

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Laboratoriotekniikka

2012

Roope Kannisto

# BIODIESELIN VALMISTUS

– prosessin seuranta ja tuotteen laadunvarmistus



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU  
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Bio- ja elintarviketekniikka | Laboratoriotekniikka

Toukokuu 2012 | 54 sivua

Ohjaaja: Hanna Hänninen, tuntiopettaja

Roope Kannisto

# BIODIESELIN VALMISTUS - PROSESSIN SEURANTA JA TUOTTEEN LAADUNVARMISTUS

Tämän opinnäytetyön lähtökohtana oli kehittää ohjeistus ammattiopisto Livian Tuorlan toimipisteessä tapahtuvaan biodieselin valmistukseen. Ohjeistuksen luomisen lisäksi työssä tutkitaan valmistetun biodieselin laatua, kehitetään ratkaisuja mahdollisiin prosessissa ilmeneviin ongelmakohtiin ja tutkitaan mahdollisuuksia valmistusprosessin yhteydessä tapahtuvaan analytiikkaan.

Työn teoriaosassa käsitellään dieselin ja biodieselin välisiä kemiallisia ja fysikaalisia eroja sekä biodieselin valmistukseen käytettäviä menetelmiä. Myös biodieselin laatuvaatimukset ja niiden ominaisuuksien tutkimiseen käytetyt analyysimenetelmät poikkeavat huomattavasti fossiilisen dieselpolttoaineen tutkimuksiin käytetyistä menetelmistä.

Prosessiohjeistuksen kehittäminen aloitettiin perehtymällä valmistuksen käytäntöihin sekä itse laitteen käyttöön. Prosessiin perehtymisen jälkeen luotiin "Prosessioperaattorin käsikirja", jonka avulla biodieselin tuotantoprosessista saadaan standardoidumpi prosessi. Käsikirjassa on myös ohjeistus yksinkertaiseen tuotannon yhteydessä tapahtuvaan analytiikkaan.

Suoritettavien laatututkimusten lähtökohtana käytettiin standardia SFS-EN 14214 sekä Biograde-projektissa kehitettyä ehdotusta pienmittakaavan biopolttoaineiden tuottajien laadunvarmistusmenetelmäksi. Määritettävien parametrien valinnan jälkeen analyysit suoritettiin ja niiden tuloksia analysoitiin vertaamalla niitä standardissa asetettuihin raja-arvoihin.

Analyysien tulosten ja prosessiin tutustumisen perusteella Livian biodieselin tuotantoprosessista saatava polttoaine on suurilta osin standardin SFS-EN 14214 mukaista. Prosessin kehityskohteita tutkittaessa huomattiin suurimpien kehityskohteiden liittyvän valmiin biodieselin suureen vesipitoisuuteen sekä käytettävien raaka-aineiden vaihtelevaan laatuun.

ASIASANAT:

biodiesel, polttoaineet, biopolttoaineet, bioenergia, petrokemia, vaihtoesteröinti

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food technology | Laboratory Technology

May 2012 | 54 pages

Instructor: Hanna Hänninen, Lecturer

Roope Kannisto

# BIODIESEL PRODUCTION – PROCESS MONITORING AND QUALITY ASSURANCE OF THE PRODUCT

The goal of this thesis was to develop instructions for the production process of biodiesel at Livia vocational school, situated in Tuorla. In addition to the development of the instructions, the quality of the produced biodiesel is analyzed, the problematics of the process are determined, and the possibility of on-site-analyses is researched.

In the theory part of this thesis the chemical and physical differences between diesel and biodiesel are discussed, as are also the many different ways of producing biodiesel. Because of the physical and chemical differences, the quality requirements and the methods used for researching biodiesel quality differ greatly from the analysis methods used for fossil based diesel fuel.

The development of the instructions was begun by getting to know the special characteristics of the production process and the equipment. After the process had been examined, a thorough manual of process operation was created. The manual allows the manufacturing process to be more standardized and also contains instructions for simple analysis methods than can be performed on site.

The standard SFS-EN 14214 and a suggestion for a quality assurance protocol for small-scale biofuel producers (developed in the Biograde-project) were used as the basis for the selection of the quality analyses to be performed. After the analyses had been selected, they were carried out and their results were compared with the limits stated in the standard SFS-EN 14214.

According to the results and the examination of the entire production process, the quality of the biodiesel produced in the process is mostly within the limits stated in the standard SFS-EN 14214. When the process was examined for possible problematics, it was found that the biggest problems in the production process at Livia relate to the amount of water present in the final product and the varying quality of the raw materials used.

## KEYWORDS:

biodiesel, biofuels, bioenergy, fuels, petrochemistry, transesterification

# SISÄLTÖ

<b>KÄYTETYT LYHENTEET JA TERMIT</b>	<b>7</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>8</b>
<b>2 EUROOPAN UNIONIN ENERGIAPOLITIIKASTA</b>	<b>9</b>
<b>3 DIESEL JA BODIESEL</b>	<b>10</b>
3.1 Dieselmoottori	11
3.2 Kasviöljyjen käyttö dieselmoottorissa	12
3.2.1 Triglyseridit	13
3.2.2 Rasvahapot	14
3.3 Biodiesel	17
3.4 Muita biopolttoaineita	19
<b>4 BODIESELIN VALMISTUS VAIHTOESTERÖIMÄLLÄ</b>	<b>20</b>
4.1 Emäskatalysointi	21
4.2 Happokatalysointi	23
4.3 Muita menetelmiä	24
<b>5 BODIESELIN LAATUVAATIMUKSET</b>	<b>25</b>
<b>6 PIENMITTAKAAVAN BODIESEL TUOTANTO</b>	<b>28</b>
6.1 Prosessikuvaus	28
6.2 Työturvallisuus	31
6.3 Käytetyt raaka-aineet	32
6.4 Ohjeistuksen luominen biodieselin tuotantoon	33
<b>7 BODIESELIN LAATUPARAMETRIT</b>	<b>34</b>
7.1 Happoluvun määrittäminen	35
7.2 Jodiluvun määrittäminen	36
7.3 Vesipitoisuuden määrittäminen	38
7.4 Viskositeetin määrittäminen	39
7.5 Lämpöarvon määrittäminen	41
<b>8 TULOKSET</b>	<b>44</b>
8.1 Happoluku	45

8.2 Jodiluku	46
8.3 Vesipitoisuus	47
8.4 Viskositeetti	48
8.5 Lämpöarvo	49
<b>9 PROSESSIN KEHITTÄMISEHDOTUKSIA</b>	<b>50</b>
<b>10 YHTEENVETO</b>	<b>52</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>53</b>

## LIITTEET

Liite 1. Prosessioperaattorin käsikirja

## KUVAT

Kuva 1. Dieselöljyn jalostusprosessi (Neste Oil, 2012a [viitattu 16.4.2012]).	10
Kuva 2. Dieselmootorin toiminta (Encyclopedia Britannica, 2012 [viitattu 2.4.2012]).	11
Kuva 3. Esimerkki tyydyttymättömän ja tyydyttyneen triglyseridin rakenteesta.	13
Kuva 4. Oleiinihapon <i>cis-trans</i> -isomeria.	15
Kuva 5. Biodieselin valmistusprosessi.	29
Kuva 6. Arndt GmbH BD-500. Vasemmalla esisekoitin ja oikealla itse reaktori (Arndt GmbH, 2008a [viitattu 4.3.2012]).	30
Kuva 7. Arndt BD-500 PI-kaavio (Arndt GmbH, 2008b).	31
Kuva 8. Happoluvun määrityksen värinmuutos.	36
Kuva 9. Jodiluvun määrityksen värinmuutosreaktio.	37
Kuva 10. Vesipitoisuuden määrityksen mittausjärjestelyt.	39
Kuva 11. Kuulaviskosimetrin valmistelu mittausta varten.	40
Kuva 12. Pommikalorimetrin rakenne (University of Florida, 2006 [viitattu 13.3.2012]).	42

## KUVIOT

Kuvio 1. Maailman kasviöljytuotanto vuonna 2008 (USDA, 2009).	17
---	----

## TAULUKOT

Taulukko 1. Yleisimpiä luonnon triglycerideissä tavattavia rasvahappoja (Bruice, 2010).	16
Taulukko 2. Biodieselin tuotantoprosessiin sopivat ja sopimattomat materiaalit (Bionova Engineering, 2007).	19
Taulukko 3. Standardin SFS-EN 14214 parametrit ja raja-arvot (SFS RY, 2010).	26
Taulukko 4. Parametrien mittauksissa käytettävät standardimenetelmät (SFS RY, 2010).	27
Taulukko 5. Biodieselin tuotantotilan vaatimat ilmanvaihtokertoimet (Arndt GmbH, 2008b).	32
Taulukko 6. Biograde-hankkeen ehdotukset laadunvarmistukseen liittyvistä mittauksista luokan I biodiesellaitoksille (Bionova Engineering, 2007).	34
Taulukko 7. Happolukumääritysten tulokset.	45
Taulukko 8. Jodilukumääritysten tulokset.	46
Taulukko 9. Vesipitoisuusmääritysten tulokset.	47
Taulukko 10. Viskositeettimääritysten tulokset.	48
Taulukko 11. Lämpöarvomääritysten tulokset.	49

## KÄYTETYT LYHENTEET JA TERMIT

ATEX:	Tilojen ja laitteiden räjähdys-suojausluokittelu
Biodiesel:	Uusiutuvista raaka-aineista valmistettu metyyliesterien seos, jota voidaan käyttää dieselmoottorin polttoaineena
Diesel:	Raakaöljyn jakotislauksesta saatava keskitislejae
FAME:	Fatty Acid Methyl Ester (Rasvahapon metyyliesteri)
Happoluku:	Ilmaisee vapaiden rasvahappojen neutralointiin tarvittavan emäksen määrän. Ilmoitetaan muodossa mg KOH/g
Jodiluku:	Ilmaisee biodieselin tyydyttymättömyysasteen, eli kertoo kaksoissidosten määrästä
Lämpöarvo:	Kertoo polttoaineen energiasisällöstä. Ilmoitetaan muodossa MJ/kg
Oktaaniluku:	Kuvaa polttoaineen puristuskestävyyttä. Määritetään vertaamalla aineen syttymisherkkyyttä iso-oktaanin ja n-heptaanin erilaisiin seoksiin
RES-direktiivi:	Uusiutuvan energian direktiivi 2009/28/EY
RME:	Rapeseed Methyl Ester (Rypsimetyyliesteri)
Setaaniluku:	Kuvaa polttoaineen syttymisherkkyyttä. Määritetään vertaamalla aineen syttymisherkkyyttä setaanin ja n-heksadekaanin erilaisiin seoksiin
Vesipitoisuus:	Kertoo aineen sisältämän veden määrästä. Ilmoitetaan muodossa mg H <sub>2</sub> O/kg
Viskositeetti:	Kuvaa aineen virtausominaisuuksia. Ilmoitetaan polttoaineilla kinemaattisena viskositeettina muodossa mm <sup>2</sup> /s
WFO:	Waste Fryer Oil (Paistoöljy)
WFOME:	Waste Fryer Oil Methyl Ester (paistoöljyn metyyliesteri)

# 1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on perehtyä biodieselin pienmittakaavan tuotantoprosessiin ja perehtyä valmistusprosessin kemiaan. Työssä myös analysoidaan valmistetun biodieselin laatua sekä kehitetään ratkaisuehdotuksia prosessin ongelmakohtiin.

Ammattiopisto Livian Tuorlan toimipisteessä on valmistettu biodieseliä maatalouskoneiden käyttöön jo vuodesta 2009. Tuotannon alkuaikoina biodieseliä valmistettiin rypsinsemenistä puristetusta öljystä, mutta nykyään prosessissa käytetty raaka-aine on pääasiassa ravintoloiden ja leipomoiden kierrätysöljy. Laitteistoilla valmistetaan vuosittain noin 20 000 litraa biodieseliä.

Biodieseliä on tähän asti käytetty vain työkoneiden polttoaineena, mutta Tuorlan toimipisteeseen vuoden 2012 alussa avatun biokaasulaitoksen myötä biodieseliä voidaan hyödyntää myös sähköntuotannossa, sillä laitoksen sähkögeneraattorin polttoaineena voidaan käyttää biokaasua, biodieseliä tai näiden seoksia.

Livian biodieselin tuotantoprosessissa ei ole ollut tähän mennessä järjestelmällistä laadunvarmistusta, joten valmistetun biodieselin ominaisuuksista ei ole ollut varmaa seurantatietoa. Tällöin biodieselin tankkaus toimipisteen käyttämiin työkoneisiin on ollut tietoinen riski. Livian tavoitteena oli saada opinnäytetyön tuloksena kirjallinen ohjeistus biodieselin tuotantoprosessin yhdenmukaistamiseksi. Lisäksi haluttiin yksinkertaisia käytännön keinoja tuotetun polttoaineen on-site-laadunvarmistukseen. Tällöin käytettävän polttoaineen laatu olisi käyttäjien tiedossa, eikä turhia riskejä tarvitsisi ottaa.

Työn kokeellinen vaihe suoritettiin Turun ammattikorkeakoulun Lemminkäisenkadun toimipisteen laboratorioissa sekä ammattiopisto Livian Tuorlan toimipisteessä.



## 2 EUROOPAN UNIONIN ENERGIAPOLITIIKASTA

Euroopan alueella uusiutuvien energianlähteiden käyttöä on edistänyt etenkin EU:n vuonna 2007 julkistama energiapoliittinen ratkaisu, jossa uusiutuvan energian osuus kaikesta energiantuotannosta nostetaan 20 %:iin vuoteen 2020 mennessä. EU on velvoittanut jäsenmaitaan toteuttamaan tätä tavoitetta direktiiveillä. Tärkein velvoitteen toteutusta ohjaavista direktiiveistä on uusiutuvista lähtöaineista peräisin olevan energian käytön lisäämistä koskeva direktiivi 2009/28/EY eli RES-direktiivi. (VTT, 2011)

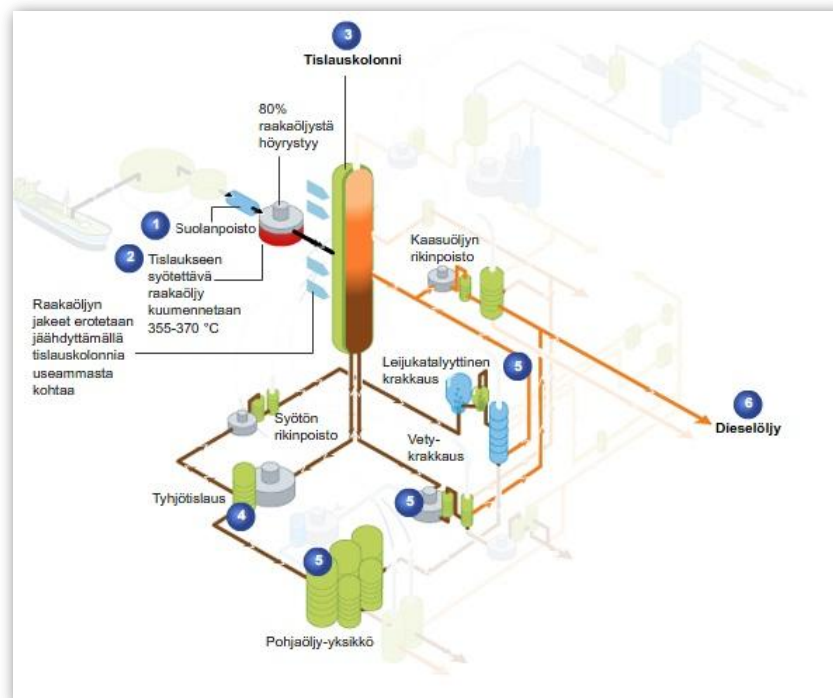
RES-direktiivissä on asetettu tavoitteeksi nostaa uusiutuvista energialähteistä peräisin olevien liikennepolttoaineiden osuus 10 %:iin vuoteen 2020 mennessä. Koska sähköautojen osuus autokannasta on tällä hetkellä miltei olematon, tarkoittaa tämä sitä, että tavoite täytyy toteuttaa pääasiassa lisäämällä biopolttoaineiden käyttöä tieliikenteen polttoaineena. Lisäksi direktiivi velvoittaa Suomea kasvattamaan uusiutuvan energian osuuden kaikesta tuotetusta energiasta 38 %:iin, mikä tarkoittaa 9,5 prosenttiyksikön lisäystä nykytasoon. (Euroopan parlamentin ja unionin neuvosto, 2009)

Suomessa eduskunta hyväksyi joulukuussa 2010 biopolttoaineiden jakeluvelvoitelakiin muutoksen, jossa velvoitetaan kaiken myydyn polttoaineen bioperäisen energiaosuuden olevan vähintään 5,75 % vuosien 2011 - 2014 välisenä aikana. Vuoden 2014 jälkeen bioperäisen energian osuus nousee tasaisesti siten, että vuonna 2020 polttoaineen sisältämän energian bioperäinen osuus on 20 %. Tavoitteen kaksinkertaistaminen verrattuna EU:n velvoittamaan tasoon selittyy sillä, että RES-direktiivin mukaan muun muassa jätteistä ja tähteistä valmistettujen biopolttoaineiden energiasisältö voidaan ottaa huomioon kaksinkertaisena. (HE 197/2010, 2010)

Käytännössä edellä mainitut linjanvedot tarkoittavat bioperäisten polttoaineiden kysynnän vähintään kaksinkertaistuvan seuraavan kahdeksan vuoden aikana, mikä tarkoittaa suurta lisäystä alan tuotannolle koko Suomen alueella.

