointikuvaajien teko perustuu eri esteripitoisuuksisten biodieseleden karakterististen ominaisuuksien muuttumiseen IR-spektrissä. Tunnettua hyvälaatuista biodieseliä laimennetaan lasketussa suhteessa niin, että saadaan kymmenen näytteen otanta eri esteripitoisuuksisia näytteitä välillä 98 - 60 prosenttia. Ku-

vassa 21 on valmis näytesarja, jossa vasemmalla ensimmäisessä näytteessä hyvälaatuista imusuodatettua biodieseliä ja oikealla viimeisessä näytteessä rypsiöljyllä 60-prosenttiseksi laimennettua biodieseliä.



KUVA 21. Biodieselnäytesarja

Kuten taulukossa 6 on esitetty, esteripitoisuuksia laimennetaan korkeammilla pitoisuuksilla tiheämpää, koska laadukkaan biodieselin esteripitoisuuden raja-arvona pidetään standardin EN 14214 asettamaa 96,5 prosenttia. Korkeammat pitoisuudet ovat laaduntarkkailun kannalta matalia pitoisuuksia tärkeämpiä.

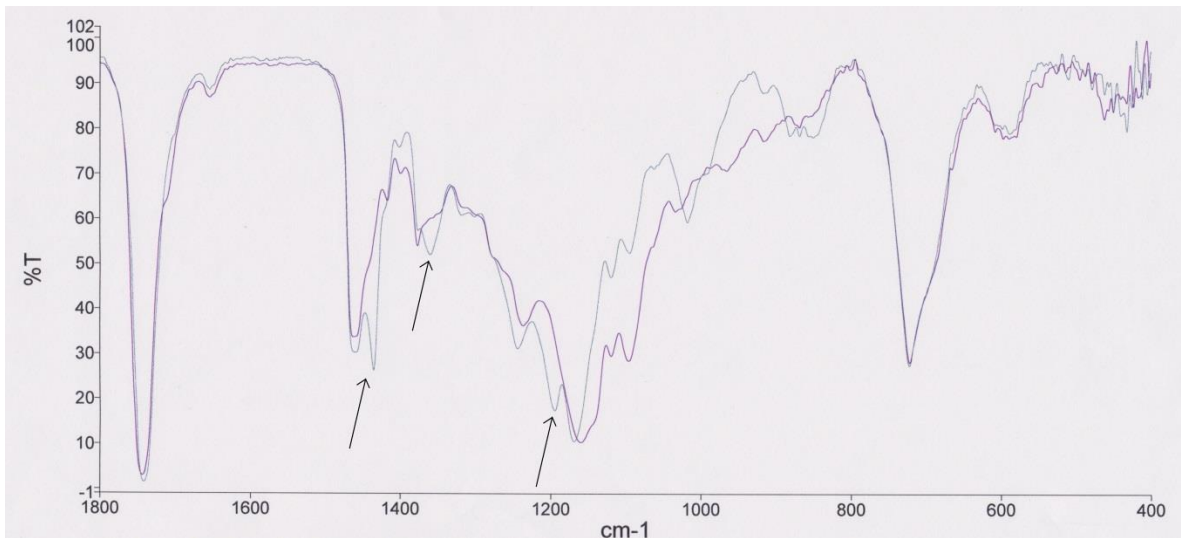
TAULUKKO 6. Näytteiden tiedot

Näyte	Pitoisuus (%)
1	98
2	96
3	94
4	92
5	90
6	88
7	86
8	80
9	70
10	60

6.3 Tutkittavien spektri-poikkeamien määrittäminen

Ennen kalibroitamiseksi tulee määrittää tutkittavat kohdat ajettavista spektreistä. Esterirakenteesta aiheutuvat spektrimuutokset biodiese-

lissä voidaan havaita vertaamalla esteröidystä biodieselistä ajettua spektriä referenssispektriin. Referenssispektrinä käytetään raaka-öljystä ajettua spektriä. Näin pystytään havaitsemaan, mille aaltolukualueille piikit spektreissä muodostuvat. Kuvassa 22 on esitetty biodieselin ja raaka-öljyn spektrit transmittanssimuodossa välillä $1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ - $400\ \text{cm}^{-1}$. Esteröinnistä muodostuvat selvät alaspäin suuntautuvat poikkeamat on merkitty kuvaan nuolilla. Näiden piikkien pinta-aloja sekä korkeuksia hyödynnetään jatkossa kalibroitikuvaajien muodostamisessa.



KUVA 22. Raakaöljystä ja biodieselistä ajettujen spektrien vertailu

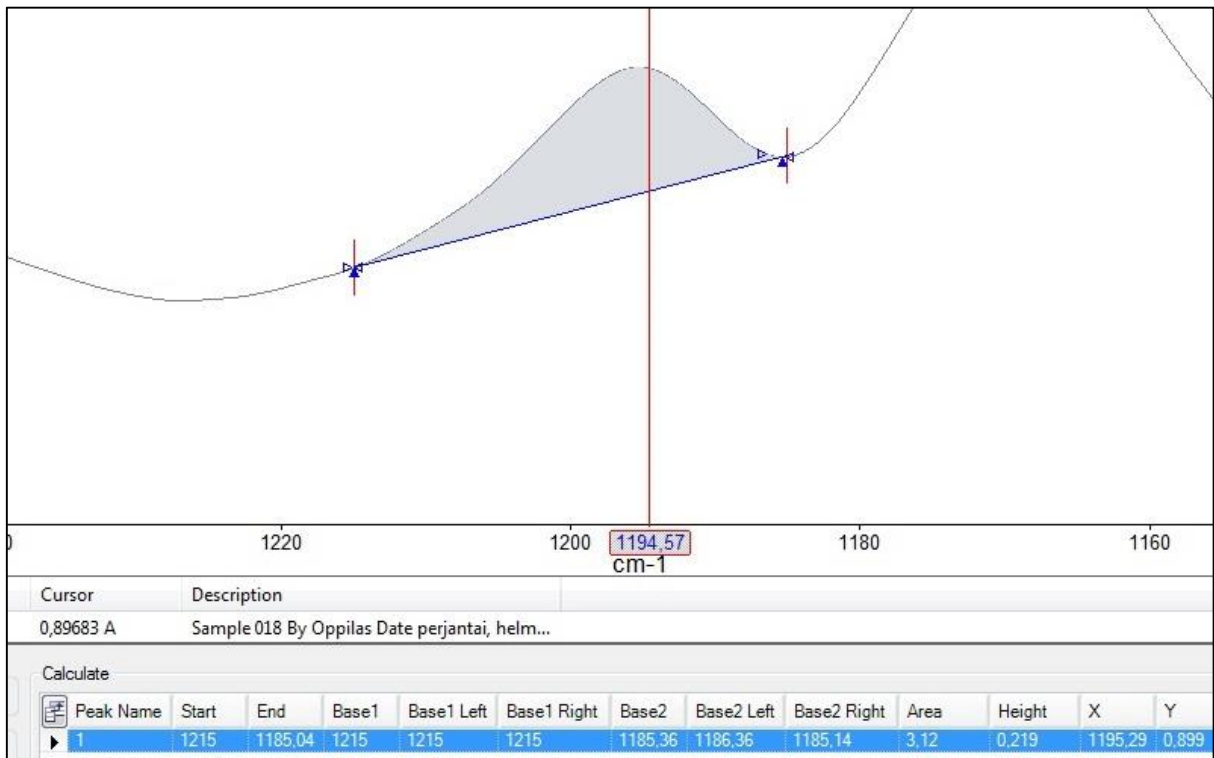
Tietotekniikka mahdollistaa spektrejä tulkittaessa ja piikkien ominaisuuksien määrittämisessä transmittanssimuodon ohella absorbanssimuodon käytön. Tulokinnassa on otettava huomioon, miltä spektrin aaltolukualueelta eri esteripitoisuuksisten biodieseleiden ominaisuuksien määrittäminen on selkeimmin erotettavissa ja kummasta esitysmuodosta kalibroitikuvaajat muodostetaan. Tässä tutkimuksessa selvin poikkeama muodostuu $1\ 220 - 1\ 180\ \text{cm}^{-1}$:n aaltolukualueelle muodostuvalle vyölle ja ominaisuuksien ero saadaan parhaiten mitattua absorbanssimuotoisista spektreistä.

6.4 Kalibroitikuvaajat

Ennen spektrien mittaamista tulee jokainen ajettu spektri muokata tulkittavaan muotoon. Muokkauksessa perusviiva oikaistaan ja lopulta normalisoidaan

spektri. Koska tutkittavan spektrimuutoksen huomattiin olevan selvimmin tulkittava absorbanssimuotoisesta spektristä, tulee spektrit myös muuttaa transmitanssimuodosta absorbanssimuotoon. Liitteessä 3 on esitetty eri näytteistä ajettut muokatut IR-spektrit.