### 3 DIESEL JA BIODIESEL

Dieselillä tarkoitetaan erilaisten parafiinisten, nafteenisten ja aromaattisten hiilivetyjen seosta (Neste Oil, 2007 [viitattu 13.2.2012]). Dieselöljyjen kiehumispiste vaihtelee välillä 180 - 360 °C, mikä tarkoittaa sitä, että diesel luokitellaan raakaöljyn jakotislauvaiheessa keskitislejakeisiin petrolin ja kevyen polttoöljyn kanssa (Neste Oil, 2012a [viitattu 16.4.2012]). Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaistettu dieselöljyn jalostusprosessi.



Kuva 1. Dieselöljyn jalostusprosessi (Neste Oil, 2012a [viitattu 16.4.2012]).

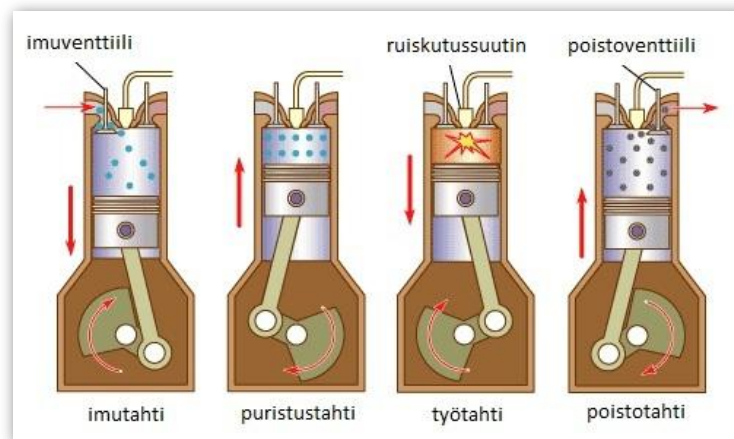
Prosessin ensimmäisessä vaiheessa raakaöljylle suoritetaan suolanpoisto vesipesulla, minkä jälkeen raakaöljy kuumennetaan 355 - 370 °C:seen ja syötetään tislaukolonniin. Kolonnissa dieseljakeet erotetaan muista raakaöljyjakeista ja ne ohjataan rikinpoistoyksikköön. Keskitisleiden lisäksi dieselin valmistukseen käytetään myös raskaampia jakeita, joita jatkojalostetaan muun muassa tyhjiötislauksella ja krakkauksella. Viimeisessä vaiheessa dieseliin lisätään vielä

lisäaineita haluttujen ominaisuuksien aikaansaamiseksi. (Neste Oil, 2012a [viitattu 16.4.2012]).

### 3.1 Dieselmoottori

Dieselmoottori on keksintönä vanhaa perua, sillä Rudolf Diesel patentoi puristus-sytytteen moottorin jo 1800-luvun lopulla (Diesel, 1898). Dieselmoottorin toiminta perustuu siihen, että polttoaine suihkutetaan suurella paineella moottorin sylinteriin puristustahdin loppuvaiheessa. Tällöin sylinterissä olevan ilman lämpötila on 700 - 900 °C, ja palotilan paine on suuri. Polttoaineen syttyminen tapahtuu tällöin itsestään polttoaineen sekoittuessa ilman kanssa. Moottorin toimintaperiaate vaatii polttoaineelta sopivia syttymisominaisuuksia, tarkemmin sanottuna korkeaa setaanilukua ja matalaa oktaanilukua. (Neste Oil, 2007 [viitattu 13.2.2012].)

Kuvassa 2 on esitetty tavallisen nelitahtisen dieselmoottorin toimintaperiaate.



Kuva 2. Dieselmoottorin toiminta (Encyclopedia Britannica, 2012 [viitattu 2.4.2012]).

Jos polttoaineen syttymistapahtumassa on viivettä johtuen esimerkiksi liian alhaisesta palotilan lämpötilasta, saattaa palotilaan kertyä polttoainetta, jolloin syttymisen lopulta tapahtuessa palotilan paine nousee liian nopeasti. Tällöin

moottorista kuuluu terävää käyntiääntä, ”nakutusta”, jonka pitäisi loppua, kun moottori lämpenee normaaliin käyntilämpötilaan.

### 3.2 Kasviöljyjen käyttö dieselmoottorissa

Kasviöljyjen käyttö dieselmoottorissa ei ole ideana uusi, sillä jo Rudolf Diesel kehitti vuoden 1900 Pariisiin maailmannäyttelyyn prototyyppimoottorin, jota voitiin käyttää pähkinäöljyllä. Kasviöljyjen ominaisuudet vastaavat pääosin hyvin dieselmoottorin polttoaineelta vaadittuja ominaisuuksia, sillä niillä on dieselmoottorin toiminnan kannalta sopiva setaaniluku. Koska kasviöljyjen energiapiitoisuus ei ole merkittävästi pienempi kuin fossiilisen dieselpolttoaineen, ei polttoaineen kulutukseen lisäänty huomattavasti käytettäessä kasviöljyjä polttoaineena. (Pahl, 2005)

Kasviöljyjen viskositeetti muodostaa suurimman ongelman niiden käytölle polttoaineena, sillä öljyjen viskositeetti on huomattavasti suurempi kuin fossiilipohjaisen dieselpolttoaineen. Suurempi kyky vastustaa virtausta aiheuttaa suurta räsitusta moottorin ruiskutuspumpeille ja lyhentää niiden käyttöikää huomattavasti. Suuresta viskositeetista johtuen kasviöljyt eivät myöskään pisaroidu riittävästi polttokammioon ruiskutettaessa, mikä johtaa epätäydelliseen palotapahumaan. (Srivastava & Prasad, 2000)

Kasviöljyt eivät siis sovellu sellaisenaan käyttökelpoiseksi polttoaineeksi ilman suuria moottoriin tehtäviä rakennemuutoksia, kuten polttoaineen esilämmityslaitteiston asentamista. Ongelman ratkaisemiseksi kasviöljyjen viskositeetin alentamiseen on kehitetty monia keinoja, joihin lukeutuvat muun muassa:

- Sekoittaminen fossiilipohjaisen dieselin kanssa
- Mikroemulsoiminen lyhytketjuisilla alkoholeilla
- Lämpöhajottaminen
- Vaihtoesteröinti metanolilla/etanolilla

Edellä mainituista viskositeetin alentamismenetelmistä ehdottomasti käytetyin on vaihtoesteröinti metanolilla tai etanolilla. Estereiden fysikaaliset ominaisu-

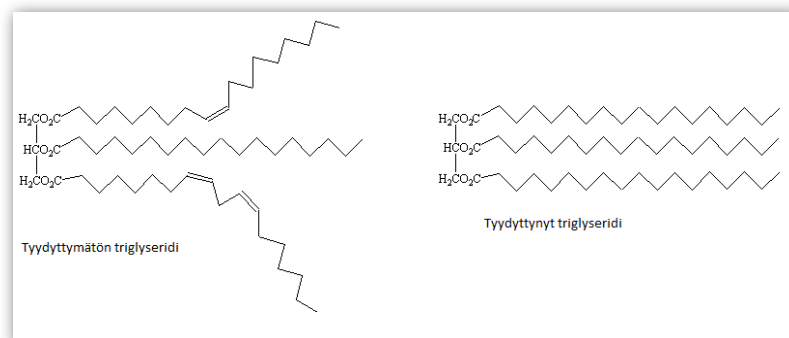
det vastaavat hyvin pitkälti fossiilipohjaista dieseliä, joten vaihtoesteröinnin käyttö viskositeetin alentamiseen on myös sen takia suositeltavaa. (Knothe *et al*, 2004)

### 3.2.1 Triglyseridit

Triglyseridit eli triasyyliglyserolit ovat yhdisteitä, joissa jokainen glyserolin kolmesta OH-ryhmästä on muodostanut esterin rasvahapon kanssa. Yksinkertaisilla triglyserideillä kaikki kolme rasvahapporyhmää koostuvat samasta rasvahaposta, kun taas yhdistelmätriglyserideillä rasvahapporyhmissä on kaksi tai kolme erilaista rasvahappoa. Yksinkertaisten glyseridien ilmeneminen luonnossa on kuitenkin melko harvinaista. (Bruice, 2010)

Eläinperäisten triglyseridien rasvahapporyhmät ovat yleensä joko tyydyttyneitä tai niissä on vain yksi kaksoissidos. Tällöin ne pystyvät pakkautumaan tiiviiksi ryhmiksi ja niillä on korkeampi sulamispiste kuin monitydyttymättömiä rasvahapporyhmiä sisältävillä triglyserideillä. Edellä mainitut monitydyttymättömät triglyseridit ovat usein kasviperäisiä ja tyydyttymättömien rasvahapporyhmien *cis*-konfiguraatiosta johtuen triglyseridit eivät kykene pakkautumaan tiiviisti, jolloin niiden sulamispiste on alempi. (Bruice, 2010)

Kuvassa 3 on havainnollistettu tyydyttymättömän ja tyydyttyneen triglyseridin rakenteellista eroa.



Kuva 3. Esimerkki tyydyttymättömän ja tyydyttyneen triglyseridin rakenteesta.

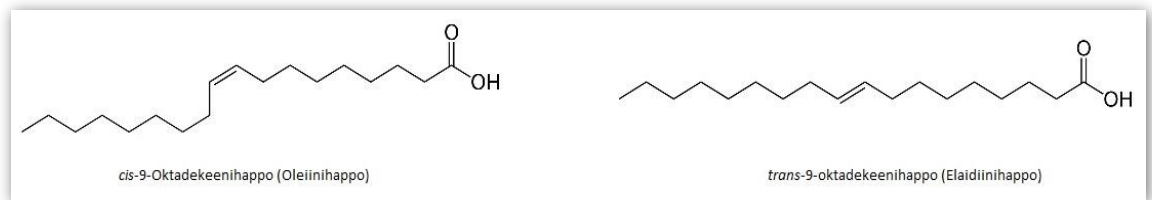
### 3.2.2 Rasvahapot

Rasvahapot ovat karboksyylihappoja, joilla on pitkä hiilivetyketju. Ne jaetaan tyydyttyneisiin ja tyydyttymättömiin rasvahappoihin sen mukaan, onko molekyylin hiiliatomien välillä ainoastaan yksinkertaisia sidoksia (tyydyttynyt rasvahappo) vai onko ketjussa yksi tai useampia kaksoissidoksia (kerta- ja monityydyttymättömät rasvahapot). (Bruice, 2010)

Tyydyttyneiden ja tyydyttymättömien rasvahappojen sulamispisteet nousevat yhdessä niiden molekyylipainon kanssa johtuen molekyylien välillä vallitsevien van der Waalsin voimien kasvusta. Tyydyttymättömien rasvahappojen sulamispisteet ovat kuitenkin alempia verrattuna samanpituisiin tyydyttyneisiin rasvahappoihin. Ero johtuu kaksoissidoksen *cis*-konfiguraatiosta, joka aiheuttaa molekyylin rakenteeseen mutkan. Tästä syystä tyydyttymättömät rasvahapot eivät asetu yhtä tiiviiksi rykelmiksi kuin tyydyttyneet rasvahapot, jolloin myös molekyylien väliset vuorovaikutusvoimat ovat pienempiä, ja täten sulamispisteetkin ovat alempia. (Bruice, 2010)

Suurin osa luonnollisten rasvahappojen kaksoissidoksista on edellä mainittua *cis*-konfiguraatiota. Pieni osa luonnollisesti ilmenevistä rasvoista esiintyy kuitenkin *trans*-konfiguroituneena. Tällaisia transrasvoja pidetään myös suurena terveysriskinä johtuen muun muassa siitä, että ne voivat korvata tavallisia *cis*-konfiguroituneita rasvahappoja solukalvojen rakenteessa. Koska transrasvojen molekyyli rakenne on erilainen verrattuna tavallisiin *cis*-konfiguroituneisiin rasvahappoihin, solukalvoon sitoutuneet transrasvahapot muuttavat solukalvon kykyä hallita soluun pääsevien ja sieltä poistuvien molekyylien virtaa. (Bruice, 2010)

Oleiinihapon *cis-trans*-isomeria on esitetty kuvassa 4, josta havaitaan selvästi, kuinka *trans*-konfiguroituneiden rasvahappojen esiintyminen triglyseridissä muuttaa molekyylin rakennetta ja mahdollistaa triglyseridien tiheimmän pakkautumisen. Tämä kasvattaa molekyylien välisiä vuorovaikutusvoimia ja nostaa sulamispistettä. (Bruice, 2010)



Kuva 4. Oleiinihapon *cis-trans*-isomeria.

Kaksoissidosten kasvava määrä vaikuttaa myös alentavasti sulamispisteisiin. Esimerkiksi steariinihapon (C 18:0) sulamispiste on 69 °C, oleiinihapon (C 18:1) 13 °C, linolihapon (C 18:2) -5 °C ja linoleenihiapon (C18:3) -11 °C. (Bruice, 2010).

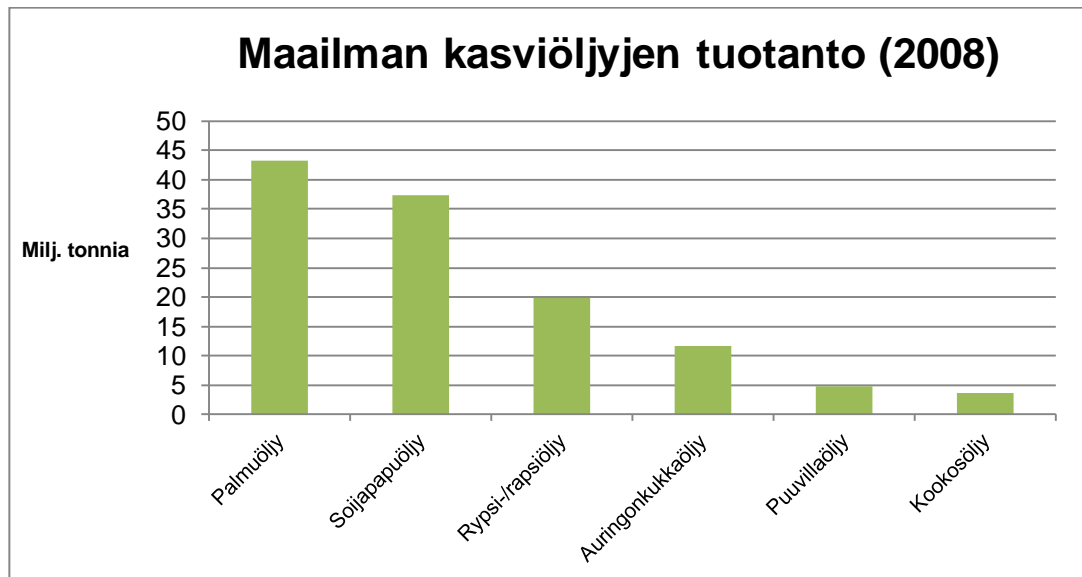
Taulukko 1. Yleisimpiä luonnon triglycerideissä tavattavia rasvahappoja (Bruice, 2010).

Hiiliatomien määrä (kpl)	Triviaalinimi	Systemaattinen nimi	Sulamispiste (°C)	Rakenne (Hiiliatomien määrä: kaksoissidosten määrä)
<b>Tyydyttyneitä rasvahappoja</b>				
12	Lauriinihappo	Dodekaanihappo	44	12:0
14	Myristiinihappo	Tetradekaanihappo	58	14:0
16	Palmitiinihappo	Heksadekaanihappo	63	16:0
18	Steariinihappo	Oktadekaanihappo	69	18:0
20	Arakidiinihappo	Eikosanoidihappo	77	20:0
22	Beheeni-happo	Dokosanoidihappo	80	22:0
<b>Tyydyttymättömiä rasvahappoja</b>				
16	Palmitoleiinihappo	9-heksadekeeni-happo	0	16:1
18	Oleiinihappo	9-oktadekeeni-happo	13	18:1
18	Linoli-happo	9,12-oktadekadieni-happo	-5	18:2
18	Linoleeni-happo	9,12,15-oktadekatrieni-happo	-11	18:3
20	Arakidoni-happo	5,8,11,14-eikosatetraeni-happo	-50	20:4
20	EPA	5,8,11,14,17-eikosapentaeni-happo	-50	20:5
22	DHA	4,7,10,13,16,19-dokosaheksaeni-happo	-44	22:6



### 3.3 Biodiesel

Biodiesel-nimitystä käytetään yleisnimityksenä uusiutuvista lähtöaineista valmistetuista polttoaineista, joiden ominaisuudet ovat lähellä hiilivetypohjaisia diesel-polttoaineita (Neste Oil, 2007). Biodieselin laatustandardi SFS-EN 14214 taas määrittelee biodieselin rasvahappojen metyyliestereiksi, joita valmistetaan uusiutuvista raaka-aineista. Käytännössä tämä tarkoittaa biodieselin valmistamista kasvi- tai eläinperäisistä tri-glyserideistä. Kasviperäisten öljyjen käyttö biodieselin valmistuksessa on yleisempää kuin eläinperäisten öljyjen, ja näistä eniten käytettyjä ovat palmu-, soija- ja rypsi-/rapsiöljy. Kuviossa 1 on esitetty maailman öljyntuotanto vuonna 2008 öljykasveittain.



Kuvio 1. Maailman kasviöljytuotanto vuonna 2008 (USDA, 2009).