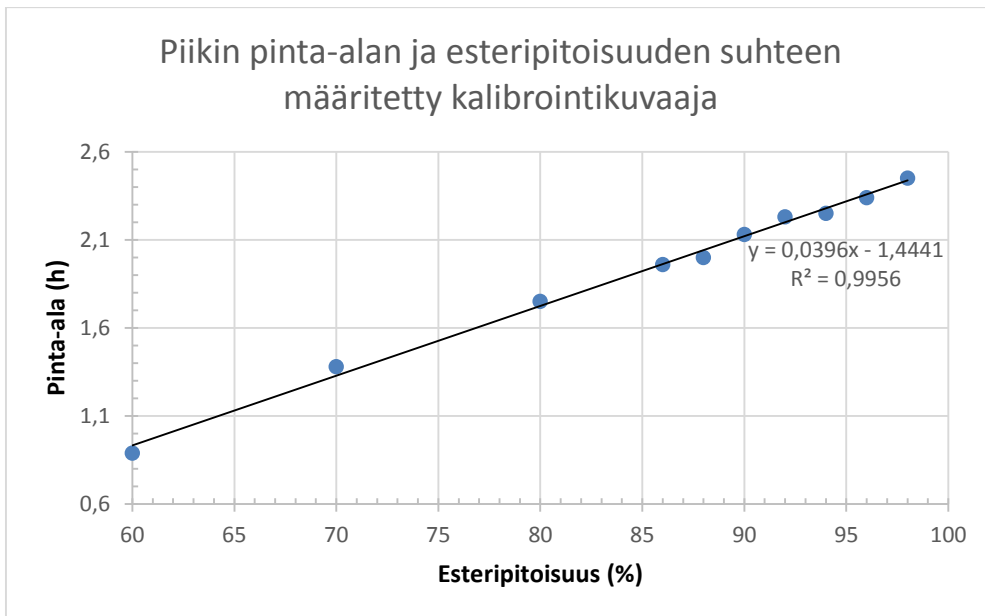
PerkinElmer Spectrum -tietokoneohjelmalla pystytään muodostamaan automaattisella havaitsemistyökalulla (peak detection) pinta-ala mille tahansa spektrin piikille. Pinta-ala muodostuu kuvaan vasemmalta laakson pohjalta oikealle laakson pohjaan. Pinta-alan määrittämisessä tulee olla tarkka, koska useimmiten automaattinen pinta-alan määrittäminen leikkaa syntyvää IR-spektriä aiheuttaen virheellisiä tuloksia. Kuvassa 23 on esitetty, miten tulokset kerättiin tässä työssä. Pinta-alan mittaus määritettiin ikkunaan, jonka alkupisteeksi valittiin aaltolukuarvo $1\ 215\ \text{cm}^{-1}$ ja loppupisteeksi $1\ 185\ \text{cm}^{-1}$. Kaikki arvot tulee mitata samoilla mittausparametreilla, jotta lopputuloksia voidaan pitää yhtenevinä.



KUVA 23. Havaitsemistyökalun mittausasetukset

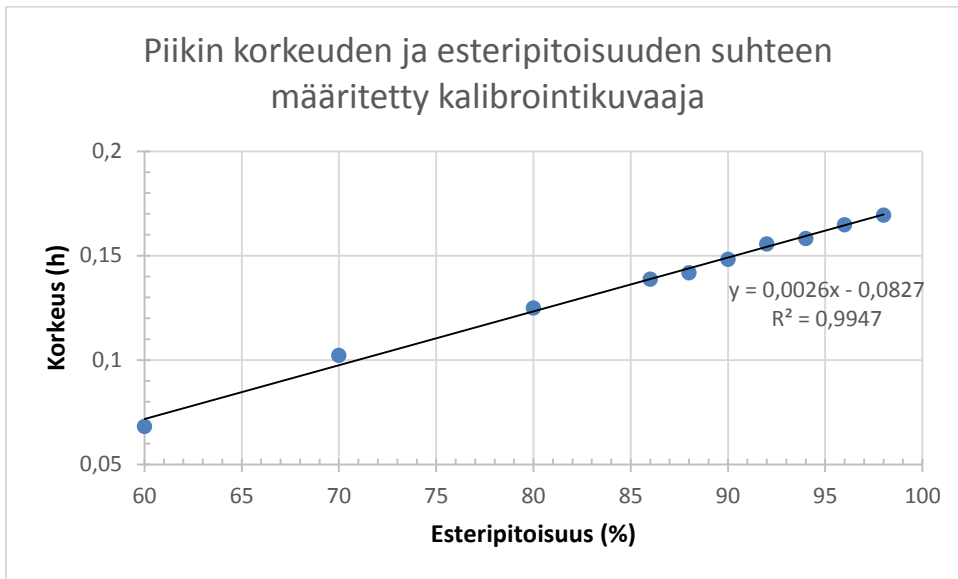
Samalla mittauksella saadaan piikistä sekä pinta-ala että korkeus. Nämä mitataan jokaisesta näytteestä erikseen ja saaduilla tiedoilla muodostetaan kalib-

rintokuvaajat. Kuvassa 24 on esitetty piikin pinta-alan ja esteripitoisuuden suhteen määritetty kalibrointikuvaaja.



KUVA 24. 1 200 cm⁻¹:n piikkien pinta-aloista muodostettu kalibrointikuvaaja

Kuvassa 25 on esitetty piikin korkeuden ja esteripitoisuuden suhteen määritetty kalibrointikuvaaja. Sekä kuvasta 24 että kuvasta 25 voidaan huomata, että esteripitoisuuden kasvaessa 1 215 - 1 185 cm⁻¹:n aaltolukualueelle muodostuva piikki kasvaa. Koska kuvaajien trendiviivat ovat nousevia, voidaan oletusta karakterististen piirteiden muuttumisesta esteripitoisuuden kasvaessa pitää oikeana



KUVA 25. $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$:n piikin korkeuksista muodostettu kalibrintokuvaaja

7 YHTEENVETO

Tässä opinnäytetyössä oli tavoitteena saada optimoituja parhaat ajoparametrit biodieselprosessorille käytettävien raaka-aineiden mukaisesti ja suorittaa lopputuotteille FTIR-analyysi. Tuloksena saatiin muodostettua ajoparametrit, joilla biodiesel saavutti sille asetetut, osin standardin EN 14214 mukaiset, laadulliset kriteerit. Oikeiden ajoparametrien löytyminen edesauttoi tavoitetta biodieselin valmistuksen toistettavuuden paranemisesta. FTIR-analysoinnista myös laadittiin koulutusmateriaaliksi työohje (liite 4), jolla valmistettua biodieseliä voidaan tutkia infrapunaspektrometriaa hyödyntäen.

Opinnäytetyön lähdemateriaalina käytettiin kirja- ja Internet-lähteitä. Tutkimuksen ja optimoinnin lähtökohtana käytettiin lähdemateriaaleista saatujen tutkimuksien havaintoja ja prosessorilla aikaisemmin tehtyjen ajosten kokemukseräistä tietoa ja lopputuloksia.

Biodieselin pientuotannossa ongelmakohdat ovat käytettävien raaka-aineiden laadussa ja siitä aiheutuvan prosessin toistettavuuden heikkenemisessä. Ajoparametrit pyrittiin määrittämään suorittamalla laboratoriomittakaavassa testejä, jotka olivat yhteneviä prosessorilla valmistuksen kanssa. Testien tuloksena havaittiin, että kriittisimmät parametrit ovat panossuhteiden määrittämisessä ja reaktioajoissa. Koska käytettävät raaka-aineet eivät ole tasalaatuisia, tulisi katalyyttimäärän panostuksen määrittämisessä menetelmänä käyttää happoemästitrausta jokaisesta käytettävästä raakaöljystä eräkohtaisesti. Titrauksella ei kuitenkaan aikaisemmin päästy haluttuihin tuloksiin, koska raaka-aineiden vesipitoisuudet ja epäpuhtaudet vaikuttavat titraukseen sekä esteröitymiseen oleellisesti.

Kerätyn lähdetiedon mukaisten kokemukseräisten tutkimusten perusteella käytettäessä raakaöljynä kierrätysöljyjä, kuten paistorasvat sekä rypsiöljy, asettuu oikea katalyyttimäärän panostus 1 m-%:iin öljyn määrästä. Aikaisemmissa testeissä suoritettujen titraustulosten mukaiset katalyyttipanostukset jäivät alle 1 m-%:n, ja lopputuotteissa oli huomattavia eroja ja verrattain vähän hyvälaatuisia biodieseliä.

Oikealla katalyyttipanostuksella lopputuotteen laatu saatiin paranemaan sekä laboratoriokoeajoissa että prosessoriajoissa. Ainoa poikkeus oli rypsiöljyä käytettäessä, jolloin rypsiöljyn mukana oleva ylimääräinen vesi aiheutti ei-toivottuja sivureaktioita. Näiden poistamiseen tulivaisuudessa tarvitaan esikäsitteilytoimenpiteitä, joilla rypsiöljyn vesipitoisuutta saadaan vähennettyä. Optimoinnissa muut ajoparametrit reaktioajoissa ja -olosuhteissa pyrittiin pitämään valmistajan työohjeen mukaisina, koska niiden vaikutus kokonaisuudessa oli vähäistä. Tämä ei kuitenkaan sulje pois prosessinseurantaa, koska esimerkiksi lämpöpannoista aiheutuvat ongelmat tasaisesta lämmityksestä on otettava huomioon ja mahdollisen oikean lämpötilan saavuttamiseksi täytyy asetusten olla haluttua korkeammat.