Koska biodieseliä valmistetaan pääasiassa kasvi- ja eläinperäisistä öljyistä, sen kylmäkäyttöominaisuudet eivät vastaa tavallisen dieselpolttoaineen ominaisuuksia. Ongelmaksi muodostuvat etenkin biodieselin korkeat same- ja jähme-pisteet, jotka käytännössä estävät puhtaan biodieselin talvikäytön. Biodieselin talviominaisuuksia voidaan parantaa muun muassa sekoittamalla sitä talvilaa-tuisen dieselin kanssa, jolloin voidaan valmistaa esimerkiksi B5-laadun dieseliä, mikä on seossuhteeltaan standardin SFS-EN 590 mukaista. Talviominaisuuksi-

en parantamiseen voidaan käyttää myös kemiallisia lisäaineita, joiden on havaittu parantavan kylmäominaisuuksia jo 0,03 %:n pitoisuuksissa. Tällaisia lisäaineita ovat muun muassa polymetyyliakrylaatti, etyleenivinyyliaasetatikopolymeeri ja olefiiniesterikopolymeeri. (Chen *et al*, 2010)

## Säilytys

Biodieselin säilytyksessä on huomioitava niin tuotteen laatu, lämpötila kuin itse säilytysastian tiiviys ja materiaali. Tuotteen laadulla tarkoitetaan tässä etenkin biodieselin tyydyttymättömyysastetta sekä kaksoissidosten sijaintia rasvahappopaketjuissa, jotka molemmat vaikuttavat tuotteen hapettumisen kestoon. Tuotteen säilyvyyttä voidaan parantaa lisäämällä valmiin biodieselin joukkoon antioksidanteja. Kaupallisesti saatavilla olevista antioksidanteista biodieselille voidaan mainita ainakin Ionol BF 1000. VTT:n vuonna 2011 tekemässä tutkimuksessa todettiin edellä mainitun aineen parantaneen RME:n hapetuksen kestävyttä jo 500 ppm:n pitoisuuksissa. Tällöin tutkitun biodieselin ominaisuudet olivat tältä osin SFS-EN 14214:n vaatimalla alueella. (Sirviö, 2011)

Biodieselin säilytyslämpötilan ja astian tiiviyn on havaittu vaikuttavan olennaisesti tuotteen säilyvyyteen. Säilytysastian lämpötilan tulisi pysyä 0 - 20 °C:een välillä, eikä tuote saisi joutua tekemisiin ilman kanssa. Tällöin olosuhteet ovat otollisimmat eikä biodieselin esteripitoisuus laske huomattavasti edes 52 viikon säilytyksen aikana. 40 °C:n lämpötiloille altistumisen on havaittu vaikuttavan laatuun jo merkittävästi. (Leung *et al*, 2006)

Myös säilytystankin ja prosessilaitteiston osien materiaaleihin on kiinnitettävä huomiota, sillä jotkin materiaalit eivät sovellu käytettäväksi biodieselin tuotantoprosessissa tai säilytysastian materiaalina. Taulukossa 2 on kuvattu biodieselin tuotantoprosessiin sopivia ja sopimattomia materiaaleja. (Bionova Engineering, 2007)

Taulukko 2. Biodieselin tuotantoprosessiin sopivat ja sopimattomat materiaalit (Bionova Engineering, 2007).

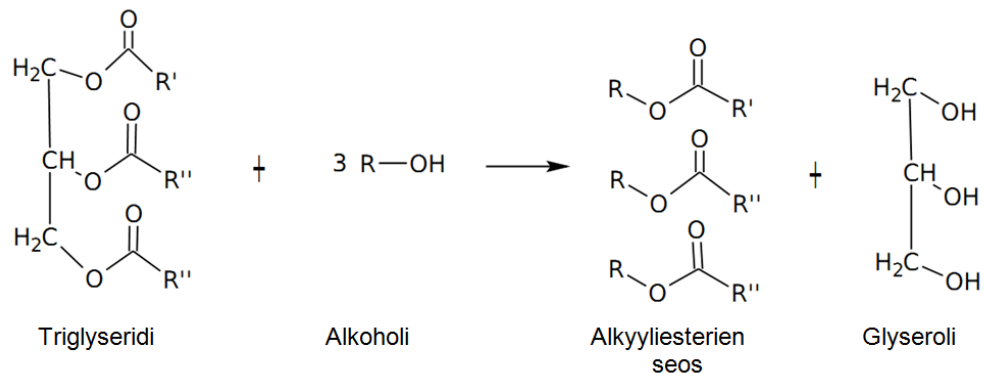
<b>Materiaalien soveltuvuus biodieselin varastointiin</b>	
<b>Varastosäiliöt</b>	
<b>Suosittelavat materiaalit</b>	<b>Vältettävät materiaalit (heikentävät stabiiliutta)</b>
Matalahiilinen hiiliteräs	Messinki
Ruostumaton teräs	Pronssi
Alumiini	Kupari
Fluorisoitu polypropeeni	Tina
	Sinkki
	Lyijy
<b>Polttoaineputkistot ja -letkut, pumput, venttiilit ja muut osat</b>	
<b>Suosittelavat materiaalit</b>	<b>Vältettävät materiaalit (heikentävät stabiiliutta)</b>
Fluorisoitu polypyleeni	Luonnonkumi
Fluorisoitu polyetyleeni	Synteettinen kumi
Lasikuitu	Vinyyli
Viton	
Teflon, silikoni	

### 3.4 Muita biopolttoaineita

Biopolttoaineita voidaan valmistaa myös muilla tavoilla kuin triglyseridien vaihtoesteröintireaktiolla. Tällaisia ovat muun muassa Neste Oil Oy:n NexBTL ja Fischer-Tropsch-menetelmällä valmistetut polttoaineet, joita voidaan valmistaa hyvin monenlaisista lähtöaineista. Nesteen prosessi perustuu öljypohjaisten lähtöaineiden vedytykseen ja Fischer-Tropsch-menetelmällä kyetään valmistamaan polttoaineita niin hiilestä kuin biomassastakin. (Neste Oil, 2012b [viitattu 23.4.2012]; Ng & Sadhukhan, 2011)

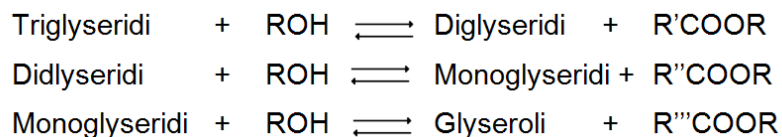
## 4 BIODIESELIN VALMISTUS VAIHTOESTERÖIMÄLLÄ

Vaihtoesteröintireaktio on reaktio, jossa esteri muuttuu toiseksi esteriksi. Valmistettaessa biodieseliä kasviöljyistä triglyseridit reagoivat primaarisen alkoholin kanssa muodostaen glyserolia ja rasvahappojen metyyliestereitä. Triglyseridin vaihtoesteröinnin kokonaisreaktio on esitetty alla olevassa reaktioyhtälössä.



Reaktiostoikiometriasta havaitaan, että yksi mooli triglyseridiä vaatii kolminkertaisen moolimäärän alkoholia, jotta esteröintireaktio tapahtuisi. Reaktio tapahtuu kuitenkin nopeammin käytettäessä alkoholia moolisuhteessa 6:1. Tällöin päästään jopa yli 98 %:n saantoihin. Tämä johtuu siitä, että käytettäessä alkoholia ylimäärin, reaktion tasapaino asettuu tuotteiden puolelle, jolloin myös esterien saanto paranee. (Van Gerpen, 2005)

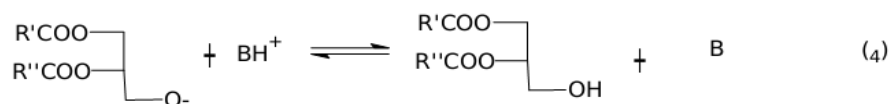
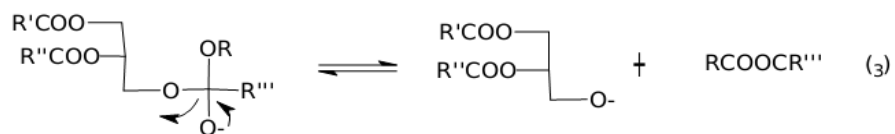
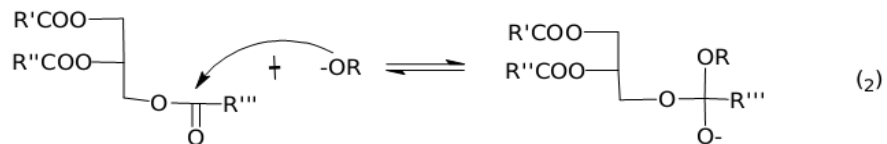
Valmistettaessa biodieseliä eläin- tai kasvipärisistä öljyistä triglyseridi muuttuu vaiheittain diglyseridiksi, monoglyseridiksi ja lopulta glyseroliksi. Kyseisten reaktioiden kulku on esitetty alla olevissa reaktioyhtälöissä.



## 4.1 Emäskatalysointi

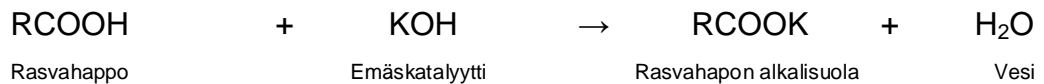
Emäskatalysoitu vaihtoesteröinti-reaktio on käytetyin esteröintimenetelmä, koska reaktio tapahtuu nopeasti ja sen esterisaatio on hyvä.

Alla olevassa reaktioyhtälössä on kuvattu reaktion vaiheet. Ensimmäisessä vaiheessa (1) emäs reagoi alkoholin kanssa muodostaen alkoksidin ja protonoituneen katalyytin. Seuraavassa vaiheessa (2) alkoksidi suorittaa nukleofiilisen hyökkäyksen triglyseridin karbonyyliryhmään, jolloin muodostuu tetrahedraali välituote. Välituote muodostaa alkyyliesterin ja diglyseridianionin (3), minkä jälkeen diglyseridianioni deprotonoi katalyytin (4). Tällöin emäs voi jälleen reagoida alkoholin kanssa ja reaktio alkaa alusta. (Demirbas, 2005)

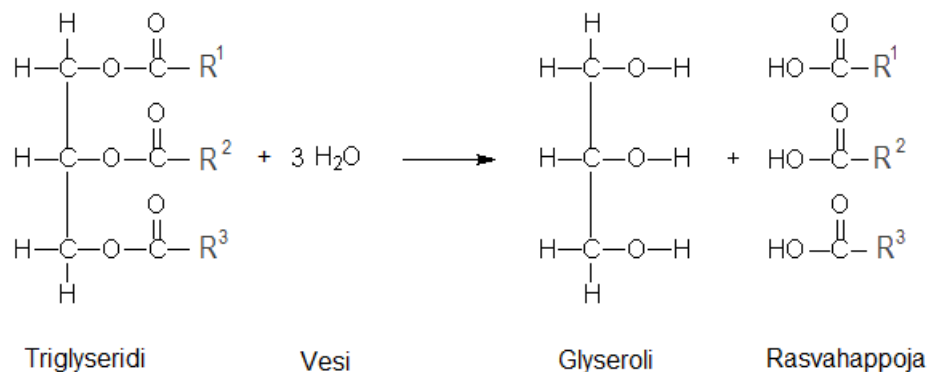


## Reaktiota inhiboivia tekijöitä

Kun biodieselin valmistuksessa käytetään emäskatalysoitua vaihtoesteröinti-reaktiota, on erityisen tärkeää, että raaka-aineessa olevien vapaiden rasvahappojen määrä on selvitetty. Tämä johtuu siitä, että raaka-aineessa olevat vapaat rasvahapot reagoivat emäskatalyytin kanssa muodostaen rasvahappojen alkalisuoloja (saippuaa) ja vettä. Tämä kuluttaa käytettävää katalyyttia ja voi täten pienentää reaktion esterisaantoa. Alla olevassa reaktioyhtälössä on esitetty edellä mainitussa tapauksessa tapahtuva rasvahapon saippuoitusreaktio. (Freedman *et al*, 1984)



Reaktiossa vapautuva tai raaka-aineessa jo oleva vesi on myös reaktion etenemisen kannalta haitallista, sillä vesi hydrolysoi raaka-aineena käytettäviä triglyseridejä. Tällöin triglyserideistä vapautuu vapaita rasvahappoja alla olevan reaktioyhtälön mukaisesti.



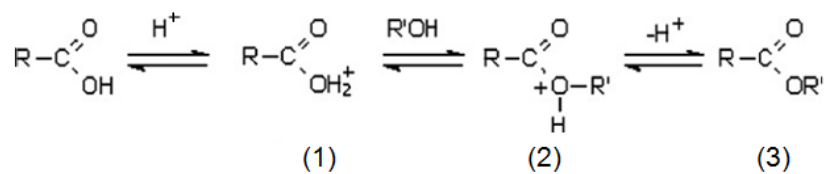
Koska vapaat rasvahapot kuluttavat katalyyttia, on niitä runsaasti sisältävien raaka-aineiden käyttö emäskatalysoidussa vaihtoesteröinti-reaktiossa reaktion etenemiselle haitallista. Vapaat rasvahapot voidaan kuitenkin esteröidä ennen

varsinaista triglyseridien esteröintiä käyttämällä happokatalysoitua esierosteröintiä.

#### 4.2 Happokatalysointi

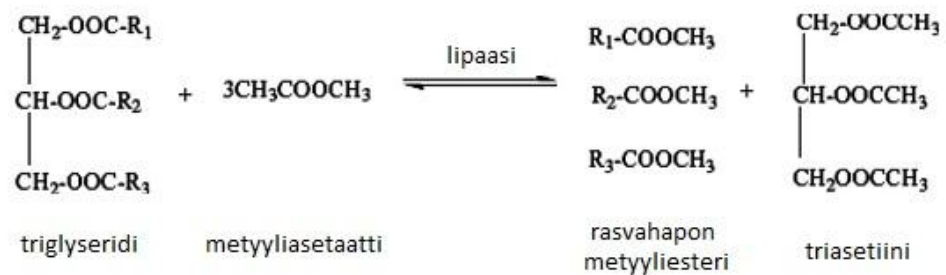
Happokatalysoidussa vaihtoesteröintireaktiossa käytetään katalyyttinä Brönstedin happoja (protonin luovuttaja) mieluiten rikki- tai sulfonihappoa. Kyseisiä katalyyttejä käytettäessä alkyyliesterien saanto on korkea, mutta reaktiot tapahtuvat hitaasti. Reaktion tärkeimpiä tekijöitä on oikean alkoholi-öljysuhteen käyttö, sillä vaikka alkoholiylimäärä siirtää reaktiota tuotteiden suuntaan, liika alkoholiäärä vaikeuttaa glyserolifaasin erottamista esteristä reaktion päätyttyä. (Demirbas, 2008)

Rasvahappojen happokatalysoitu reaktio tapahtuu kolmessa vaiheessa, jotka on kuvattu alla olevassa reaktioyhtälössä. Reaktiossa happo protonoituu (1) ja reagoi alkoholin kanssa (2). Reaktiossa muodostunut välituote luovuttaa protonin ja muodostaa esterin (3). (Demirbas, 2008)



### 4.3 Muita menetelmiä

Biodieseliä on mahdollista valmistaa triglyserideistä edellä mainittujen happo- ja emäskatalysoitujen tekniikoiden lisäksi monella muullakin tavalla. Esimerkkinä voidaan mainita entsyymikatalysoitu vaihtoesteröintireaktio, jossa triglyseridi reagoi metyyliasetaatin kanssa ja katalyyttina käytetään lipaasia. Kyseinen reaktio on kuvattu alla olevassa reaktioyhtälössä. (Demirbas, 2008)



Rasvahappojen metyyliesterien valmistukseen on olemassa myös katalysoimaton menetelmä, joka perustuu ylikriittisen alkoholin käyttöön. Tällaisessa reaktiossa etuna ovat hyvä esterien saanto ja lyhyt reaktioaika, mutta menetelmän vaativat olosuhteet ovat haastavat. Kun pyritään yli 90 % saantoihin ja käytetään alkoholina metanolia, täytyy alkoholi-öljy-moolisuhteen olla jopa 20:1 tai suurempi, reaktiolämpötilan yli 239,05 °C ja paineen yli 8,1 MPa. Tällaisten ominaisuuksien saavuttaminen turvallisesti saattaa olla haasteellista teollisessa tuotannossa. (Demirbas, 2005)



## 5 BIODIESELIN LAATUVAATIMUKSET

Biodiesel on lähtökohdiltaan hyvin erilaista verrattuna perinteiseen fossiilipohjaiseen dieseliin, jolloin sen laadun tutkimiseen ei voida käyttää samoja kriteerejä tai menetelmiä kuin tavallisen dieselpolttoaineen tutkimiseen käytettävässä EN 590 -standardissa. Tästä syystä biodieselin laadun kuvaamiseksi on luotu oma standardinsa, EN 14214. Standardissa on annettu kriteerit, jotka tutkittavan biodieselin on täytettävä, jotta sen voidaan sanoa olevan EN 14214 -standardin mukaista polttoainetta. Standardi otettiin käyttöön EU:ssa vuonna 2004, ja Suomessa se astui voimaan sellaisenaan samana vuonna nimellä SFS-EN 14214. Taulukossa 3 on esitetty standardin parametrien raja-arvot ja taulukossa 4 parametrien tutkimiseen käytettävät EN-standardimenetelmät.

Taulukosta 3 huomataan, että biodieselille ja dieselpolttoaineille suoritettavat laatututkimukset ovat osittain samoja. Tulosten tulkitsemiseen käytetään kuitenkin eri raja-arvoja, koska näiden kahden polttoaineen kemiallinen tausta on täysin erilainen.

Koska valmistetun biodieselin ominaisuudet riippuvat suurilta osin sen valmistukseen käytetyistä raaka-aineista, täytyy myös käytetyn raaka-aineen olla laadullisesti hyvää.

Taulukko 3. Standardin SFS-EN 14214 parametrit ja raja-arvot (SFS RY, 2010).

Standardin EN 590 kanssa yhtenevät parametrit ja raja-arvot			
Parametri	Raja-arvo	Parametri	Raja-arvo
Tiheys (15 °C)	860 - 900 kg/m <sup>3</sup>	Tuhkapitoisuus	≤ 0,02 % (m/m)
Viskositeetti (40 °C)	3,5 - 5,00 mm <sup>2</sup> /s	Vesipitoisuus	≤ 500 mg/kg
Leimahduspiste	≥ 120 °C	Kokonaisepäpuhtaudet	≤ 24 mg/kg
Rikkipitoisuus	≤ 10,0 mg/kg	Kuparikorroosiotesti	Luokka I
Tislausjäännös	≤ 0,3 % (m/m)	Hapetuksen kestävyys (110 °C)	≥ 6,0 h
Setaaniluku	≥ 51,0	Suodatettavuuden raja-lämpötila	°C, useita luokkia
Biodieselille ominaiset parametrit ja niiden raja-arvot			
Parametri	Raja-arvo	Parametri	Raja-arvo
Esteripitoisuus	≥ 96,5 % (m/m)	Monoglyseridipitoisuus	≤ 0,80 % (m/m)
Happoluku	≤ 0,50 mg KOH/g	Diglyseridipitoisuus	≤ 0,20 % (m/m)
Jodiluku	≤ 120 g/100 g	Triglyseridipitoisuus	≤ 0,20 % (m/m)
Linoleenihapon metyyliesteri	≤ 12 % (m/m)	Vapaa glyseroli	≤ 0,02 % (m/m)
Monitydyttymättömien kaksoissidosten metyyliesterit	≤ 1 % (m/m)	Kokonaisglyseroli	≤ 0,25 % (m/m)
Metanolipitoisuus	≤ 0,20 % (m/m)	Maametallit (Na + K)	≤ 5,0 mg/kg
Fosforipitoisuus	≤ 4,0	Maa-alkalimetallit (Ca + Mg)	≤ 5,0 mg/kg

Taulukko 4. Parametrien mittauksissa käytettävät standardimenetelmät (SFS RY, 2010).

Biodieselin laatututkimuksissa käytettävät menetelmät			
Parametri	Standardi	Parametri	Standardi
Tiheys (15 °C)	EN ISO 3675/ EN ISO 12185	Tuhkapitoisuus	ISO 3987
Viskositeetti (40 °C)	EN ISO 3104	Vesipitoisuus	EN ISO 12937
Leimahduspiste	ISO/DIS 3679	Kokonaisepäpuhtaudet	EN 12662
Rikkipitoisuus	EN ISO 20846	Kuparikorroosiotesti	EN ISO 2060
Tislausjäännös	EN ISO 10370	Hapetuksen kestävyys (110 °C)	EN 14112
Setaaniluku	EN ISO 5165	Suodatettavuuden raja- lämpötila	EN 116
Esteripitoisuus	EN 14103	Monoglyseridipitoisuus	EN 14105
Happoluku	EN 14104	Diglyseridipitoisuus	EN 14105
Jodiluku	EN 14111	Triglyseridipitoisuus	EN 14105
Linoleenihapon metyyliesteri	EN 14103	Vapaa glyseroli	EN 14105
Monitydyttymättömien kak- soissidosten metyyliesterit	Ei virallista testaus- menetelmää	Kokonaisglyseroli	EN 14105
Metanolipitoisuus	EN 14110	Maametallit (Na + K)	EN 14538
Fosforipitoisuus	EN 14107	Maa-alkalimetallit (Ca + Mg)	EN 14538

## 6 PIENMITTAKAAVAN BIODIESEL TUOTANTO

Ammattiopisto Livian Tuorlan toimipisteessä biodiesel valmistetaan yksivaiheisella emäskatalysoidulla vaihtoesteröintireaktiolla. Vuodesta 2008 lähtien käytetyllä laitteistolla valmistetaan vuosittain noin 20 000 L biodieseliä toimipisteen maatalouskoneiden käyttöön.

### 6.1 Prosessikuvaus

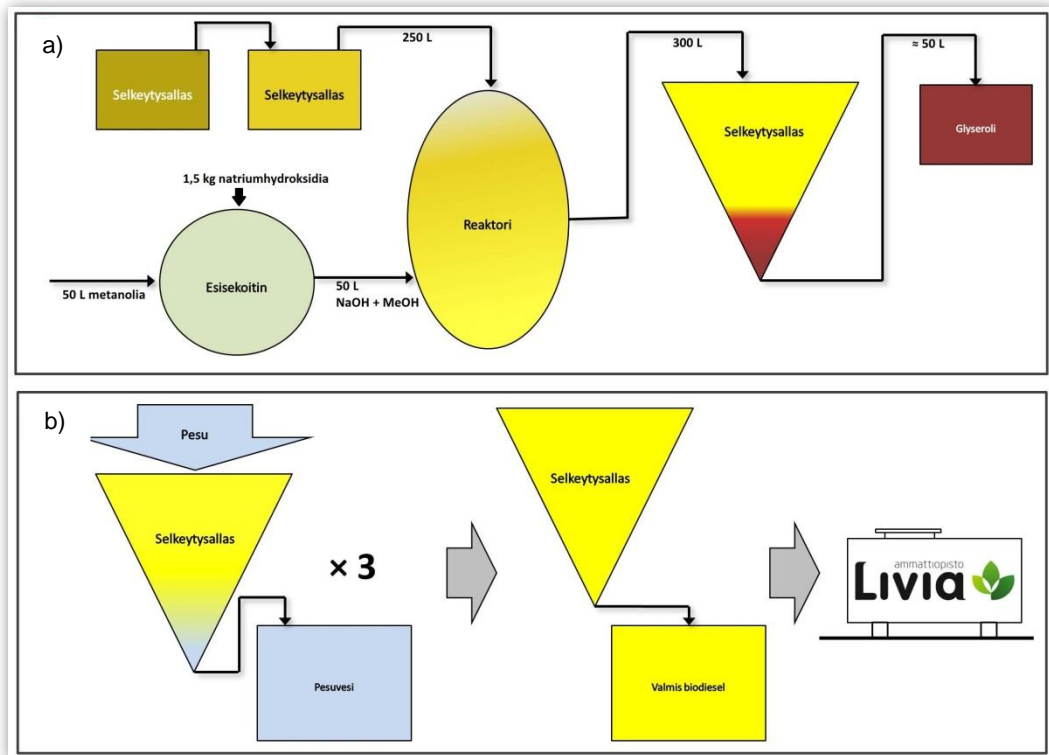
Raaka-aineena käytetty öljy asetetaan prosessin alussa lämmitettyyn selkeytysaltaaseen, jossa öljyn seassa mahdollisesti olevat öljyä raskaammat epäpuhtaudet asettuvat altaan pohjalle. Selkeytetty öljy pumpataan seuraavan altaaseen, jossa raaka-aineelle suoritetaan toinen esiselkeytys ennen varsinaista biodieselreaktoriin siirtämistä.

Selkeytysvaiheiden jälkeen 250 L öljyä pumpataan reaktoriin, jossa se esilämmitetään 55 °C:seen. Öljyn esilämmityksen aikana pumpataan esisekoittimeen 50 L metanolia, johon sitten lisätään emäskatalyyttia. Katalyyttina käytetään natriumhydroksidiliuosta, jota punnitaan laitteen ohjeistuksen mukaisesti. Käytetty katalyytti on kuitenkin konsentraatioltaan vain 50-massaprosenttista, joten sitä punnitaan ohjeistukseen nähden kaksinkertainen määrä. Kun öljy on lämmentynyt asetettuun lämpötilaan, pumpataan katalyyttiseos öljyn sekaan, jolloin vaihtoesteröintireaktio käynnistyy. Öljy-katalyyttiseosta sekoitetaan 60 minuutin ajan, jonka jälkeen reaktorin sisältö pumpataan selkeytysaltaaseen. Reaktiossa syntynyt glyseroli asettuu erottuvana faasina tiheydeltään biodieseliä suurempana selkeytysaltaan pohjalle, jolloin se saadaan helposti poistettua prosessista erotussuppilon pohjassa olevan venttiilin kautta ennen biodieselin pesuvaihetta.

Mahdolliset katalyyttijäämät sekä veteen liukenevat epäpuhtaudet poistuvat valmistetusta biodieselistä pesuvaiheessa. Pesussa biodieselin sekaan ruiskutetaan vettä, joka sitten laskeutuu biodieseliä raskaampana altaan pohjalle. Kun öljy- ja vesifaasit ovat erottuneet, vesi poistetaan altaan alaosan kautta ja pesu

toistetaan. Toisessa pesussa puhdistusta tehostetaan kuplituksella, jolloin ilmakuplat nostavat vesipisaroita takaisin kohti selkeytysaltaan pintaa. Ilmakuplat myös pilkkovat vesipisaroita pienemmiksi, jolloin niiden pinta-ala on suurempi. Kun ilmakupla nousee selkeytysaltaan pintaan, kupla puhkeaa ja siihen sitoutunut vesi laskeutuu takaisin altaan pohjalle sitoen samalla itseensä katalyyttiä ja muita epäpuhtauksia. Tämä parantaa pesun tehokkuutta. Pesujen jälkeen valmis biodiesel ajetaan säilytysastiaan polttoainesuodattimen läpi.

Kuvassa 5 on esitetty edellä kuvattu biodieselin valmistusprosessi. Kohdassa a esitetään esikäsitteily- ja esteröintivaiheet ja kohdassa b pesu- ja poistovaiheet.



Kuva 5. Biodieselin valmistusprosessi.

### Laitteiston kuvaus

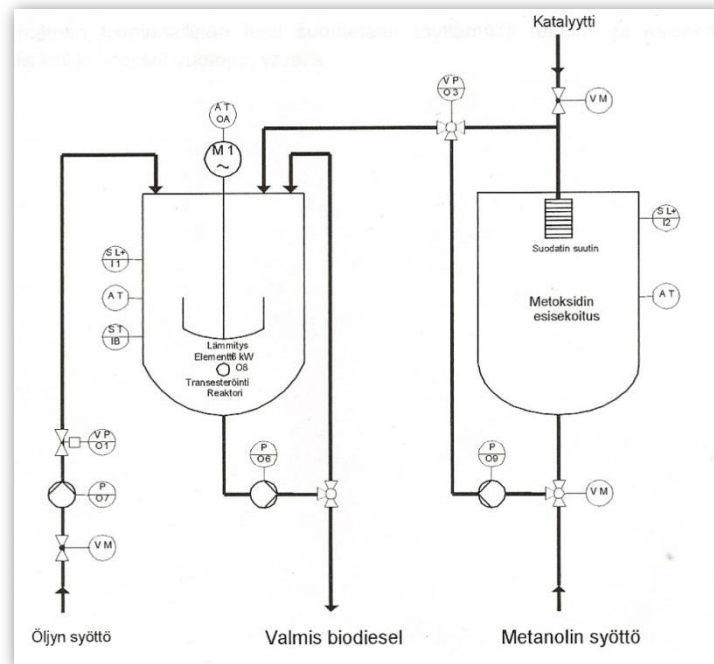
Livian käytössä on kuvan 6 mukainen saksalaisen Arndt GmbH:n BD-500-laitteisto. Kyseessä on täysautomaattiseen toimintaan soveltuva panostoiminen biodieselin valmistuslaitteisto, jonka panoskoko on 250 L. Laitteistoa

voidaan käyttää myös manuaalisesti, jolloin se kuitenkin vaatii käyttäjältä enemmän valvontaa.



Kuva 6. Arndt GmbH BD-500. Vasemmalla esisekoitin ja oikealla itse reaktori (Arndt GmbH, 2008a [viitattu 4.3.2012]).

Laite koostuu reaktorista, (330 L), jossa itse vaihtoesteröintireaktio tapahtuu, sekä esisekoittimesta (50 L), jossa sekoitetaan keskenään metanoli ja katalyyttinä toimiva emäs, jolloin muodostuu reaktiossa käytettävä metoksidi. Esisekoittimessa sekoitus tapahtuu kierrättämällä metanolia ja katalyyttiä keskenään sekoittimeen kuuluvan rataspumpun avulla. Reaktorissa öljyn ja metoksidin sekoitus tapahtuu sekä keskipakopumpun että lapasekoittimen avulla. Reaktorissa on myös 6 kW:n lämpövastus, jonka avulla raaka-aine saadaan lämmitettyä reaktiolämpötilaan. Reaktorin lämpötilaa on mahdollista seurata sekä ohjauspaneelista että tankkiin asennetusta analogisesta lämpömittarista. Ohjauspaneelin lämpötilatiedot välittyvät näytölle reaktorissa olevasta lämpötila-anturista. Kuvassa 7 on kuvattu laitteiston rakenne ja sen osien vaatimat liitännät.



Kuva 7. Arndt BD-500 PI-kaavio (Arndt GmbH, 2008b).

## 6.2 Työturvallisuus

Koska biodieselin tuotannossa ollaan tekemisissä sekä vahvojen emästen että syttymisherkkien alkoholien kanssa, on työturvallisuudesta huolehtiminen erityisen tärkeää. Laitteen mukana toimitetussa käyttöohjeessa on mukana räjähdys-suojausasiakirja.

Biodiesel itsessään ei muodosta prosessissa suurta palovaaraa, sillä sen leimahduspiste on korkea, noin 180 °C. Suurin palovaaran aiheuttaja prosessissa on metanoli, mikä johtuu sen alhaisesta leimahdus- ja kiehumispisteestä. Prosessin lämpötila on myös lähellä metanolin kiehumispistettä, joten metanolihöyryjen muodostus on myös vaarana. Tästä johtuen laitteen reaktorin lämpötila ei saa ylittää 60 °C:ta, ja katalyytin syöttö reaktoriin katkeaa, jos reaktorin lämpötila ylittää tämän raja-arvon. Turvallisuuden takaamiseksi esisekoittimen pumppu on ATEX-tyyppiä. (Arndt GmbH, 2008b)

Reaktorihuoneen ilmastoinnin tulee myös olla riittävä. Taulukossa 5 on esitetty reaktoritilan vaatimat ilmanvaihtokertoimet.

Taulukko 5. Biodieselin tuotantotilan vaatimat ilmanvaihtokertoimet (Arndt GmbH, 2008b).

Huoneen pinta-ala	Ilmanvaihtokerroin
< 25 m <sup>2</sup>	250 m <sup>3</sup> /h
< 50 m <sup>2</sup>	4000 m <sup>3</sup> /h
< 100 m <sup>2</sup>	5000 m <sup>3</sup> /h
< 200 m <sup>2</sup>	6000 m <sup>3</sup> /h

Koska prosessissa käytetty metanoli muodostaa suurimman vaaran, sitä ei saa käsitellä samassa tilassa muun laitteiston kanssa, vaan se on johdettava tuotantotilaan ATEX-alueelta, jossa ei ole tarvetta jokapäiväiseen työskentelyyn. Ohjeistus suositteleeekin metanolisäiliön sijoittamista maan alle. (Arndt GmbH, 2008b)

Päivittäisessä käytössä on tärkeintä, että käyttäjillä on riittävät suojavarusteet, ja että niiden käyttöön veloitetaan. Minimissään tämä tarkoittaa silmä- ja hengityssuojainten käyttöä, kun katalyyttiä käsitellään.

### 6.3 Käytetyt raaka-aineet

Livian prosessissa käytetty raaka-aine on pääasiassa Turun alueen ravintoloiden paistoöljyä, jonka noutopiste sijaitsee Kespron Turun toimipisteen autohallissa. Raaka-aine toimitetaan pienissä, noin viiden litran muovi- ja metalliastioissa niille varattuun paikkaan autohallissa, josta ne sitten noudetaan noin kahden viikon välein. Työn suorittamisen aikana kävi selväksi, että juuri prosessin tässä osa-alueessa on tilaa kehittämiseksi, sillä myös itse raaka-aineiden laatu oli hyvin vaihtelevaa. Osassa toimitetuista öljyastioista ei ollut lainkaan prosessille sopivaa raaka-ainetta, ja suurimmassa osassa astioista oli myös paljon kiinteitä ainesosia, jotka eivät kuulu prosessin raaka-aineeseen.



#### 6.4 Ohjeistuksen luominen biodieselin tuotantoon

Jotta Livian valmistaman biodieselin sopivuudesta maatalouskoneiden polttoaineeksi voidaan olla varmoja, on tärkeää, että valmistusprosessi suoritetaan aina samalla tavalla (riippuen kuitenkin käytetyn raaka-aineen ominaisuuksista). Tällöin tuotettu polttoaine on tasalaatuista.

Opinnäytetyön aikana kehitettiin ohjeistus Livian biodieselin valmistusprosessiin, jotta edellä mainitun tasalaatuisen tuotteen valmistus olisi mahdollista. Ohjeistus koostuu seikkaperäisestä ”Prosessioperaattorin käsikirjasta” (liite 1), jonka avulla on mahdollista suorittaa koko prosessi vähäisellä ohjauksella. Ohjeistuksessa on myös liitteenä ehdotus toimittajaosapuolille lähetettävästä ohjeistuksesta (Prosessioperaattorin käsikirja liite 3), jossa on mainittu raaka-aineen kannalta kriittisiä tekijöitä, joihin voidaan vaikuttaa jo raaka-aineen keräämisvaiheessa. Lisäämällä öljyn toimittajien tietoa siitä, mitä raaka-aineelle tulisi tehdä jo prosessin alkupäässä, saadaan Tuorlan käyttämän raaka-aineen laatua toivottavasti parannettua.

Käsikirjassa on myös ohjeistus analyysiin, jonka avulla kyetään arvioimaan raaka-aineen tarvitseman emäskatalyytin määrää. Tällöin biodieselin valmistuksessa kyetään optimoimaan käytetyn emäskatalyytin määrä kullekin raaka-aineerälle.