Lopputuotteen analysointi FTIR-analysoinnilla ja siitä luotava työohje laitteiston käytöstä tulee osaksi prosessitekniikan opiskelijoiden koulutusta. FTIR-analysoinnissa karakterististen piirteiden muuttumista seurattiin eri esteripitoisuuksisissa näytteissä. Niistä muodostettiin kalibroitikuvaajat, joilla analysoidun kohteen esteripitoisuutta voidaan selvittää hyödyntäen infrapunaspektrometriaa sekä tietotekniikan sovelluksia. FTIR-analyysin ongelmakohdat perustuvat laitteiston suorituskykyyn, jonka havaittiin antavan erilaisia tuloksia ajan kuluessa. Kalibroitikuvaajista määritettäviin tuloksiin tulisikin jatkossa suhtautua kriittisesti ja verrata FTIR-analyysin antamaa esteripitoisuuden tulosta aikaisemmin käytettyyn metanolitesttiin. Yksi vaihtoehto olisi valmistaa kalibroitiliuoksia ja luoda ennen analysointia uudet kalibroitikuvaajat. Tällä tavoin pystytään poissulkemaan FTIR-laitteiston mittausepätaarkkuus ajan kuluessa.

Kalibroitikuvaajien luomisen perustana käytettiin esteripitoisuutta, joka määritettiin yksinkertaisella metanolitestillä. Metanolitesti ei kuitenkaan vastaa standardin EN 14214 mukaista esteripitoisuuden kaasukromatografista määritystä. Biodieselin pientuottajat käyttävät metanolitestiä yleisesti, koska sillä saadaan läheisiä tuloksia verrattuna kaasukromatografisista testimenetelmistä saatuihin tuloksiin eikä menetelmä vaadi kalliita laitteistoinvestointeja. Jatkossa esteripitoisuuden määrittäminen tulisi suorittaa standardin EN 14214 mukaisilla menetelmillä, koska tällä tavoin esteripitoisuus pystytään määrittämään metanolitestiä tar-

kemmin. Tulevaisuudessa kaasukromatografisista menetelmistä saaduilla tiedoilla voidaan FTIR-analyysi vielä varmentaa ja sen antamia tuloksia tarkentaa.

Opinnäytetyö valmistui sille asetetussa aikataulussa. Kaikki prosessorilla ajettavat koeajot suoritettiin osana Oulun seudun ammattiopiston yksikköprosesseihin liittyvää kurssia opiskelijoiden kanssa, jolloin suoritettavat koeajot täytyi aikatauluttaa heidän lukujärjestyksensä mukaisesti. Lukujärjestyksiin sovittamisesta seurasi se, että koeajojen välissä oli pitkiäkin taukoja. Tämä viivästytti työn tekoa, mutta toisaalta antoi hyvät valmiudet paneutua lähdeaineistoon ja kirjallisen työn tuottamiseen.

Biodieselin valmistus ei minulle ollut entuudestaan tuttu. Työläin osuus oli työn aloittaminen nollassa ja paneutuminen lähdeaineistoon. Työtä tehdessä opin kuitenkin hakemaan monipuolisesti tietoa aihealueen sisällöstä sekä teoreettisesti että käytännön kokemuksista. Biodieselin pientuotanto ei asiana ole uusi, joten aiheesta löytyi varsin paljon kokemukseräistä tietoa Internetin keskustelupalstoilta. Näitä vinkkejä ja oletuksia täytyi kuitenkin kriittisesti harkita, ja ennen soveltamista käytäntöön tuli niille löytää jokin mahdollinen teoreettinen selitys muusta käytössä olevasta lähdemateriaalista. Kaikkiin työn aikana muodostuneisiin kysymyksiin ja ongelma-kohtiin kuitenkin löydettiin vastaukset työn erisidosryhmien vuorovaikutuksella ja työlle asetetut tavoitteet (liite 1) saavutettiin.

LÄHTEET

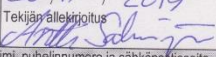
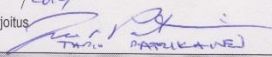
1. Nylund, Nils-Olof – Aakko-Saksa, Päivi 2007. Liikenteen polttoainevaihtoehtot. Kehitystilanneraportti. TEC TransEnergy Consulting Oy. Saatavissa: <http://www.motiva.fi/files/954/liikenteen-polttoainevaihtoehtot-----kehitystilanneraportti.pdf>. Hakupäivä 2.12.2014.
2. What is Biodiesel | Pacific Biodiesel. Pacific Biodiesel. Saatavissa: http://www.biodiesel.com/biodiesel/what-is-biodiesel_. Hakupäivä 2.12.2014.
3. Biodiesel (FAME) production and use in Europe. European Biofuels Technology Platform. Saatavissa: <http://www.biofuelstp.eu/biodiesel.html>. Hakupäivä 2.12.2014.
4. Neste Oil tuo uutta energiaa ASFE:hen. 2009. Lehdistötiedote 20.3.2009. Neste Oil. Saatavissa: <http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35;52;88;100;101;11701;12368>. Hakupäivä 31.3.2015.
5. Pahl, Greg 2008. Biodiesel: growing a new energy economy. Vermont: Chelsea Green Publishing Company.
6. EN 14214. 2014. Wikipedia. Saatavissa: http://en.wikipedia.org/wiki/EN_14214. Hakupäivä 2.12.2014.
7. BioGrade-tutkimushanke. 2007. Ehdotus biodieselin laadunvarmistus- ja omavalvontajärjestelmäksi. Tampere: Bionova engineering.
8. 3/27 test. 2015. Biopowered. Saatavissa: http://www.biopowered.co.uk/wiki/3/27_test. Hakupäivä 7.4.2015.
9. Öljykasviopas. Saatavissa: http://www.agronet.fi/rypsi2000/index_yleistietoa.html. Hakupäivä 9.12.2014.
10. Tuukkanen, Sanna 2007. Rypsimetyyliesterin tuotantopotentiaali, energiataaseet ja kannattavuuslaskelma maatilamittakaavaiselle valmistukselle. Pro

gradu -tutkielma. Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto, uusiutuvan energian koulutusohjelma.

11. Vihma, Antto – Aro-heinilä, Esa – Sinkkonen, Marko 2006. Rypsi biodieselin (RME) maatilatuotannon kannattavuus. MTT:n selvityksiä 115. Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus. Helsinki: MTT. Saatavissa: <http://www.mtt.fi/mtts/pdf/mtts115.pdf>. Hakupäivä 9.12.2014.
12. Tähtinen, Anna 2007. Biodieselin valmistus kasviöljyistä vaihtoesteröintimenetelmällä. Kandidaatintutkielma. Helsinki: Helsingin yliopisto, kemian opettajankoulutusyksikkö.
13. Demirbas, Ayhan 2008. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. Lontoo: Springer.
14. Nieminen, Mari 2012. Ajoparametrien vaikutus tuotteen saantoon biodieselin valmistuksessa. Opinnäytetyö. Tampere: Tampereen ammattikorkeakoulu, paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan koulutusohjelma. Saatavissa: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/46411/Nieminen_Mari.pdf?sequence=1. Hakupäivä 9.12.2014.
15. Kannisto, Roope 2012. Biodieselin valmistus – prosessin seuranta ja tuotteen laadunvarmistus. Opinnäytetyö. Turku: Turun ammattikorkeakoulu, bio- ja elintarviketekniikka, laboratoriotekniikka. Saatavissa: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/42267/Kannisto_Roope.pdf?sequence=1. Hakupäivä. 9.12.2014.
16. Lehtiniemi, Kalle – Turpeenoja, Leena 2007. Abi kemia. Keuruu: Otava.
17. Happo-emästitraus. 2013. Wikipedia. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Happo-em%C3%A4stitraus>. Hakupäivä 12.1.2015.
18. SOL.10 ® 400 Professional biodiesel erä-prosessorin käyttöohje. Preseco Oy.
19. Jaarinen, Soili – Niiranen, Jukka 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita.

20. Analyysimenetelmät. 5.4. Infrapunaspektrometria. Opetushallitus. Saatavissa: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-4_infrapunaspektrometria.html. Hakupäivä 18.1.2015.
21. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2001. Thermo Nicolet. Saatavissa: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>. Hakupäivä 21.1.2015.
22. Williams, Sharon – Sellors, Jerry – Wells, Simon – Green, Seer. 2007. Biodiesel Concentration Measurements Using Spectrum OilExpress. PerkinElmer, Inc. Saatavissa: http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/APP_BiodieselConcentrationMeasurementsUsingSpectrumOilExpress.pdf. Hakupäivä 11.2.2015.

LÄHTÖTIETOMUISTIO

Työn tiedot	Tekijä ¹ Antti Salmijärvi <input type="text"/>	Tilaaaja ² OSAO Kaukovainio tekniikan yksikkö	
	Tilaaajan yhdyshenkilö ja yhteystiedot ³ Tapio Patrikainen <input type="text"/>		
	Työn nimi ⁴ Biodiesel-prosessi		
	Työn kuvaus ⁵ Biodieselin valmistus vaihtoesteröimällä tuorerypsiöljystä ja uppokuumennusrasvasta. Saadun tuotteen ominaisuuksien määrittäminen. Työssä käytetään OSAO:n kaukovainion tekniikan yksikössä olevaa Biodieselin teko laitteistoa.		
	Työn tavoitteet ⁶ -Vaihtoesteröinti prosessi -Ajon optimointi rypsiöljylle -Panossuhteiden määrittäminen -Saadun biodieselin ominaisuuksien määrittäminen FTIR-analyysillä -Työohjeet FTIR-laitteen käyttöön		
	Tavoiteaikataulu ⁷ Kevät 2015		
	Päiväys ja allekirjoitukset ⁸ 26/11/2014 Tekijän allekirjoitus 		26/11/2014 Tilaaajan allekirjoitus 
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tekijän nimi, puhelinnumero ja sähköpostiosoite. 2. Työn teettävän yrityksen virallinen nimi. 3. Sen henkilön nimi ja yhteystiedot, joka yrityksessä valvoo työn suoritusta. 4. Työn nimi voi olla tässä vaiheessa työnimi, jota myöhemmin tarkennetaan. 5. Työ kuvataan lyhyesti. Siinä esitetään muun muassa työn tausta, lähtötilanne ja työssä ratkaistavat ongelmat. 6. Esitetään lyhyesti ja selvästi työn tavoitteet. 7. Esitetään projektin tavoiteaikataulu. Silloin, kun työllä on välitavoitteita, myös ne merkitään aikatauluun. Tavoiteaikataulun ja oppilaitoksen yleisaikataulun perusteella tekijä laatii oman aikataulunsa. 8. Lähtötietomuuisto päivätään ja sen allekirjoittavat tekijä ja tilaaajan yhdyshenkilö 		

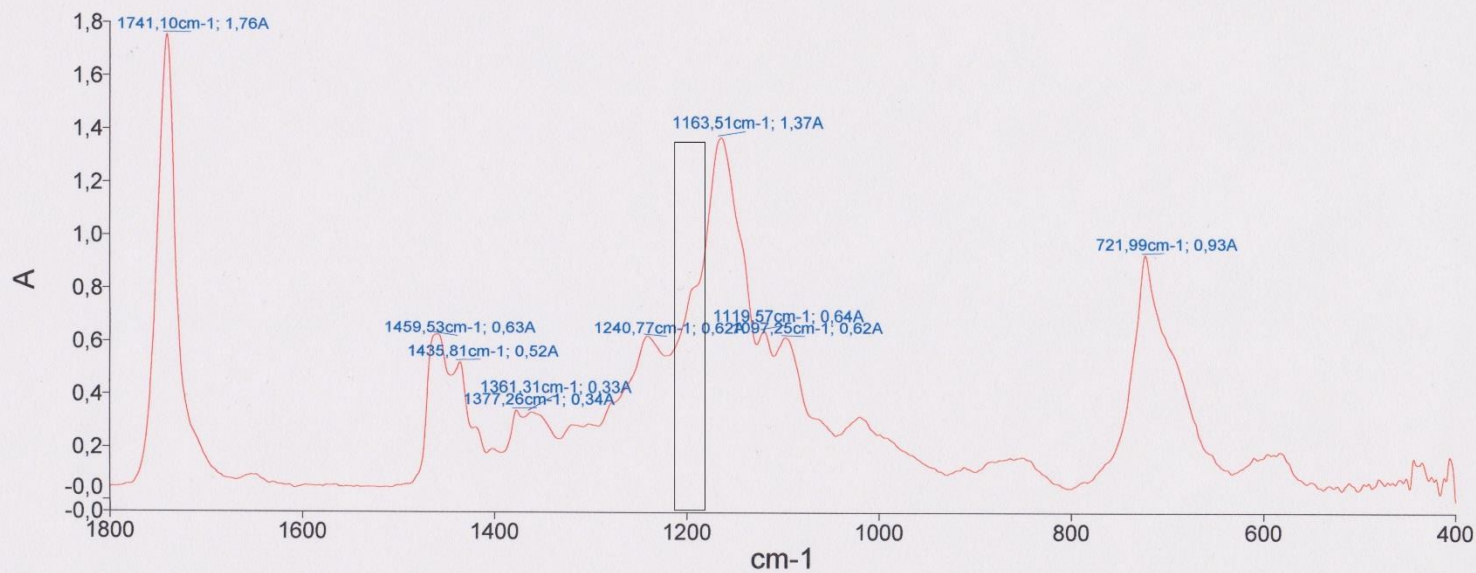
200L Full Batch

Titration Result (ml)	NaOH (grams)	KOH (grams)	KOHCH ₃ (grams)
0	700	980	3166
0,1	720	1000	3230
0,2	740	1020	3294
0,3	760	1040	3358
0,4	781	1061	3426
0,5	801	1081	3490
0,6	820	1100	3554
0,7	840	1118	3610
0,8	860	1140	3682
0,9	880	1160	3746
1	900	1180	3810
1,1	921	1199	3874
1,2	941	1221	3943
1,3	960	1240	4007
1,4	980	1260	4071
1,5	1000	1280	4135
1,6	1020	1300	4199
1,7	1040	1320	4263
1,8	1061	1339	4327
1,9	1081	1361	4395
2	1100	1380	4459
2,1	1120	1400	4523
2,2	1140	1420	4587
2,3	1160	1440	4651
2,4	1180	1460	4715
2,5	1199	1480	4779
2,6	1221	1501	4847
2,7	1240	1520	4911
2,8	1260	1540	4975
2,9	1280	1560	5039
3	1300	1580	5103
3,1	1320	1600	5167
3,2	1339	1620	5231
3,3	1361	1641	5299
3,4	1380	1661	5363
3,5	1400	1680	5427

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:52

Analyst
Date

Oppilas
20. helmikuuta 2015 10:52

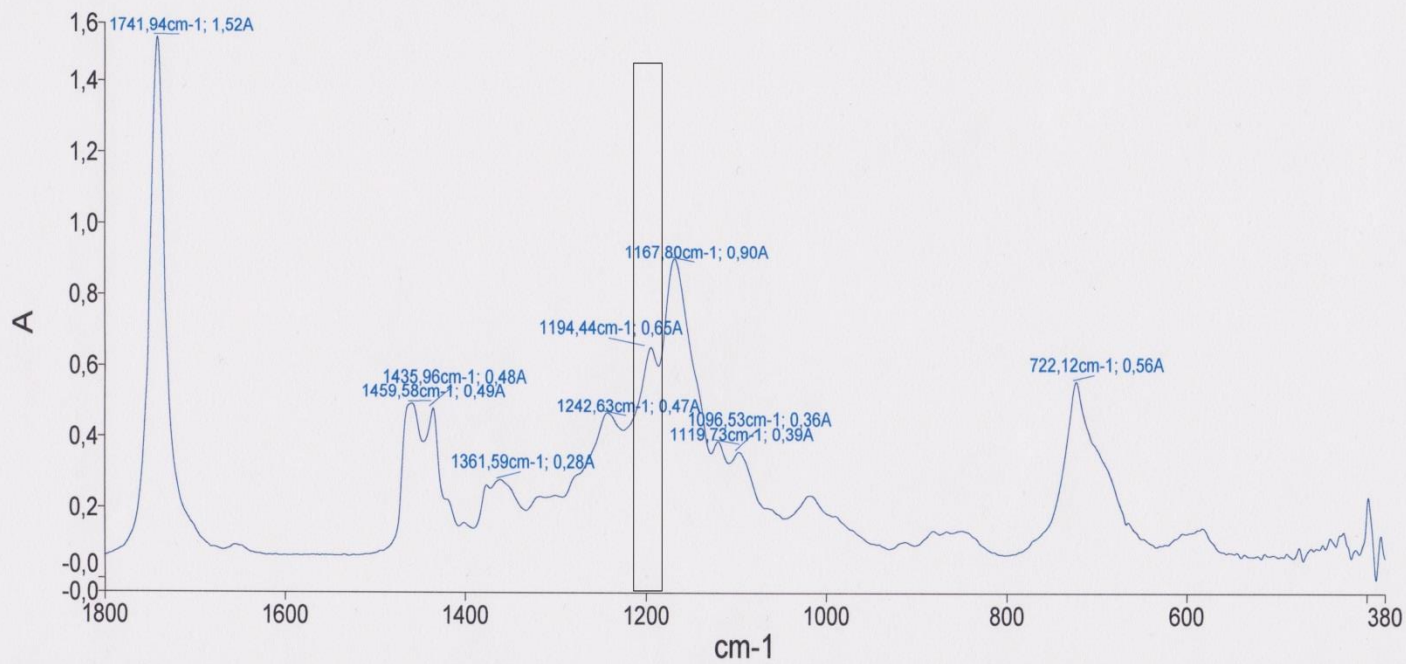


Sample Name	Description	Quality Checks
60Biodiesel_1_1	Sample 001 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:53