Ohjeistuksen avulla toimipisteen biodieselin valmistusprosessi on entistä yhdenmukaisempi ja lisäksi laitteistoa voidaan hyödyntää opetuksessa entistä tehokkaammin. Selkeiden ohjeiden avulla oppilaat kykenevät käyttämään laitteistoa ilman jatkuvaa ohjausta. Tällöin oppiminen on tehokkaampaa ja mahdollistaa oppilaiden perehtymisen omavaraiseen energiantuotantoon jo opiskeluaikana.

## 7 BIODIESELIN LAATUPARAMETRIT

Koska kaikkia SFS-EN 14214:n mukaista 26 määritystä ei ollut mahdollista suorittaa opinnäytetyön puitteissa, päätettiin suoritetuissa analyyseissä keskittyä oleellisimpiin biodieselin laadusta ja suorituskyvystä kertoviin mittareihin. Valittaessa kriittisimpiä parametrejä käytettiin pohjana Bionova Engineeringin ”Biograde – Kotimainen biodiesel maaseudulta markkinoille” -hankkeeseen vuonna 2007 tekemää ehdotusta biodieselin laadunvarmistus- ja omavalvontajärjestelmäksi.

Ehdotuksessa tuotantolaitosten laadunvarmistus- ja omavalvontajärjestelmät on mitoitettu kahteen luokkaan riippuen laitosten tuotantokapasiteetista. Luokkaan I kuuluvien laitosten biodieselin vuosituotanto liikkuu 50 - 500 tonnin välillä ja luokan II laitosten tuotanto ylittää 500 tonnin rajan. (Bionova Engineering, 2007 [viitattu 21.3.2012]).

Kuten jo edellä mainittiin, Livian vuotuinen biodieselin tuotanto on noin 20 000 L. Tästä syystä laaduntarkkailutoiminnan pohjana päätettiin käyttää luokan I laitoksille esitettyä suunnitelmaa. Taulukossa 6 on esitetty laitoslukalle I suunnitellut mittausparametrit.

Taulukko 6. Biograde-hankkeen ehdotukset laadunvarmistukseen liittyvistä mittauksista luokan I biodiesellaitoksille (Bionova Engineering, 2007).

Laadunvarmistusmittaukset, Luokan I laitos (50 - 500 t/vuosi)		
Määrittäminen	Raja-arvo	Menetelmä
Happoluku	≤ 0,50 mg KOH/ g	EN 14104
Vesipitoisuus	≤ 500 mg/kg	KF-titraus
Kokonaisepäpuhtaudet	≤ 24 mg/kg	EN 12662
Saippuapitoisuus (Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup> )	≤ 5,0 mg/kg	Titraus 0,01 M HCl

Bionova engineeringin ehdotuksesta päätettiin valita analysoitaviksi happoluku ja vesipitoisuus. Nämä valittiin, koska Livialta saatujen tietojen perusteella valmistusta biodieseliä käytettäessä polttoainesuodattimien vaihtovälit olivat lyhentyneet huomattavasti, ja biodieselin valmistusvaiheessa oli ollut ongelmia saippuanmuodostuksen kanssa. Lisäksi päätettiin tutkia valmistetun polttoaineen viskositeettia sen virtausominaisuuksien selvittämiseksi, jodilukua polttoaineen tyydyttymättömyysasteen selvittämiseksi sekä biodieselin lämpöarvoa sen energiapitoisuuden tutkimiseksi.

Opinnäytetyön tiimoilta oltiin yhteydessä myös Turun ammattikorkeakoulun Sepänkadun yksikön moottorilaboratorioon, josta tiedusteltiin mahdollisia aikoja valmistetun biodieselin testaamiseen. Laboratoriolla ei kuitenkaan ollut tarjota vapaita aikoja tämän työn suoritusvaiheessa, joten varsinaisten päästö- ja moottoritekniisten mittausten suorittaminen jäi tekemättä.

### 7.1 Happoluvun määrittäminen

Happoluvun määrittämisellä selvitetään näyttemateriaalissa olevien vapaiden rasvahappojen määrä. Kun tätä parametria tutkitaan raaka-aineesta, voidaan sen avulla päätellä, kuinka paljon emäskatalyyttia tarvitaan näyttemateriaalin vapaiden rasvahappojen neutralointiin.

Happoluvun määrittäminen näyttemateriaalista suoritetaan SFS-standardimenetelmän EN 14104 mukaisesti. Menetelmässä näyttemateriaalia punnitaan tarkasti noin 20 g ja se liuotetaan 100 mL:aan 2-propanolia (99 % V/V). Näytteeseen lisätään indikaattoriksi kolme tippaa fenoliftaleiinia. Titranttina käytetään kaliumhydroksidin 0,1 M etanoliliuosta.



Kuva 8. Happoluvun määrittämisen värimuutos.

Värimuutoksen avulla havaitaan titrauksen päätepiste, ja näytteen happoluku lasketaan seuraavalla kaavalla.

$$\text{Happoluku (mg KOH/g)} = \frac{M_{\text{KOH}} \times V \times c}{m}$$

jossa

$M_{\text{KOH}}$  = kaliumhydroksidin moolimassa g/mol

$V$  = titrauskulutus (mL)

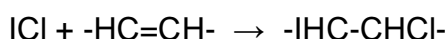
$c$  = titrantin konsentraatio (mol/L)

$m$  = näytteen massa (g)

## 7.2 Jodiluvun määrittäminen

Jodiluku kertoo analysoidun biodieselin tyydyttyneisyysasteesta, eli kuinka paljon analysoidun rasvahappojen metyyliestereiden rasvahapporingoissa on kaksoissidoksia. Määrittäminen suoritetaan standardimenetelmän SFS-EN 14111 mukaisesti. Käytetty menetelmä perustuu takaisintitraukseen.

Määrittämissä näyttemateriaalia punnitaan tarkasti 0,13 - 0,15 g ja se huuhdotaan reaktioastiaan 20 mL:lla liuotinta. Analyysissä käytetty liuotin koostuu jääetikan ja sykloheksaanin 1:1 seoksesta. Reaktioastiaan lisätään tämän jälkeen 25 mL Wijs-reagenssia (0,1 M jodikloridin jääetikkaliuos), joka reagoi näyttemateriaalin kaksoissidoksien kanssa. Reaktiossa kaksoissidos katkeaa, jolloin jodidi- sekä kloridi-ionit liittyvät yhdisteen hiilivetyketjuun alla olevan reaktioyhtälön osoittamalla tavalla.



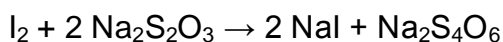
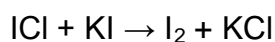
Reaktion annetaan edetä pimeässä tunnin ajan, jotta voitaisiin olla varmoja siitä, että Wijs-reagenssin ja näyttemateriaalin välinen reaktio on edennyt loppuun saakka. Varsinaisten näytteiden lisäksi valmistetaan yksi blank-näyte, joka koostuu pelkästään 25 mL:sta Wijs-reagenssia ja 20 mL:sta liuotinta.

Tunnin jälkeen reaktioastiaan lisätään 20 mL kaliumjodidia (100 g/L). Tällöin kaliumjodidi reagoi ylimääräisen Wijs-reagenssin kanssa muodostaen jodia, joka sitten titrataan 0,1 M natriumtiosulfaatilla. Titrauksen päätepisteessä tapahtuu selkeästi havaittava värinmuutos, ja titrantin kokonaiskulutus kirjataan.



Kuva 9. Jodiluvun määrittämisen värinmuutosreaktio.

Alla olevissa reaktioyhtälöissä on kuvattu Wijs-reagenssin ylimäärän reagointi kaliumjodidin kanssa sekä muodostuneen jodin titraus natriumtiosulfaatilla.



Natriumtiosulfaatin titrauskulutuksen avulla lasketaan näytteen jodiluku käyttäen alla olevaa kaavaa.

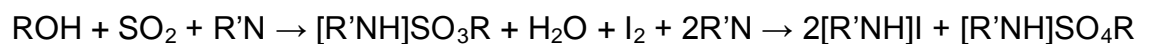
$$\text{Jodiluku (g I}_2\text{/100 g FAME)} = \frac{12,69 \times c \times (V_1 - V_2)}{m}$$

jossa

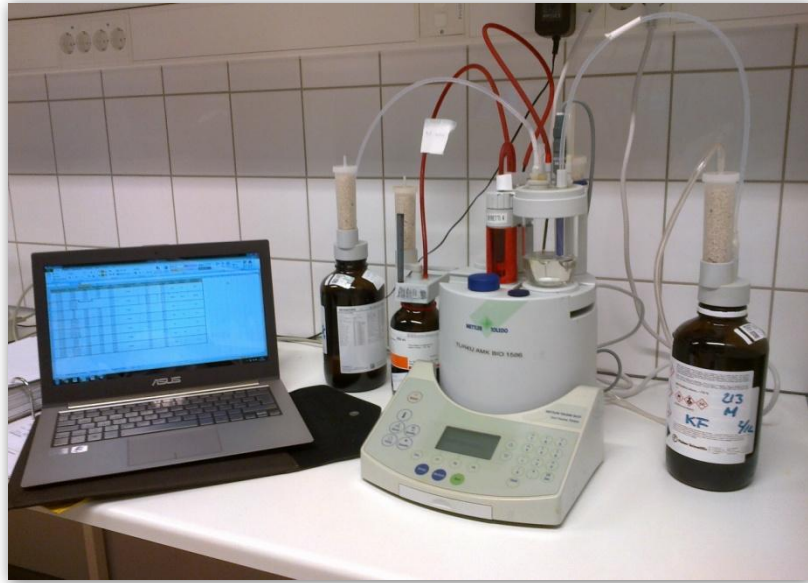
- c = titrantin konsentraatio (mol/L)
- V<sub>1</sub> = blank-näytteen titrauskulutus (mL)
- V<sub>2</sub> = näytteen titrauskulutus (mL)
- m = näytteen massa (g)

### 7.3 Vesipitoisuuden määrittäminen

Vesipitoisuus kertoo, kuinka monta milligrammaa vettä näyttemateriaali sisältää kilogrammaa näyttemateriaalia kohden. Määrittäminen suoritetaan Karl Fischer -titrauksella, joka perustuu alkoholin reagoimiseen rikkidioksidin ja emäksen kanssa. Tällöin muodostuu alkyylisulfiittisuola, joka hapettuu jodin vaikutuksesta alkyylisulfaattisuolaksi kuluttaen vettä samassa suhteessa jodin kanssa. Tämä hapetusreaktio on kuvattu alla olevassa reaktioyhtälössä. Menetelmä soveltuu lähes vedettömien aineiden vesipitoisuuden selvittämiseen.



Kun reaktio on kuluttanut kaiken näytteen sisältämän veden, titraattorin elektrodi havaitsee jodin ylimäärän aiheuttaman äkillisen potentiaalimuutoksen ja rekisteröi titrauksen päätepisteen. Laite laskee näytteen vesipitoisuuden näytteen massan ja titrausagenssin konsentraation ja kulutuksen mukaan.



Kuva 10. Vesipitoisuuden määrittämisen mittausjärjestelyt.

Suoritetuissa vesipitoisuusmäärittämissä käytetään menetelmää, jossa titrausastiaan lisätään ensin noin 35 mL Karl Fischer -laatuista metanolia (eli mahdollisimman vedetöntä), minkä jälkeen astiaan lisätään mittalasi 25 mL 1-heksanolia, titrataan vedettömäksi ja injektoidaan näyte. Laite rekisteröi näytteen massan ja ilmoittaa mitatun vesipitoisuuden massaprosentteina.

#### 7.4 Viskositeetin määrittäminen

Viskositeetti eli ”nesteen sisäinen kitka” kuvaa aineen kykyä vastustaa virtausta. Nesteet voidaan jakaa viskositeettiominaisuuksiensa perusteella kahteen ryhmään: Newtonisiin ja ei-Newtonisiin nesteisiin. Ei-Newtoniset nesteet ovat yleensä dispersioita ja Newtoniset nesteet yksifaasisia nesteitä. Koska öljyt ja polttoaineet ovat ominaisuuksiltaan Newtonisia, päätettiin näytteen analysoinnissa käyttää Höpplerin kuulaviskosimetriä, jonka avulla pystytään määrittämään näytemateriaalin dynaaminen viskositeetti.

Käytetty kuulaviskosimetri (HAAKE) koostuu lasiputkesta, putken ympärillä olevasta temperointivaipasta sekä jalustasta, joka mahdollistaa putken kääntämisen mittaus- ja palautusasentoon. Mittauksia varten lasiputkeen on merkitty vii-

vat A, C ja B. Viivojen A ja B etäisyys toisistaan on 100 mm ja C:n etäisyys viivoista A ja B on 50 mm. Lasiputken ympärillä on vesivaippa, jonka avulla viskositeettimäärityksen mittaustilapötila on mahdollista säätää halutuksi käyttämällä veden lämmitykseen tai viilennykseen ulkoista termostointiallasta.



Kuva 11. Kuulaviskosimetrin valmistelu mittaukselta varten.

Mittauksessa vesivaippa täytetään 40-asteisella vedellä ja lasiputki täytetään tutkittavalla aineella. Putkeen asetetaan mittauksessa käytettävä kuula, ja tutkitavan aineen annetaan lämmitä mittaustilapötilaan. Mittaustapahtumassa viskosimetri asetetaan mittausasentoon, joka on 10° kulmassa pysty akseliin nähden. Kuulan pudotessa putkessa mitataan se aika, joka kuulalta kuluu viivojen A ja B välisen etäisyyden kulkemiseen.

Mittaustulosten avulla lasketaan näytteen dynaaminen viskositeetti  $\eta$  (mPa·s) käyttäen seuraavaa kaavaa :

$$\eta = K \times (\rho_1 - \rho_2) \times t$$

jossa

$\eta$  = dynaaminen viskositeetti (mPa·s)

K = kuulavakio (mPa·s·cm<sup>3</sup>/g·s)

$\rho_1$  = kuulan tiheys (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_2$  = mitattavan nesteen tiheys (g/cm<sup>3</sup>)

t = viivojen A ja B välisen matkan kulkemiseen kulunut aika



Standardissa SFS-EN 14214 ilmoitetut raja-arvot on ilmoitettu kinemaattisena viskositeettina ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ), joten kuulaviskosimetrimääritysten mittaustulokset on muutettava vertailukelpoisiksi seuraavan kaavan avulla.

$$v = \frac{\eta}{\rho_2}$$

jossa

$v$  = kinemaattinen viskositeetti ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )

$\eta$  = dynaaminen viskositeetti ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )

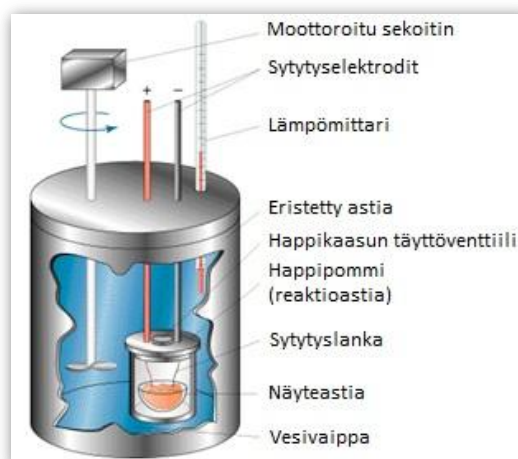
$\rho_2$  = mitattavan nesteen tiheys ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

Kuten yllä olevasta kaavasta huomataan, kinemaattisen viskositeetin selvittämistä varten on myös mitattava näytteen tiheys. Tiheysmittaukset suoritetaan tiheysmittarilla.

## 7.5 Lämpöarvon määrittäminen

Lämpöarvolla tarkoitetaan sitä, kuinka paljon lämpöenergiaa näytemateriaalista vapautuu aineen massayksikköä kohden sen palaessa täydellisesti.

Valmistetun biodieselin lämpöarvo määritetään pommikalorimetrimittauksella. Kyseisessä mittauksessa tutkittava aine poltetaan korkeapaineisella puhtaalla hapella täytetyssä metallikammiossa, jonka tilavuus on vakio. Hapen määrä (n. 25 atm) aiheuttaa sen, että palotapahtuma on täydellinen. Palokammio on mittauksen aikana sijoitettu vesihauteeseen, ja laitteistoon sijoitetusta lämpömittarista voidaan seurata vesivaipan lämpötilaa. Aineen palamisesta aiheutunut lämpöenergia lämmittää pommia ympäröivää vesimassaa ja vesivaipan lämpötilan muutoksen avulla saadaan selvitettyä tutkittavan aineen lämpöarvo. Laitteen rakenne on kuvattu kuvassa 12.



Kuva 12. Pommikalorimetrin rakenne (University of Florida, 2006 [viitattu 13.3.2012]).

Kalorimetrimittauksista saadaan laskettua tarvittavat arvot kaavalla:

$$m_B \Delta U_B + m_i \Delta U_i + V_T \Delta H_{\text{HNO}_3} = (m_w c_w + C) \times (T_1 - T_0)$$

jossa

$m_B$	= poltetun aineen B massa	(g)
$\Delta U_B$	= aineen ominaispalamislämpö (vakiotilavuudessa)	(J/g)
$m_w$	= kalorimetrissä olevan veden massa	(g)
$c_w$	= veden ominaislämpökapasiteetti	(J/K*kg)
$C$	= kalorimetrin lämpökapasiteetti	(J/K)
$T_0$	= kalorimetrin veden alkulämpötila	(K)
$T_1$	= kalorimetrin veden loppulämpötila	(K)
$m_i$	= palaneen sytytyslangan pituus	(cm)
$\Delta U_i$	= sytytyslangan ominaispalamislämpö vakiotilavuudessa	(J/cm)
$V_T$	= 0,0709 N $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :n titrauskulutus	(mL)
$\Delta H_{\text{HNO}_3}$	= typpihapon muodostumislämpö	(J/mol)

Kun kaavaa muokataan, saadaan yhtälöstä selvitettyä sekä kalorimetrin lämpökapasiteetti  $C$  että tutkittavan aineen ominaispalamislämpö  $\Delta U_B$ .

$$C = \frac{m_B \Delta U_B + m_i \Delta U_i + V_T \Delta H_{\text{HNO}_3}}{T_1 - T_0} - m_w c_w$$

$$\Delta U_B = \frac{(m_w c_w + C) \times (T_1 - T_0) - m_i \Delta U_i - V_T \Delta H_{\text{HNO}_3}}{m_B}$$

Määrityksissä pommin näytekuppiin punnitaan tarkasti noin 1 g näytettä, minkä jälkeen pommi valmistellaan mittauskuntoon ja suoritetaan mittaukset laitteen ohjeen mukaisesti. Kalorimetrin ominaislämpökapasiteetin selvittämiseen käytetään Parr Instrumentsin bentsoehappostandardeja.

## 8 TULOKSET

Seuraavissa taulukoissa (taulukot 7 - 11) on esitetty kaikkien suoritettujen analyysien tulokset. Raaka-ainenäyte otettiin biodieselreaktoriin pumpatusta öljystä, joka oli käynyt läpi prosessin esiselkeytysvaiheen. Biodieselnäytteet otettiin prosessin loppuvaiheessa tuotteesta, joka oli vesipesty vähintään kolme kertaa.

Prosessista otettujen biodieselnäytteiden lisäksi analysoitaviksi valittiin ulkona varastosäiliössä säilytettyä biodieseliä, jota oli säilytetty tankissa noin puoli vuotta. Vertailunäytteeksi otettiin talvilaatuista kevyttä polttoöljyä, jolla suoritettiin vertailua niillä analyysimenetelmillä, jotka olivat yhteisiä standardien EN 590 ja SFS-EN 14214 kanssa. Kevyen polttoöljyn tuloksia on vertailtu sekä biodieseliin että standardin SFS-EN 590 raja-arvoihin.

Jokaisesta näytteestä suoritettiin viisi rinnakkaismäärittystä, joiden keskiarvo ja suhteellinen keskihajonta on ilmoitettu mittaustuloksena.

## 8.1 Happoluku

Kaikkien määritettyjen biodieselnäytteiden happoluvut olivat standardin SFS-EN 14214 sallimien maksimiarvojen alapuolella ja täten standardin mukaisia. Kaikkien määritettyjen biodieselnäytteiden tulokset olivat myös käytännössä identtisiä toistensa kanssa, mikä oli osaltaan yllättävää, sillä oletuksena oli, että RME olisi laadultaan merkittävästi parempaa kuin paistoöljystä valmistetut erät. Myöskään ulkosäilytyksessä olleesta biodieselistä ei havaittu korkeampia happolukuja. Kaikkien yllä mainittujen näytteiden happolukujen keskiarvoksi saatiin 0,13 mg KOH/g.

Varsinaisesta raaka-aineena käytetystä paistoöljystä ei saatu näytettä, minkä vuoksi prosessissa pääasiassa käytetyn raaka-aineen laadusta ja soveltuvuudesta prosessiin ei voida tehdä johtopäätöksiä.

Taulukko 7. Happolukumääritysten tulokset.

Happoluvun määrittäminen				
Näyte	Näytteenotto - päivämäärä	Tulos (mg KOH/g)	Suhteellinen keskihajonta	Raja-arvo (SFS EN 14214)
WFOME	8.2.2012	0,16	1,51 %	≤ 0,50 mg KOH/g
Rypsiapuriste (raaka-aine)	14.2.2012	3,23	0,46 %	Ei sovellettavissa raaka- aineelle
RME	23.2.2012	0,13	3,54 %	≤ 0,50 mg KOH/g
WFOME (Ulkotankista)	23.2.2012	0,16	0,85 %	≤ 0,50 mg KOH/g
WFOME	12.3.2012	0,09	0,63 %	≤ 0,50 mg KOH/g
WFOME (Ulko- tankista)	10.4.2012	0,10	1,96 %	≤ 0,50 mg KOH/g

## 8.2 Jodiluku

Kaikkien näytteiden jodiluvut olivat sallitun raja-arvon alapuolella ja siten standardin SFS-EN 14214 mukaisia. Arvoista on selvästi havaittavissa se, että näytteen tuoreus vaikuttaa jodilukuun, sillä tuoreen WFOME:n jodiluku (113 g jodia/100 g) on selvästi korkeampi kuin ulkosäilytyksessä olleen näytteen jodiluku (67 g jodia/100 g). Jodiluvun on katsottu kertovan biodieselin säilyvyydestä, sillä runsaasti kaksoissidoksia sisältävät rasvahapot ovat alttiimpia hapettumiselle. Jodiluku ei tässä tapauksessa kuitenkaan kerro koko totuutta, sillä määrittäminen ei huomioi kaksoissidoksen sijaintia molekyylissä. Suurten jodilukujen on myös havaittu korreloivan standardin SFS-EN 14214 raja-arvoa pienempien setaanilukujen kanssa, joten standardin raja-arvojen alapuolella olevat arvot kertovat biodieselin olevan syttymisominaisuuksiltaan dieselmoottorille sopivaa. (Lapuerta *et al*, 2009)

Taulukko 8. Jodilukumäärittysten tulokset.

Jodiluvun määrittäminen				
Näyte	Näytteenotto - päivämäärä	Tulos (g jodia/100 g FAME)	Suhteellinen keskihajonta	Raja-arvo (SFS-EN 14214)
WFOME	8.2.2012	76	1,15 %	≤ 120 g jodia/ 100 g FAME
Rypsiapuriste (raaka-aine)	14.2.2012	109	1,95 %	Ei sovellettavissa raaka-aineelle
RME	23.2.2012	110	1,13 %	≤ 120 g jodia/ 100 g FAME
WFOME (Ulkotankista)	23.2.2012	67	1,25 %	≤ 120 g jodia/ 100 g FAME
WFOME	12.3.2012	113	1,85 %	≤ 120 g jodia/ 100 g FAME
WFOME (Ulko- tankista)	10.4.2012	67	1,41 %	≤ 120 g jodia/ 100 g FAME

### 8.3 Vesipitoisuus

Tuloksista huomataan, että kaikkien biodieselnäytteiden mitatut vesipitoisuudet olivat noin kolminkertaiset standardin SFS-EN 14214 rajoihin verrattuna (noin 1 500 mg H<sub>2</sub>O/kg). Pääosa vedestä on mitä luultavimmin peräisin biodieselin pesuvaiheesta. Analyysituloksissa on myös havaittavissa melko suurta hajontaa, mikä saattaa johtua käytetyn menetelmän sopimattomuudesta näytteille tai siitä, että näytemateriaali ei ollut kokonaan liuennut liuottimeen. Tämä taas aiheuttaisi sen, että kaikki näytteen vesi ei reagoikaan Karl Fischer -määrityksen vaatimalla tavalla.

Taulukko 9. Vesipitoisuusmääritysten tulokset.

Vesipitoisuuden määrittäminen				
Näyte	Näytteenotto - päivämäärä	Tulos (mg H <sub>2</sub> O/kg FAME)	Suhteellinen keskihajonta	Raja-arvo
WFOME	8.2.2012	1 680	3,1 %	≤ 500 mg H <sub>2</sub> O/kg FAME <sup>1</sup>
Rypsipuriste (raaka-aine)	14.2.2012	1 520	4,7 %	Ei sovellettavissa raaka-aineelle
RME	23.2.2012	1 600	4,5 %	≤ 500 mg H <sub>2</sub> O/kg FAME <sup>1</sup>
WFOME (Ulkotankista)	23.2.2012	1 500	3,9 %	≤ 500 mg H <sub>2</sub> O/kg FAME <sup>1</sup>
WFOME	12.3.2012	1 630	4,9 %	≤ 500 mg H <sub>2</sub> O/kg FAME <sup>1</sup>
Kevyt polttoöljy	12.3.2012	62	3,4 %	≤ 200 mg H <sub>2</sub> O/kg <sup>2</sup>
WFOME (Ulko- tankista)	10.4.2012	1 450	3,2 %	≤ 500 mg H <sub>2</sub> O/kg FAME <sup>1</sup>

<sup>1</sup> SFS-EN 14214

<sup>2</sup> SFS-EN 590

## 8.4 Viskositeetti

Viskositeettimääritysten tuloksista nähdään selvästi se, kuinka vaihtoesteröinti-reaktio pienentää viskositeettia. Raaka-aineena toimineen rypsiöljypuristeen viskositeetti (29,10 mm<sup>2</sup>/s) on noin kuusinkertainen verrattuna RME:hen (5,34 mm<sup>2</sup>/s). Kaikkien näytteiden tiheydet olivat standardin sallimien raja-arvojen sisäpuolella, mutta viskositeetit olivat yhtä näyte-erää lukuun ottamatta hieman korkeampia kuin standardin sallimat arvot. Tuloksista huomataan myös, että biodieselnäytteiden viskositeeteissa ei ollut tapahtunut muutoksia säilytyksen aikana. Määritetyn kevyen polttoöljyn viskositeetti oli standardin SFS-EN 590 raja-arvoja alempi. Tämä johtuu oletettavasti määritetyn näytteen talvilaadusta (Neste Oil, 2007).

Taulukko 10. Viskositeettimääritysten tulokset.

Viskositeetin määrittäminen					
Näyte	Näytteenotto - päivämäärä	Näytteen tiheys (g/cm <sup>3</sup> )	Tulos (mm <sup>2</sup> /s)	Suhteellinen keskihajonta	Raja-arvo
WFOME	8.2.2012	0,895	5,22	0,14 %	3,50 – 5,00 mm <sup>2</sup> /s <sup>1</sup>
Rypsiipuriste (raaka-aine)	14.2.2012	0,914	29,10	0,08 %	Ei sovellettavissa raaka-aineelle
RME	23.2.2012	0,895	5,34	0,20 %	3,50 – 5,00 mm <sup>2</sup> /s <sup>1</sup>
WFOME (Ulkotankista)	23.2.2012	0,874	4,96	0,43 %	3,50 – 5,00 mm <sup>2</sup> /s <sup>1</sup>
WFOME	12.3.2012	0,861	6,36	0,87 %	3,50 – 5,00 mm <sup>2</sup> /s <sup>1</sup>
Kevyt polttoöljy	12.3.2012	0,831	1,61	0,28 %	2,00 – 4,50 mm <sup>2</sup> /s <sup>2</sup>
WFOME (Ulko- tankista)	10.4.2012	0,887	6,34	0,31 %	3,50 – 5,00 mm <sup>2</sup> /s <sup>1</sup>

<sup>1</sup> SFS-EN 14214

<sup>2</sup> SFS-EN 590



## 8.5 Lämpöarvo

Määritettyjen biodieselnäytteiden lämpöarvot olivat käytännössä identtisiä keskenään ja tutkimuksissa havaittujen tulosten kanssa (keskiarvo:39,6 MJ/kg).

Määritetyn kevyen polttoöljyn lämpöarvo (40,5 MJ/kg) poikkesi taulukkoarvosta, mutta tämä saattaa johtua mittausajankohdasta. Talvilaatuinen polttoöljy on tiheydeltään pienempää kuin kesälaatu, joten myös sen lämpöarvo on pienempi (Neste Oil, 2007).

Taulukko 11. Lämpöarvomääritysten tulokset.

Lämpöarvon määrittäminen				
Näyte	Näytteenotto - päivämäärä	Tulos (MJ/kg)	Suhteellinen keskihajonta	Taulukkoarvo (MJ/kg)
WFOME	8.2.2012	39,5	0,46 %	39,6 <sup>3</sup>
Rypsiapuriste (raaka-aine)	14.2.2012	39,4	0,37 %	36,9 <sup>1</sup>
RME	23.2.2012	39,6	1,12 %	38,5 <sup>1</sup>
WFOME (Ulkotankista)	23.2.2012	39,5	0,86 %	39,6 <sup>3</sup>
WFOME	12.3.2012	39,6	0,46 %	39,6 <sup>3</sup>
Kevyt polttoöljy	12.3.2012	40,5	0,39 %	42,7 <sup>2</sup>
WFOME (Ulkotankista)	10.4.2012	39,2	0,38 %	39,6 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> (Alakangas, 2000)

<sup>2</sup> (Raiko *et al*, 2002)

<sup>3</sup> (Enveremadu & Mbarawa, 2009)

## 9 PROSESSIN KEHITTÄMISEHDOTUKSIA

Suoritettujen analyysien perusteella Livian biodieselin valmistusprosessin suurimmat ongelmat liittyvät valmiin biodieselin korkeisiin vesipitoisuuksiin. Tämä tarkoittaa sitä, että jos biodieselin vesipitoisuutta halutaan laskea, on tuotteen loppukäsittelyvaiheeseen kehitettävä jonkinlainen menetelmä veden poistamiseksi pestystä biodieselistä. Tähän tarkoitukseen on saatavilla sekä kuivausyksiköitä että vesipesuvaiheen kokonaan korvaavia pesulaitteistoja.

Biodieselissä oleva vesi saattaa aiheuttaa polttoaineessa säilytyksen aikana mikrobi- tai leväkasvua sekä altistaa moottoria korroosiolle. Polttoaineeseen liunneen veden ei pitäisi kuitenkaan aiheuttaa ongelmia, mutta pisaroitunut tai polttoainetankin pohjalle laskeutunut vesi voi olla haitaksi etenkin talviolosuhteissa, sillä jäätyessään vesi saattaa tukkia tai jopa rikkoa polttoainejärjestelmän. (Bionova Engineering, 2007 [viitattu 21.3.2012].)

Tällä hetkellä käytössä oleva emäskatalyytti on myös natriumhydroksidin 50-massaprosenttinen vesiliuos, mikä tarkoittaa, että reaktioon lisätään esteröintivaiheessa aina noin 1,5 kg vettä. Koska vesi on kriittinen tekijä emäskatalysoidussa vaihtoesteröintireaktiossa, ja koska lopputuotteen vesipitoisuus on mittaustulosten perusteella kolminkertainen sallittuihin raja-arvoihin verrattuna, olisi käytetty emäs syytä vaihtaa kiinteäksi natrium- tai kaliumhydroksidiksi.

Myös mitatut viskositeettiarvot olivat standardin määrittelemiä rajoja korkeammat, mikä saattaa johtua biodieselin standardin SFS-EN 14214 rajoja pienemmistä esteripitoisuuksista. Tämä oletus voidaan tehdä, koska mitattujen viskositeettiarvojen on havaittu korreloivan vahvasti biodieselin esteripitoisuuden kanssa. Viskositeetin ja esterisaannon välillä on edellä mainitun kaltainen yhteneväisyys, koska epätäydellisen esteröitymisen jälkeen biodiesel sisältää vielä triglyseridijäämiä sekä mono- ja diglyseridejä. Näiden jääminen tuotteeseen nostaa biodieselin viskositeettia. (Borges *et al*, 2011.)

Happolukumääritysten perusteella valmistettu biodiesel on täysin standardin SFS-EN 14214 mukaista, mutta raaka-aineena käytettyä paistoöljyä ei saatu analysoitua aikatauluongelmien vuoksi. Tämä on iso puute, sillä raaka-aineen happoluvun selvittäminen on prosessin tärkeimpiä osa-alueita, ellei jopa tärkein. Käytettäessä runsaasti vapaita rasvahappoja sisältävää raaka-ainetta yksivaiheisessa emäskatalysoidussa vaihtoesteröinti-reaktiossa saattaa reaktion esterisaatio jäädä 65 %:iin (Barnwall & Sharma, 2005).

Prosessin yhdenmukaistamiseksi olisikin suotavaa suorittaa jokaisesta esteröitävästä panoksesta prosessioperaattorin käsikirjassa kuvattu analyysi, jossa selvitetään tarvittavan katalyytin määrä. Kyseinen analyysi on pitäisi suorittaa vähintään jokaisesta raaka-aine-erästä.

Raaka-aineen laadun vaihtelevuus vaikuttaa valtavasti tuotetun biodieselin laatuun, ja raaka-aineen keräyksen organisointiin tulisi kiinnittää enemmän huomiota, jos sen laatua halutaan parantaa. Esimerkkinä voitaisiin käyttää Itävallassa käytössä olevaa Ollie-keräysjärjestelmää, joka perustuu puhtaiden öljynkeräysastioiden käyttöön ja niiden palauttamiseen Ollie-keräyspisteisiin. Järjestelmässä asiakas palauttaa öljyn keräyspisteeseen ja saa samalla itselleen uuden, puhtaan astian, johon kerätä ruoanlaitossa muodostuva jäteöljy. (Öli, 2012 [viitattu 25.4.2012])

Jos Livian biodieseltuotannolle halutaan jatkossa luoda toimiva laadunvalvontajärjestelmä, voidaan sen pohjana käyttää Biograde-projektin ehdotusta. Tällöin luokan I laitoksille suoritettavat analyysit voitaisiin suorittaa ulkoistetusti kerran vuodessa tai aina silloin, kun prosessissa tapahtuu muutoksia. Tämä ei tuottaisi merkittävästi lisäkuluja, ja tuotetun polttoaineen laadusta olisi tarkempaa tietoa.

## 10 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli kartoittaa Livian biodieselin tuotantoprosessin mahdollisia ongelmakohtia, tutkia tuotetun biodieselin laatua sekä luoda ohjeistus tuotannon yhdenmukaistamiseksi.