Analyst
Date

Oppilas
20. helmikuuta 2015 10:53

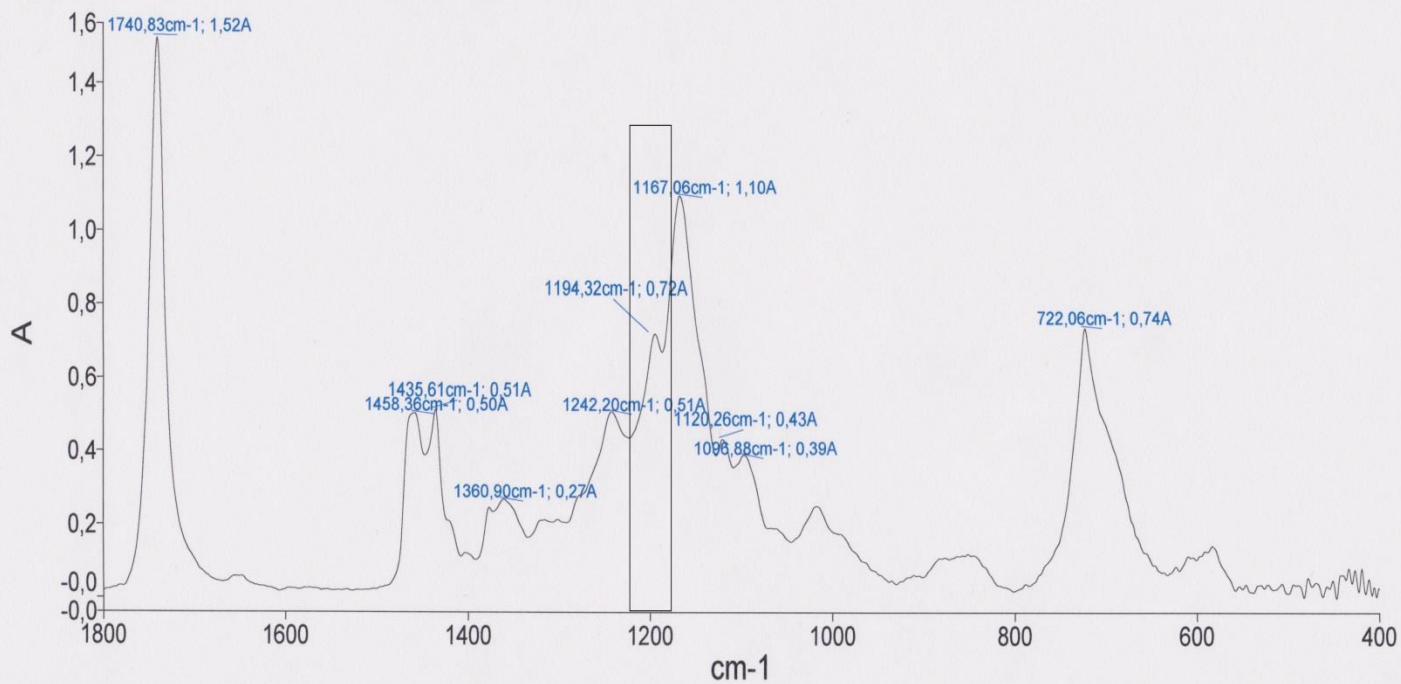


Sample Name	Description	Quality Checks
70Biodiesel_1_1	Sample 339 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 20 2015	The Quality Checks do not report any warnings for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:53

Analyst
Date

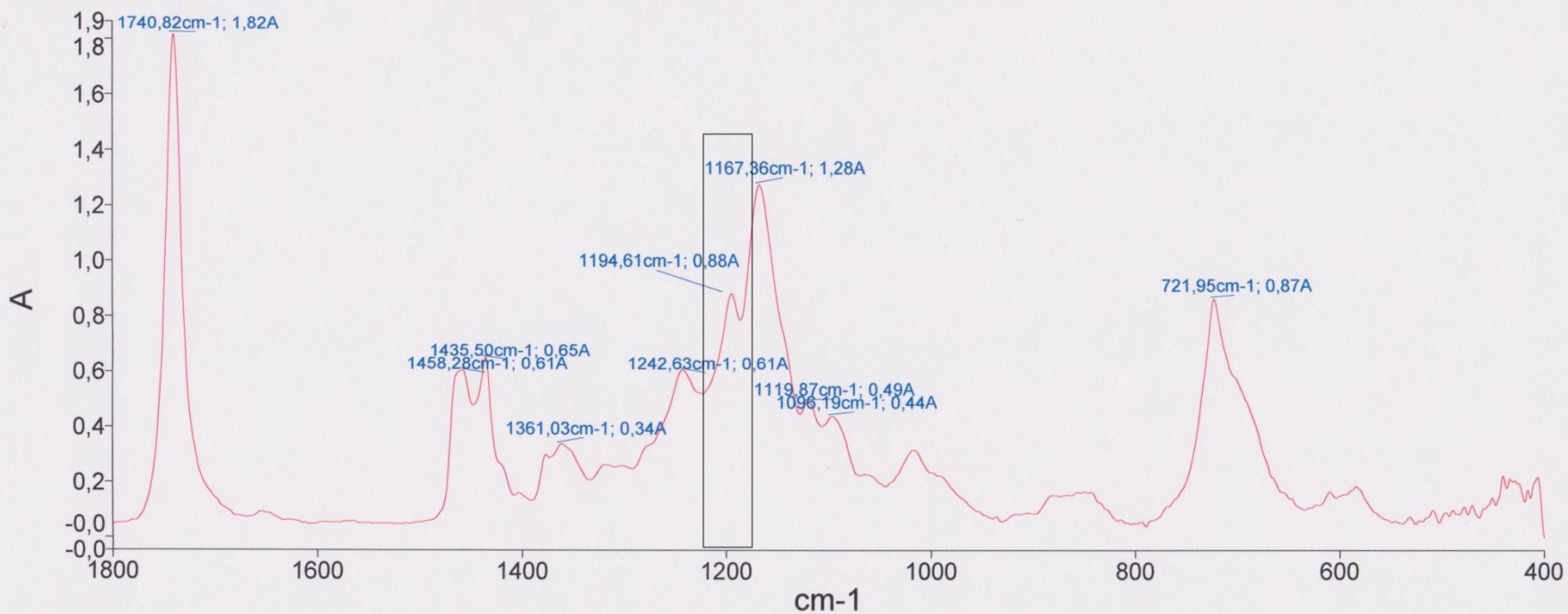
Oppilas
20. helmikuuta 2015 10:53



Sample Name	Description	Quality Checks
80Biodiesel_1_1	Sample 003 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10
20. helmikuuta 2015

Analyst Oppilas
Date 20. helmikuuta 2015 10:54

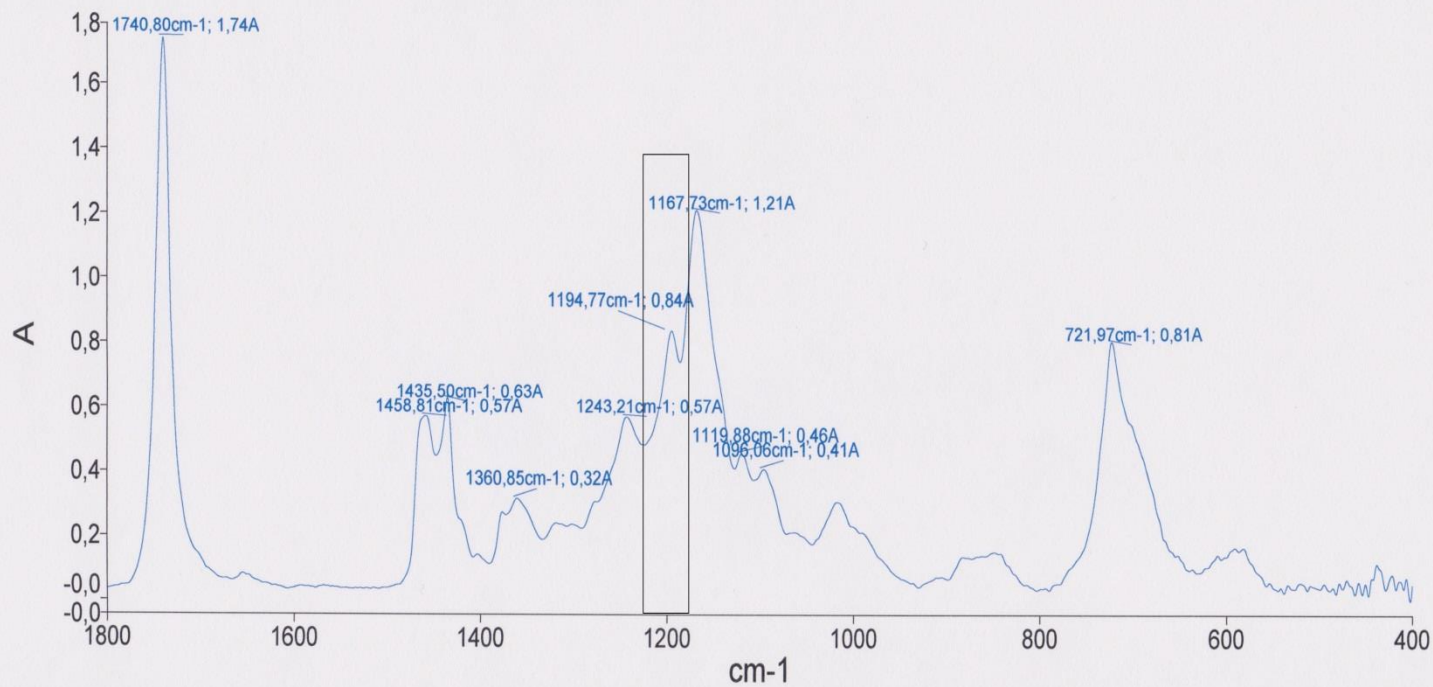


Sample Name	Description	Quality Checks
86Biodiesel_1_1	Sample 004 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:54

Analyst
Date

Oppilas
20. helmikuuta 2015 10:54

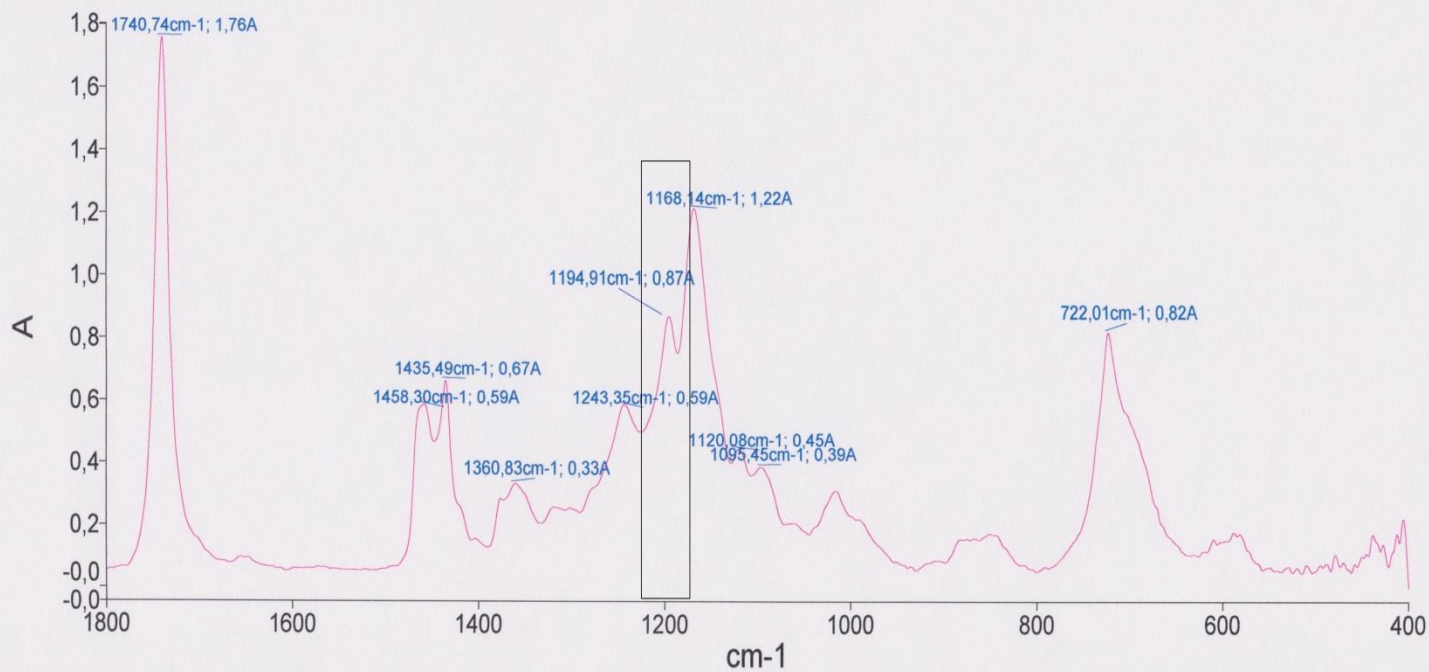


Sample Name	Description	Quality Checks
88Biodiesel_1_1	Sample 005 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to multiple warnings for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:55

Analyst
Date

Oppilas
20. helmikuuta 2015 10:55

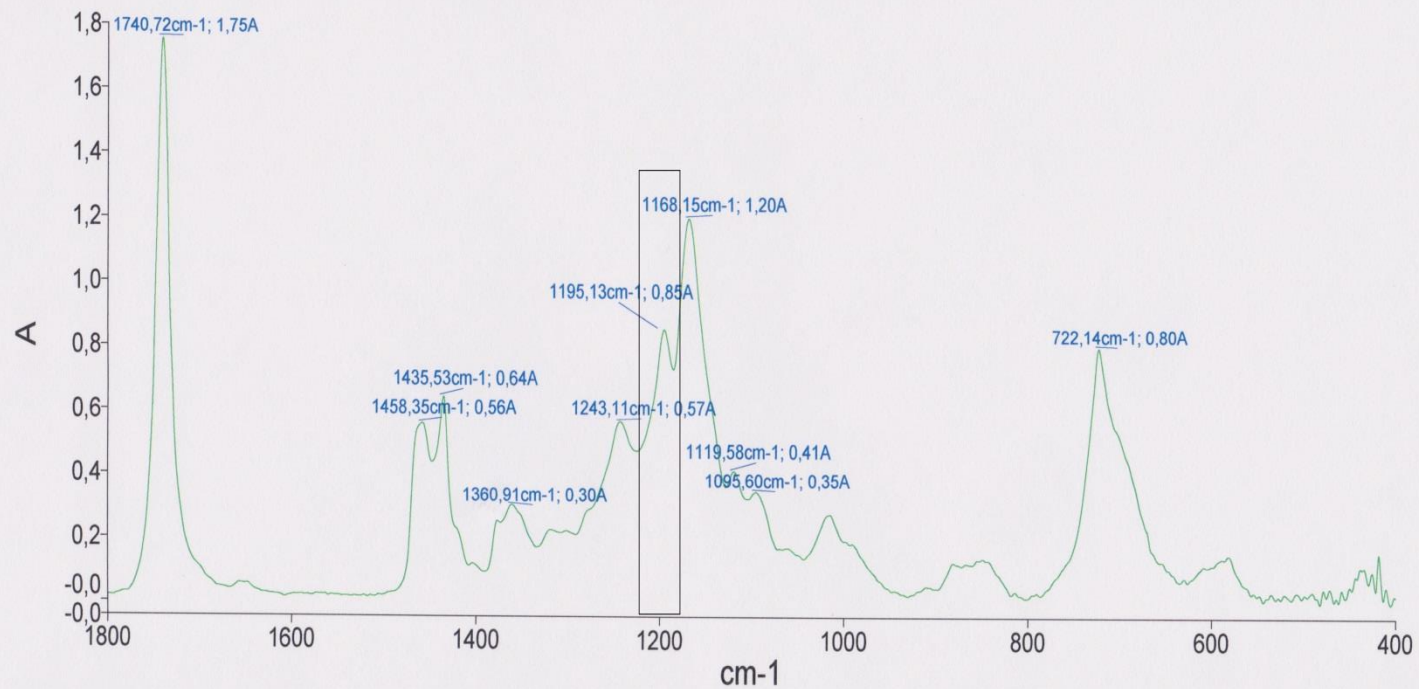


Sample Name	Description	Quality Checks
90Biodiesel_1_1	Sample 006 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:55

Analyst
Date

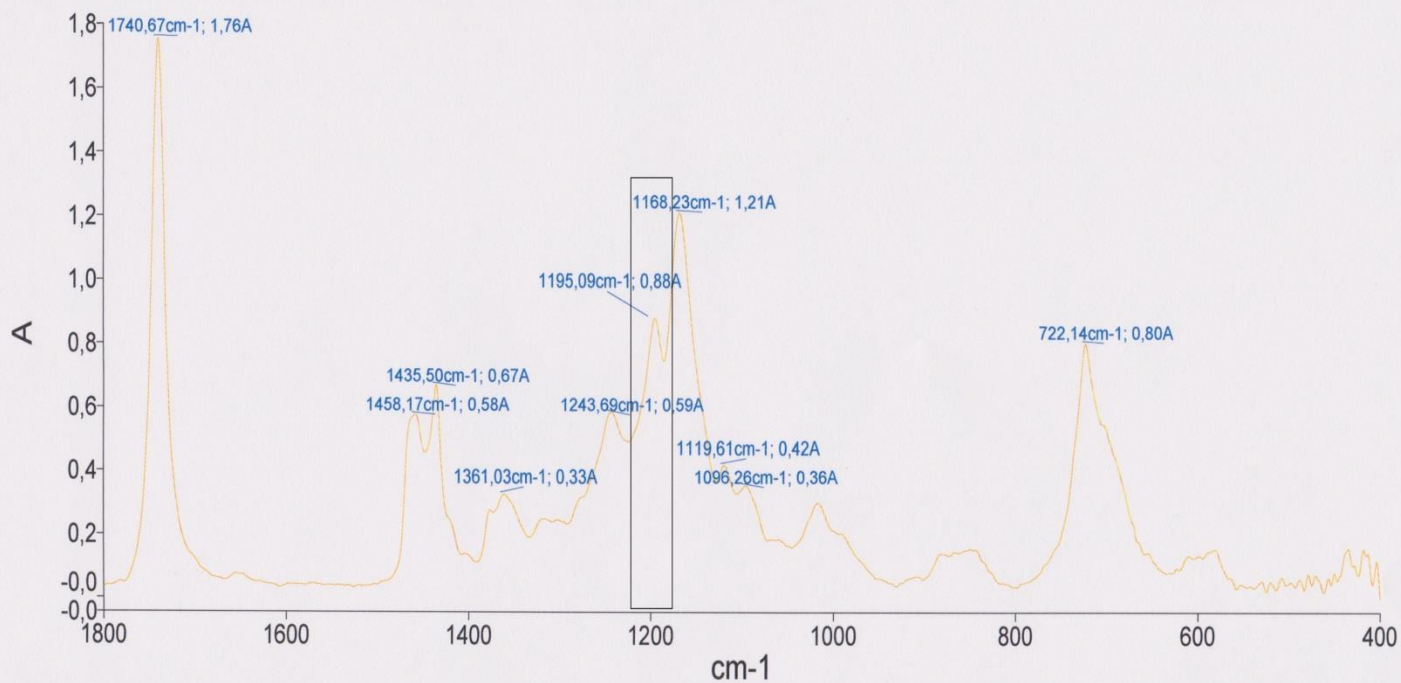
Oppilas
20. helmikuuta 2015 10:55



Sample Name	Description	Quality Checks
92Biodiesel_002_1_1	Sample 009 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:55