Tuotetun biodieselin laatu oli suurilta osin standardin SFS-EN 14214 mukaista, mutta etenkin biodieselin vesipitoisuus oli huomattavasti standardin rajoja suurempi. Myös mitatut viskositeettipitoisuudet olivat sallittuja rajoja korkeammat, mikä saattaa viitata esteröintireaktion esterisaannon jäävän standardin rajoja pienemmäksi. Ongelmia aiheutti myös käytettävän raaka-aineen laatu, joka oli useiden raaka-aine-erien kohdalla huonoa. Varsinaista pääraaka-ainetta, paistöljyä, ei myöskään analysoitu, joten sen ominaisuuksien tutkimiseen täytyisi vielä käyttää aikaa.

Toiminnan standardoimiseksi Livian käyttöön luotiin käsikirja biodieselin valmistukseen, minkä avulla prosessia on mahdollista ohjata. Käsikirjan avulla käyttäjä kykenee suorittamaan raaka-aineelle tehtävät testit sekä käyttämään laitteistoa nykyistä huomattavasti pienemmällä opastuksella.

Työn perusteella voidaan sanoa, että pienmittakaavan biodieseltuotanto ei vaadi suuria investointeja eikä kattavaa tietoa biodieselin tuotannon kemiasta. Käytökelpoisen biodieselin valmistukseen riittää se, että laitevalmistajan ohjeita noudatetaan, ja että käytetty raaka-aine on sopivaa biodieselin valmistukseen. Selvitettäessä prosessin ongelmakohtia kävi kuitenkin selväksi se, että on ehdottoman tärkeää ymmärtää, mitä prosessin missäkin vaiheessa tapahtuu, jotta mahdolliset muutokset eivät ole haitallisia tuotteen laadulle. Kemiallisen analytiikan hallinta on erityisen tärkeää silloin, kun tutkitaan tuotteen todellista laatua.

## LÄHTEET

- Alakangas, E. (2000). Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. [online, viitattu 19.4.2012]. saatavilla www-muodossa: <http://www.motiva.fi/files/685/t2045.pdf>
- Arndt GmbH. (2008a). BD-500 - Transesterification plant for making biodiesel. [online, viitattu 4.3.2012]. saatavilla www-muodossa: <http://biodieseltec.de/en/biodiesel-plants/small-unit-bd-500>
- Arndt GmbH. (2008b). Biodiesellaitos BD-500 -käyttöohje.
- Barnwall, B.K. & Sharma, M.P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **9**: 363-378.
- Bionova Engineering. (2007). Ehdotus biodieselin laadunvarmistus- ja omavalvontajärjestelmäksi. [online, viitattu 21.3.2012]. saatavilla online-muodossa: [http://www.agriforenergy.com/content/index.php?option=com\\_phocadownload&view=category&download=510:d32pvouseaureafinnish&id=31:set-of-materials-pvo](http://www.agriforenergy.com/content/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=510:d32pvouseaureafinnish&id=31:set-of-materials-pvo).
- Borges, M. E., Díaz, L., Gavín, J. & Brito, A. (2011). Estimation of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples. *Fuel Processing Technology* **92**: 597-599.
- Bruice, P. Y. (2010). *Essential Organic Chemistry*. 2. painos, ss. 514-530. Pearson Education Inc, New Jersey, USA.
- Chen Boshui, Sun Yuqiu, Fang Jianhua, Wang Jiu & Wu Jiang. (2010). Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel. *Biomass and bioenergy* **34**: 1309-1313
- Demirbas, A. (2005). Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science* **31**: 466 - 487.
- Demirbas, A. (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management* **49**: 125-130.
- Diesel, R. (1898). Internal combustion engine, Specification forming part of letters patent No. 608,845, dated August 9, 1898. [online, viitattu 16.4.2012]. saatavilla www-muodossa: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=/nethtml/PTO/search-bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN/608845>
- Encyclopedia Britannica. (2012). Diesel engine. [online, viitattu 2.4.2012]. saatavilla www-muodossa: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/162716/diesel-engine>
- Enveremadu, C.C. & Mbarawa, M.M. (2009). Technical aspects of production and analysis of biodiesel from usedcooking oil – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**: 2206-2224.
- Euroopan parlamentin ja unionin neuvosto. (2009). Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2009/28/EY Uusiutuvista lähteistä peräisin olevan energian käytön edistämisestä sekä direktiivien 2001/77/EY ja 2003/30/EY muuttamisesta ja myöhemmästä kumoamisesta. Euroopan unionin virallinen lehti **141**: 16-62.
- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **10**: 1638-1643.

HE 197/2010. (2010). Hallituksen esitys Eduskunnalle laiksi biopolttoaineiden käytön edistämisestä liikenteessä annetun lain muuttamisesta. [online, viitattu 16.4.2012]. saatavilla online-muodossa: <http://www.finlex.fi/fi/esitykset/he/2010/20100197>

Knothe, G., Van Gerpen, J. & Krahl, J. (2004). *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, Champaign, USA.

Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J. & Font de Mora, E. (2009). Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. *Energy Policy* **37**: 4337–4344.

Leung, D.Y.C., Koo, B.C.P. & Guo, Y. (2006). Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology* **97**: 250–256.

Neste Oil. (2007). Dieselmoottori. Dieselpolttoaineopas. [online, viitattu 13.2.2012]. saatavilla [www-muodossa:](http://www.neste.fi/binary.aspx?path=2589;2655;2698;2707;3361;3558;3559&page=3559&field=FileAttachment&version=4)

Neste Oil. (2012a). Öljynjalostusanimaatio. [online, viitattu 16.4.2012]. saatavilla [www-muodossa:](http://www.nesteoil.fi/oljynjalostusanimaatio/)

Neste Oil. (2012b). NExBTL-diesel. [online, viitattu 23.4.2012]. saatavilla [www-muodossa:](http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,11990,11993,12252)

Ng, K. S. & Sadhukhan, J. (2011). Techno-economic performance analysis of bio-oil based Fischer-Tropsch and CHP synthesis platform. *Biomass and Bioenergy* **35**: 3218-3234.

Pahl, Greg. (2005). *Biodiesel - Growing a New Energy Economy*. s. 22. Chelsea green publishing company, Vermont, USA.

Raiko, R., Saastamoinen, J., Hupa, M. & Kurki-Suonio, I. (2002). *Poltto ja palaminen*. Toinen täydennetty painos. (Toim.). International Flame Research Foundation - Suomen kansallinen osasto. Helsinki, Suomi.

SFS RY. (2010). SFS-EN 14214 + A1. Automotive fuels. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines. SFS RY, Helsinki, Suomi.

Sirviö, K. (2011). Bioöljyn ja biodieselin säilyvyyden parantaminen. [online, viitattu 22.4.2012]. saatavilla [www-muodossa:](http://www.teknologiateollisuus.fi/file/11364/KatriinaSirvio5.5.2011.pdf.html)

Srivastava, A & Prasad R, (2000), Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **42**: 111-133.

University of Florida. (2006). Calorimetry. [online, viitattu 13.3.2012]. saatavilla [www-muodossa:](http://itl.chem.ufl.edu/2045/lectures/lec_9.html)

USDA. (2009). Oilseeds:World Markets and Trade. [online, viitattu 21.4.2012]. saatavilla [www-muodossa:](http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2009/January/Oilseedsfull0109.pdf)

Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* **86**:1097-1107.

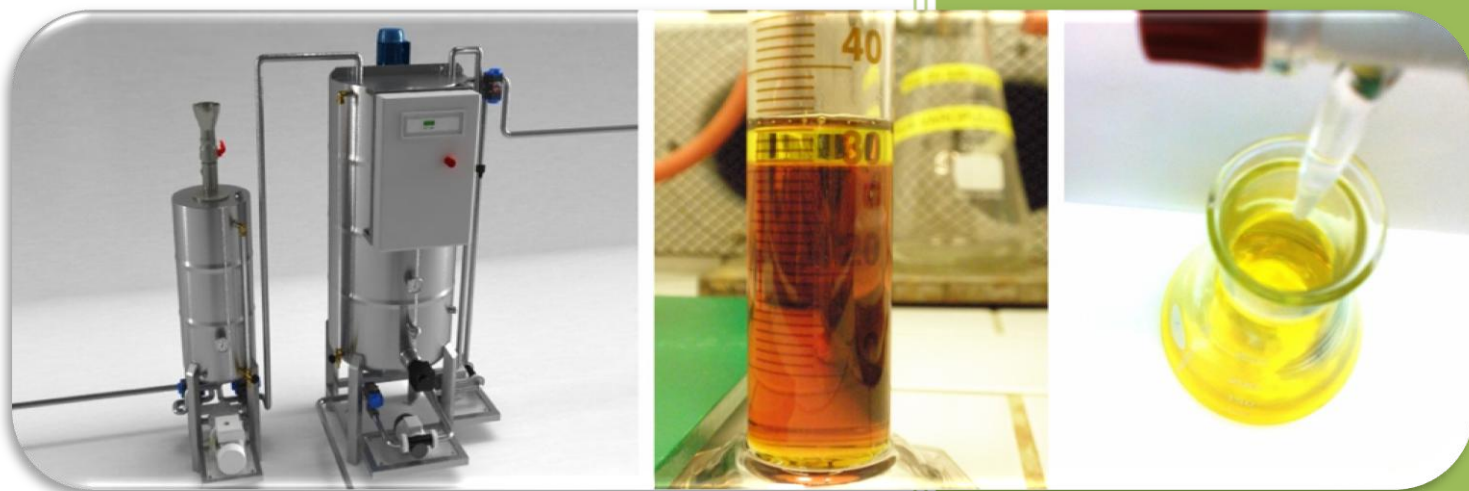
VTT. (2011). Teknologiasta liiketoimintaa. [online, viitattu 3.2.2012]. saatavilla [www-muodossa:](http://www.vtt.fi/news/2011/topicals/01262011_e10.jsp)

Öli. (2012). Gastro - Öli. [online, viitattu 25.4.2012]. saatavilla [www-muodossa:](http://www.oeli.info/de/Oli---Gastro_65)

# 2012

## Prosessioperaattorin käsikirja

Biodieselin valmistus BD-500-laitteistolla



28.4.2012

**Sisältö**

Biodiesel .....	3
Yleistä .....	4
Prosessi.....	5
Esikäsittely.....	5
Esteröinnin suorittaminen.....	6
Glyserolin erotus .....	7
Biodieselin pesu .....	8
Valmiin biodieselin poisto pesusäiliöstä .....	9
Laitteen ohjelmistorakenne .....	10
Esteröintiprosessin ohjelmistorakenne.....	11
Biodieselin valmistuksesta .....	12
Katalyyttimäärän arviointi ja pesuveden pH:n tarkkailu .....	14
Tarvittavan katalyyttimäärän arviointi.....	14
Pesuveden pH:n tarkkailu .....	15
Liite 1	Titraustulosten tulkinta
Liite 2	Laitteen logiikka-asetukset
Liite 3	Ehdotus ohjeistuksesta rasvankerääjälle
Liite 4	Biodieselin valmistuksen yleisohje



**Huom! Ongelmatilanteissa tarkista ensin laitteen varsinaisen ohjeen ohjeistus ja ilmoita ongelmista aina henkilökunnalle.**

## Biodiesel

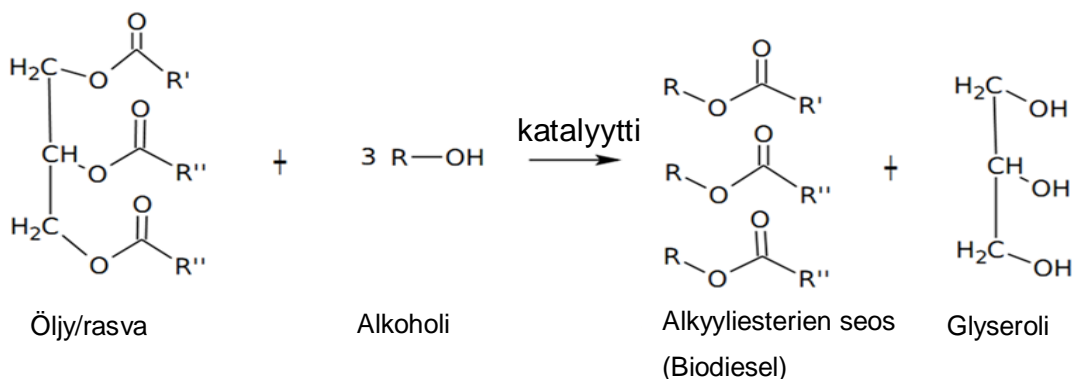
Biodieselillä tarkoitetaan uusiutuvista lähtöaineista, kuten kasviöljyistä peräisin olevaa rasvahappojen metyyliesterien seosta, joka soveltuu dieselmoottorin polttoaineeksi. Biodieselin käyttöominaisuudet eivät merkittävästi poikkea fossiilisesta dieselpolttoaineesta.

Taulukko 1. Biodieselin ja fossiilisen dieselin ominaisuuksia

Ominaisuus	Biodiesel	Diesel (kesälaatu)
Viskositeetti (40 °C)	5 mm <sup>2</sup> /s	2 - 6 mm <sup>2</sup> /s
Lämpöarvo	39,6 MJ/kg	44,8 MJ/kg
Setaaniluku	55	51
Tiheys	0,88 g/cm <sup>3</sup>	0,84 g/cm <sup>3</sup>

Rasvahappojen metyyliestereitä, eli biodieseliä, valmistetaan vaihtoesteröintireaktiolla. Siinä rasva tai öljy (eli triglyseridi) reagoi alkoholin kanssa muodostaen rasvahappojen alkyyleistereitä. Reaktio tapahtuu huoneen lämpötilassa hitaasti, joten sitä nopeutetaan käyttämällä emäskatalyyttiä ja korotettua lämpötilaa.

Emäskatalyytti (NaOH tai KOH) liuotetaan esteröintireaktiossa käytettävään alkoholiin, minkä jälkeen suoritetaan varsinainen vaihtoesteröinti. Reaktiolämpötila pidetään 55 °C:ssa.



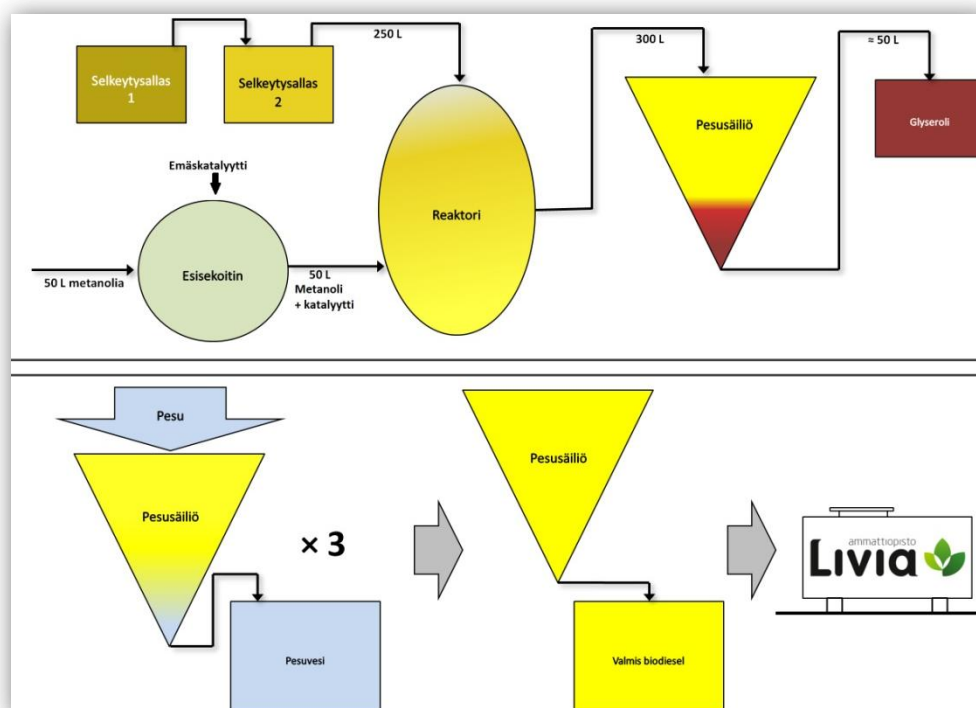
## Yleistä

Biodieselin tuotantoon käytettävä laite on Arndt GmbH:n BD-500. Kyseessä on panostoiminen pienmittakaavan biodieselin tuotantolaitos, jonka panoskoko on 250 L.

Laite koostuu esisekoittimesta, jossa sekoitetaan keskenään metanoli ja käytettävä emäskatalyytti (NaOH tai KOH) sekä itse reaktorista.



Kuva 1. Arndt GmbH BD-500. Vasemmalla esisekoitin, oikealla reaktori.



Kuva 2. Biodieselin tuotantoprosessi. Yllä esikäsittely- ja esteröintivaihe, alla pesu- ja poistovaiheet.

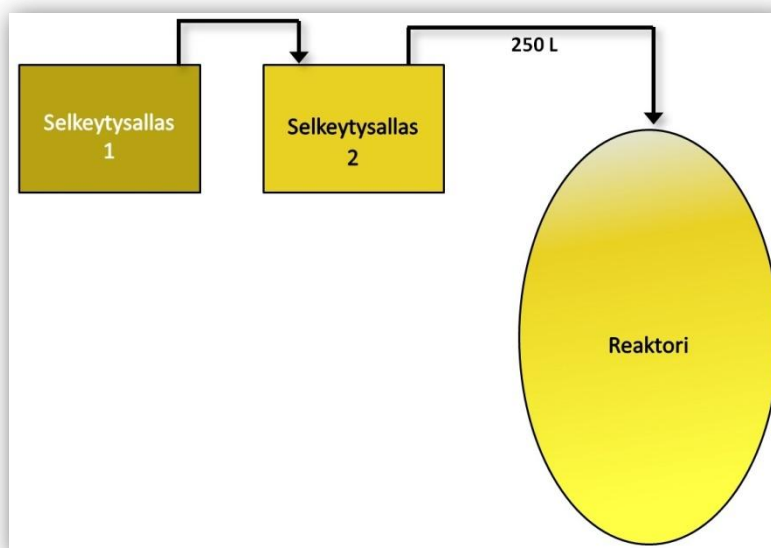
## Prosessi

### Esikäsittely

Esikäsittelyssä käytettävä raaka-aine kumotaan selkeytysaltaaseen 1, jossa raaka-aineen öljyä raskaammat epäpuhtaudet laskeutuvat altaan pohjalle.