Analyst Oppilas
Date 20. helmikuuta 2015 10:55

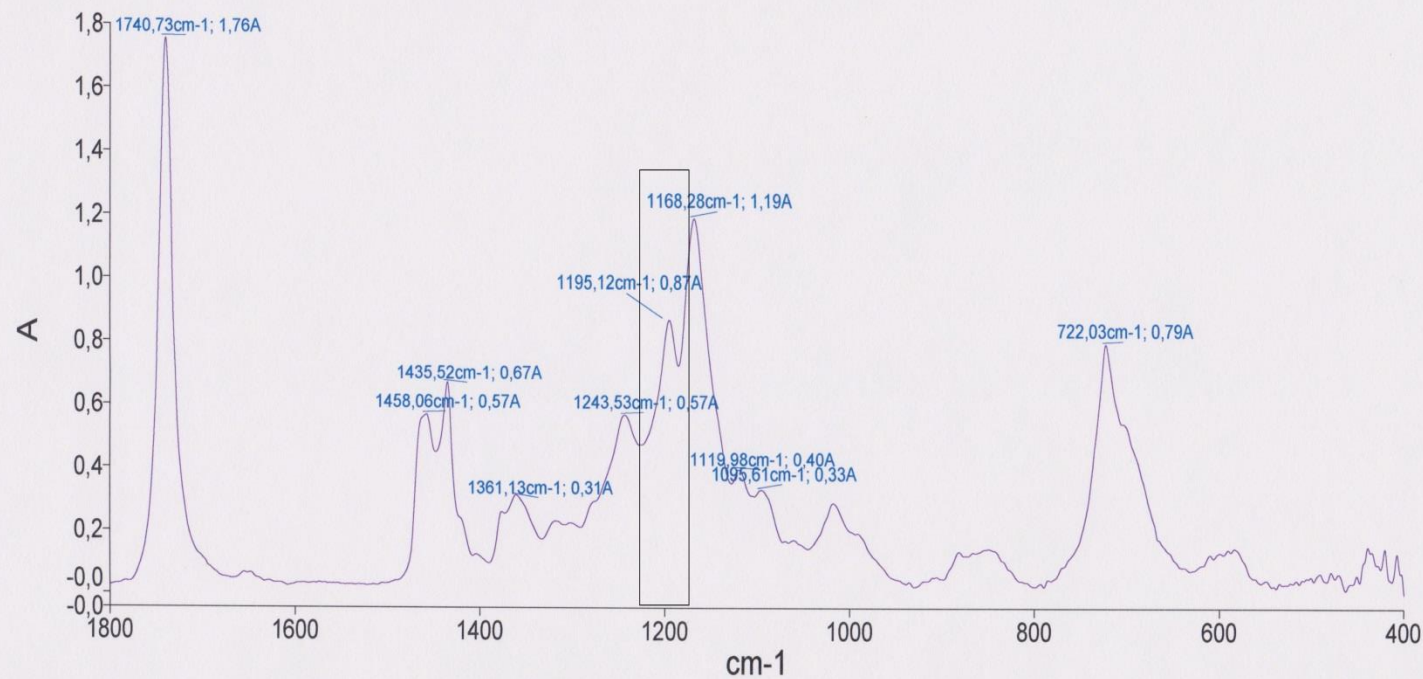


Sample Name	Description	Quality Checks
94Biodiesel_002_1_1	Sample 012 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:55

Analyst
Date

Oppilas
20. helmikuuta 2015 10:55

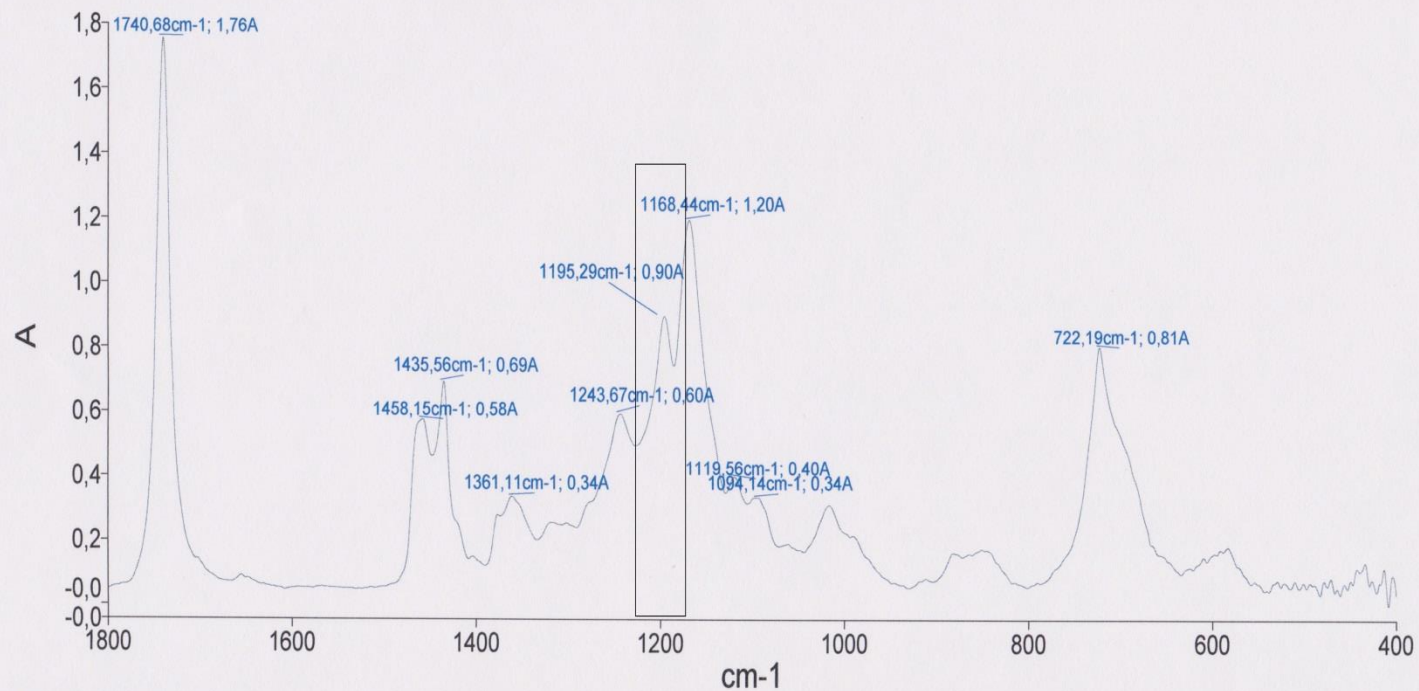


Sample Name	Description	Quality Checks
96Biodiesel_002_1_1	Sample 015 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample.

PerkinElmer Spectrum Version 10.03.02
20. helmikuuta 2015 10:56

Analyst
Date

Oppilas
20. helmikuuta 2015 10:56



Sample Name	Description	Quality Checks
98Biodiesel_002_1_1	Sample 018 By Oppilas Date perjantai, helmikuu 13 2015	The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample.

Työohje biodieselin FTIR-analysointiin PerkinElmer Frontier UATR-laitteistolla

HUOM! Kristallilevy ja kiristin tulee puhdistaa joka käyttökerran jälkeen huolellisesti. Huolimaton puhdistus voi vaikuttaa seuraaviin testeihin oleellisesti.

1. Avaa Spectrum ohjelmisto työpöydältä



2. Asetuksien ja tallennuskansion valinta

- Instrument -välilehdeltä voit muuttaa ajolle määritettäviä asetuksia. Alku- ja loppupisteiden valinta määritetään alkamaan 1800 cm^{-1} aaltoluvusta, koska identifioinnin kannalta oleellisin sormenjälkialue sijaitsee 1500 cm^{-1} pienimmillä aaltolukuarvoilla

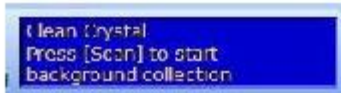


- Tallennuskansio valitaan klikkaamalla historiapuusta (Data Explorer) Sample Table ja määritetään Save Locationiksi C:\pel_data\oppilas. Tallennusnimen voi vaihtaa Sample ID -kohdasta.



3. Taustaspektri

- Spektrin ajo aloitetaan skannaamalla taustan spektri tyhjästä suunnatusta lisälaitteesta. Ennen taustanajoa tulee kristallin olla puhdistettu isopropanolilla. Skannaus suoritetaan painamalla Scan ruudun yläreunassa olevasta komentorivistä. Spectrum -ohjelmisto ilmoittaa sinisessä inforuudussa vaiheiden etenemisen.



4. Spektrinajo näytteestä

- Kunnes tausta on ajettu onnistuneesti, pipetoi pari tippaa tutkittavaa näytettä kristallihavaintsijalle ja aloita skannaus painamalla Scan.

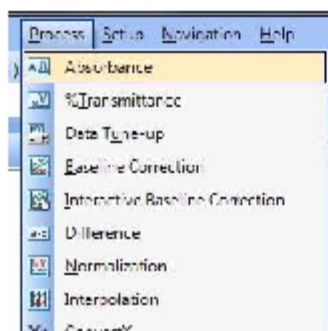


- Ennen kuin ohjelmisto voi suorittaa skannauksen tulee kristallihavaintsijan yläpuolella olevalla kiristimellä puristaa näyte havaintsijan keskelle. Seuraa näytössä olevaa palkkia samalla kiristäen, kunnes palkki saavuttaa arvon 100. Skannaus voidaan tämän jälkeen suorittaa klikkaamalla uudelleen Scan.



5. Spektrin muokkaus tulkittavaan muotoon

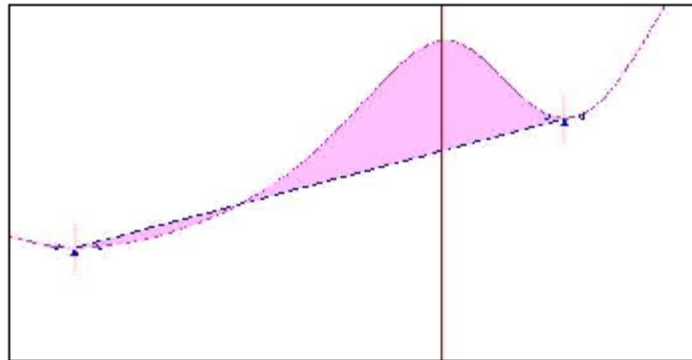
- Saatua transmittanssimuotoinen raakaspektri tulee ajon jälkeen muokata tulkittavaan muotoon. Spektrille tulee tehdä peruslinjan oikaisu (Baseline correction) sekä normalisointi (Normalization) ja lopulta muutetaan transmittanssimuotoinen spektri absorbanssimuotoon (Absorbance). Muokkaus suoritetaan valitsemalla Process -alavetovaikeosta haluttu toiminto.



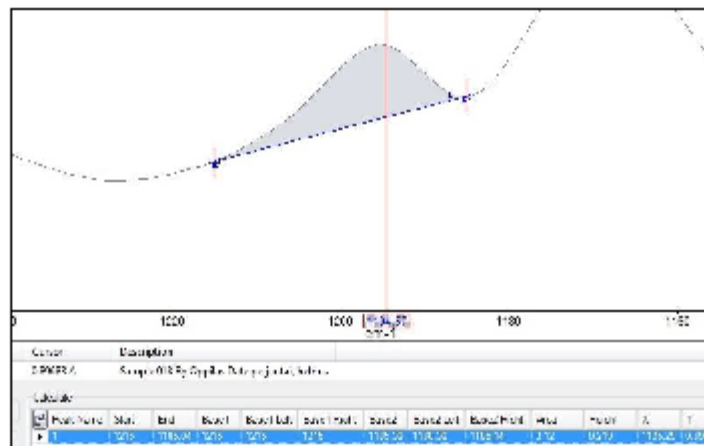
- Muokatut spektrit ilmestyvät samalle ruudulle muokkaamattoman spektrin kanssa. Alhaalla olevasta listasta voidaan poistaa tarpeettomat spektrit tulkinnan helpottamiseksi.

6. Spektrivyon pinta-alan ja korkeuden määrittäminen

- Seuraavaksi tulee määrittää spektrin 1200 cm^{-1} :n aaltoluvulla olevan piikin pinta-ala sekä korkeus. Mittaus suoritetaan Spectrum -ohjelman automaattisella havaitsemistyökalulla (Peak Area/Height), joka löytyy näytön oikealla olevasta listasta. Klikkaamalla havaitsemistyökalua spektrin ylle ilmestyy punainen määrittämissiiva, joka vedetään hiirellä halutun vyön ylle. Alhaalla olevasta taulukosta klikataan Add ja pinta-ala määrittyy.



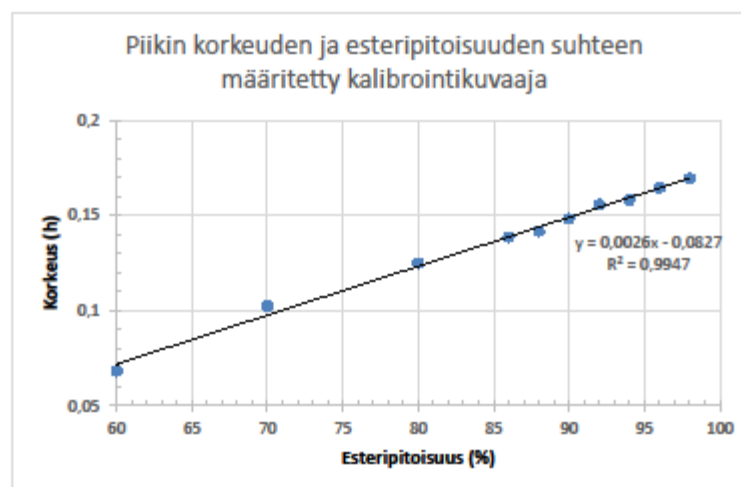
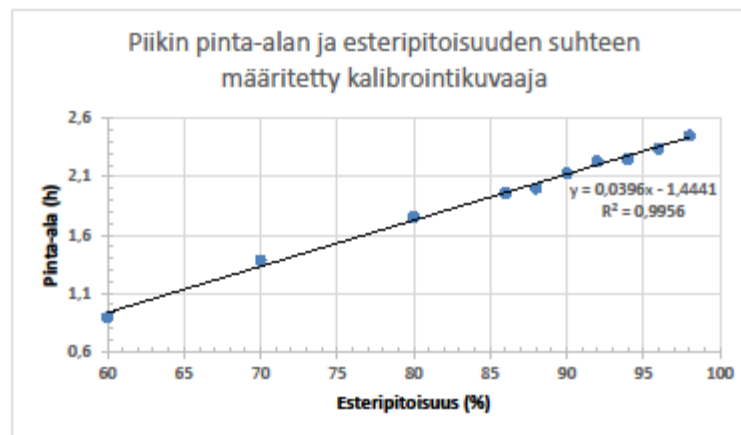
- Automaattinen havaitseminen määrittää mittauksen alku- ja loppupisteet laaksojen pohjille. Syntyvä pinta-alan mittaus leikkaa vasemmalla olevaa spektriivivaa ja antaa tutkimisen kannalta virheellisen tuloksen. Jotta analysointi onnistuu, tulee alkupisteen ja loppupisteen rajaama ikkuna määrittää alkamaan aaltoluvusta 1215 cm^{-1} ja loppumaan aaltolukuun 1185 cm^{-1} .



- Alhaalla olevasta listauksesta voidaan nyt lukea saadut pinta-ala (Area) sekä korkeus (Height).

7. Esteripitoisuuden määrittäminen

- Suoraan kuvaajasta
 - Saatuja tietoja soveltaen esteripitoisuus voidaan määrittää käyttämällä ohessa olevia taulukoita. Saatu pinta-ala tai korkeus merkitään Y-akselille ja piirretään suora viiva trendiviivalle. Yhtymäkohdasta piirretään suora viiva alas X-akselille. X-akselilta pystytään lukemaan näytteen esteripitoisuus.



- Laskemalla
 - Käyttämällä kuvaajista saatuja kalibrointiyhtälöitä
 - Pinta-ala: $y = 0,0396x - 1,4441$
 - Korkeus: $y = 0,0026x - 0,0827$
 - Yhtälöistä ratkaistaan esteripitoisuuden arvo (x) johtamalla yhtälöt haluttuun muotoon:
 - Esteripitoisuus pinta-alan mukaan: $x = \frac{y_{Area} + 1,4441}{0,0396}$
 - Esteripitoisuus korkeuden mukaan: $x = \frac{y_{Height} + 0,0827}{0,0026}$
 - Laskuissa y-arvona käytetään mitoitustyökalulla saatua pinta-alan tai korkeuden arvoa.

lit	Area	Height	X
3,12	0,218	1	

8. Spektrin suurimpien arvojen merkintä ja tulostus

- Ennen tulostusta spektriin voidaan merkitä suurimpien absorbanssi- tai transmittanssipeikkien lukuarvot. Merkintä tapahtuu klikkaamalla piikkien havaitsemistyökalua (Peak Detection). Näytön alaosaan ilmestyy taulukko, johon voidaan määrittää halutut tiedot. Koska spektrissä on useita piikkejä, ei ole tarpeellista merkitä kuin 10 suurinta piikkiä. X Positionilla ja Y Valuella voidaan määrittää, halutaanko tulostukseen mukaan sekä aaltolukuarvo X-akseliilta sekä transmittanssi- tai absorbanssi-arvo Y-akseliilta.

- Arvot saadaan spektriin klikkaamalla oikealla listassa olevaa Labels – kuvaketta. Arvoja voidaan järjestellä selkeämmäksi vetämällä hiirellä niitä haluttuihin kohtiin.
- Tulostus suoritetaan File -alasetoivalikosta valitsemalla tulostuksen esikatselu (Print Preview). Käyttäjän hyväksyessä esikatselun voidaan kuva tulostaa.

9. Lopputoimet

- Kristallilevy ja puristimen alaosa tulee puhdistaa isopropyleenillä huolellisesti.
- Tietokoneen voi sammuttaa **mutta FTIR-laitteisto tulee jättää päälle!!!**