Öljy saa laskeutua altaassa vähintään 5 h, minkä jälkeen se siirretään selkeytysaltaaseen 2, jossa sitä seisotetaan jälleen 5 h ennen varsinaista reaktoriin pumppaamista.

Öljyn pumppaaminen reaktoriin käynnistetään BD-500-laitteen ohjauspaneelista. (Reactor-sivu, paina A-näppäintä)



Kuva 3. Esikäsittelyvaiheet.

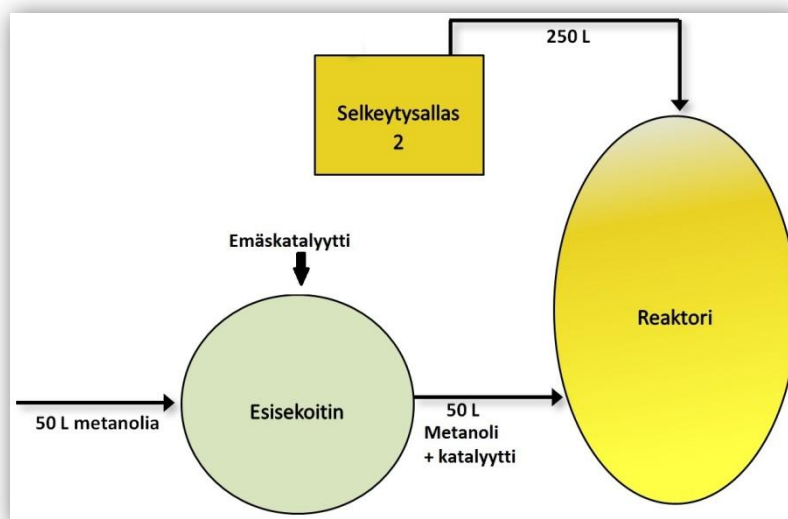
## Esteröinnin suorittaminen

Kun öljy on pumpattu reaktoriin, laite käynnistää öljyn esilämmityksen. Tällöin esisekoitusastiaan voidaan siirtää 50 L metanolia.

Metanolin pumppaus esisekoittimeen käynnistetään laitteen ohjauspaneelista. (Premixer-sivu, paina A-näppäintä)

Kun metanoli on pumpattu esisekoittimeen, siihen lisätään emäskatalyyttia esteröitävään biodieselpanokseen tarvittava määrä.

Katso ”Tarvittavan katalyyttimäärän arviointi” s.14.



Kuva 4. Esteröintivaiheen valmistelut.

Kun emäskatalyytti on lisätty esisekoittimeen, käynnistetään laitteen ohjauspaneelista metanolin ja katalyytin sekoitus. (Premixer-sivu, paina B-näppäintä)

Sekoituksen kestoksi on säädetty 30 min.

Kun sekoitus on valmis, ja öljy on lämmennyt reaktiolämpötilaan, laitteisto pumppaa metanoli-katalyyttiseoksen automaattisesti reaktoriin ja aloittaa esteröinnin.

Esteröintireaktion kesto on 60 min.

## Glyserolin erotus

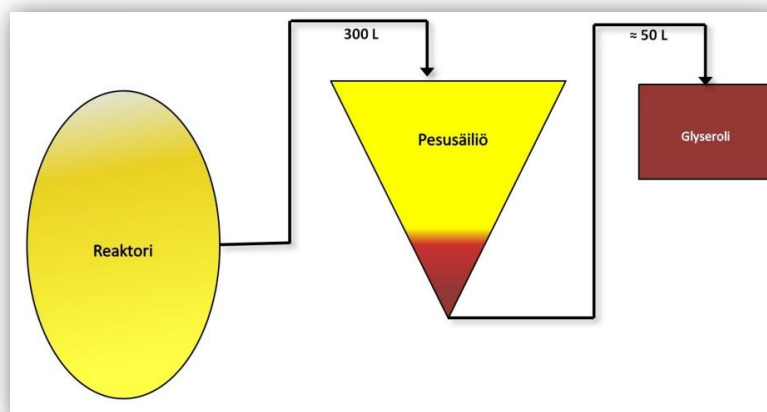
Kun esteröintireaktio on päättynyt, reaktorin sisältö tyhjennetään pesusäiliöön.

Tyhjennys tapahtuu käynnistämällä reaktorin tyhjennys laitteen ohjauspaneelista. (Reactor-sivu, paina A-näppäintä)

Kun biodiesel on poistettu reaktorista, sen annetaan asettua selkeytysaltaassa. Selkeytysaltaaseen voidaan ajaa 3 - 4 biodieselpanosta ennen erotuksen aloittamista, sillä silloin pesuvedelle on vielä riittävästi tilaa. Faasien annetaan erottua altaassa yhden päivän ajan, minkä jälkeen glyseroli poistetaan altaasta tankin alaosaan olevan venttiilin kautta. Glyserolia valutetaan astiaan niin kauan kuin valutettu neste on selvästi alemman faasin väristä. Kun nesteen väri muuttuu selkeästi tankissa olevan ylemmän faasin väriseksi, voidaan glyserolin poisto lopettaa.



Kuva 5. Glyserolin poistovennttiin sijainti.

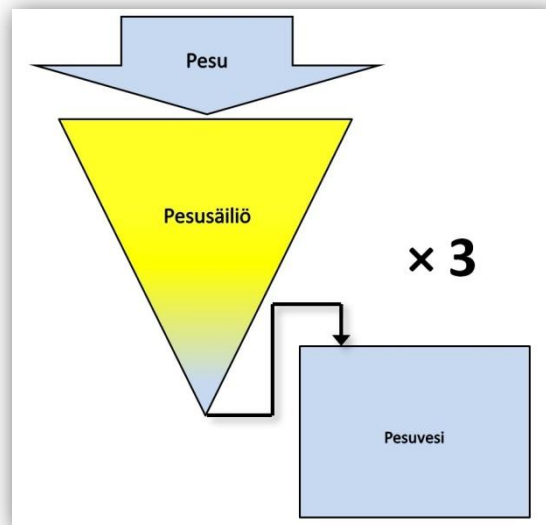


Kuva 6. Valmiin biodieselin tyhjennys reaktorista ja glyserolin erotus.

## Biodieselin pesu

Glyserolin poiston jälkeen suoritetaan biodieselin vesipesu, joka toistetaan minimissään kolme kertaa. Pesuissa on huomioitava seuraavat erityis-  
seikat:

1. Ensimmäinen pesu suoritetaan pelkällä vedellä, jota ajetaan erotus-  
suppilon, kunnes se on täynnä. Veden annetaan asettua altaan poh-  
jalle yhden päivän ajan, minkä jälkeen pesuvesi poistetaan viemäriin.
2. Toinen pesu suoritetaan pääasiassa samalla tavalla kuin ensimmäinen  
pesu. Erotuksena on se, että kun allas on saatu täytettyä vedellä, sei-  
nällä olevasta paineilmaventtiilistä johdetaan altaaseen ilmaa. Ilmaa  
käyttäen biodieselin ja veden seosta kuplitetaan, mikä tehostaa pesun  
vaikutusta. Kuplitusta jatketaan muutaman tunnin ajan, minkä jälkeen  
odotetaan yön yli, että vesi asettuu altaan pohjalle.
3. Kolmas pesu suoritetaan samalla tavalla kuin ensimmäinen, mutta ero-  
tuksena on se, että kun pesuvesi poistetaan altaasta, sen pH tarkaste-  
taan pH-mittarilla tai pH-paperilla. Jos vesi on vielä emäksistä, täytyy  
pesuja vielä jatkaa. Neutraali pesuvesi tarkoittaa valmista biodiesele-  
rää. pH:n raja-arvoina voidaan pitää aluetta 7 - 8.



Kuva 7. Biodieselin vesipesut.

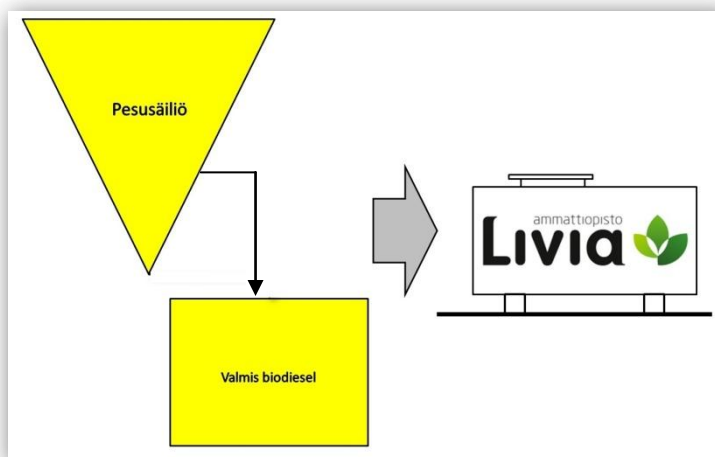
Veden poisto tapahtuu samasta venttiilistä kuin glyserolin poisto. Poistetta-  
essa vettä tankista noudatetaan samaa toimintaperiaatetta kuin glyserolia  
poistettaessa, eli valutusta jatketaan, kunnes poistettava neste muuttuu  
biodieselfaasin väriseksi.

## Valmiin biodieselin poisto ja säilytys

Pesty biodiesel on valmista käytettäväksi. Biodieselin tyhjennys tapahtuu selkeytysaltaan keskiosassa sijaitsevan venttiilin kautta, josta se pumpataan säilytysastiaan



Kuva 8. Valmiin biodieselin poistovenntiilin sijainti.



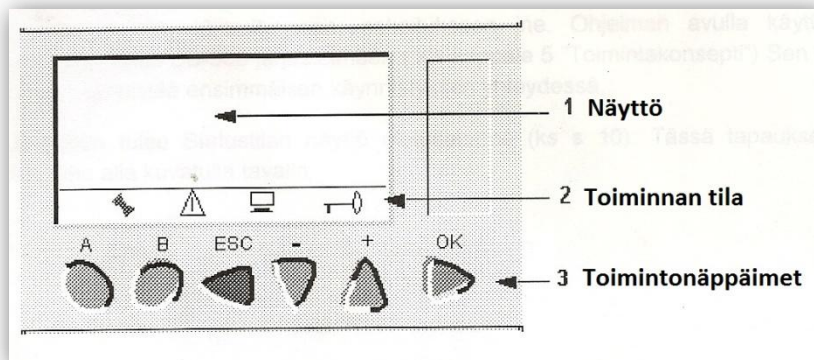
Kuva 9. Biodieselin poisto pesusäiliöstä.

Biodieselin säilytyksessä on huomioitava se, että valmistettu biodiesel säilyy korkeintaan vuoden.

## Laitteen ohjelmistorakenne

Laitteen ohjaukseen käytettävän ohjelmiston rakenne perustuu neljään erilliseen sivuun, joiden avulla toimintaa ohjataan. Normaalissa prosessiohjauksessa tarvitsee käyttää vain ”Reactor”- ja ”Premixer”-sivuja.

Sivuja selataan painamalla  ja  -näppäimiä.



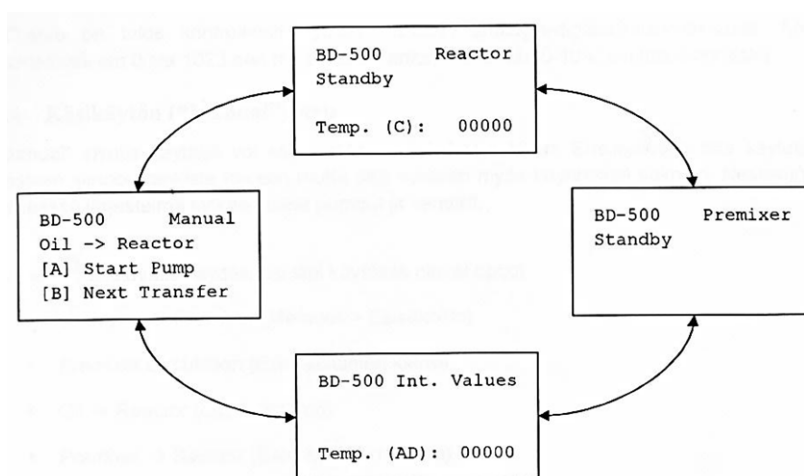
Kuva 10. Laitteen ohjauspaneeli.

**Reactor-sivu:** Käytetään reaktorin toiminnan ohjaukseen.

**Premixer-sivu:** Käytetään esisekoittimen toiminnan ohjaukseen.

**Int. Values-sivu:** Näyttää laitteen anturien keräämää dataa. Täältä voi myös muuttaa laitteen asetuksia (esimerkiksi muuttaa reaktioaikaa).

**Manual-sivu:** Mahdollistaa laitteen manuaaliohjauksen.



Kaavio 1. Laitteen ohjaukseen käytettävät sivut

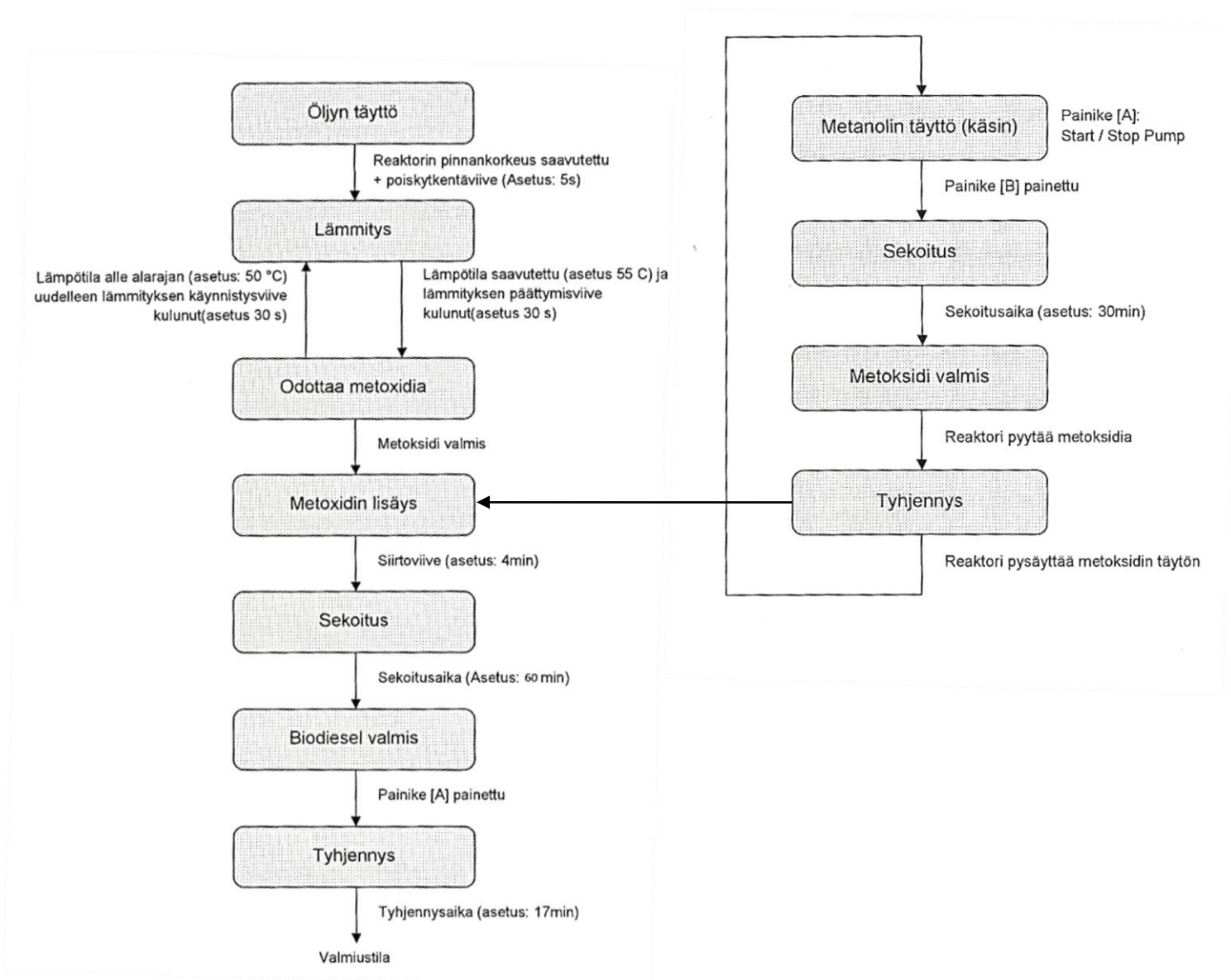


## Esteröintiprosessin ohjelmistorakenne

Laitteen logiikkaohjaus toimii kahdessa alla esitettyssä piirissä.

Oikealla puolella olevat laatikot edustavat laitteen esisekoittimen hallintaa ja vasemmalla puolella olevat laatikot taas itse reaktorin toimintaa.

Kun öljy on täytetty reaktoriin, laite käynnistää esilämmityksen. Tällöin esisekoitusastiaan voidaan täyttää 50 L metanolia, johon sitten lisätään emäkatalyyttia kyseiseen biodieselpanokseen tarvittava määrä (katso ”Tarvittavan katalyyttimäärän selvittäminen” s. 13).



Kaavio 2. BD-500-laitteen ohjelmistorakenne.

## Biodieselin valmistuksesta

Vaihtoesteröintireaktio on reaktio, jossa esteri muuttuu toiseksi esteriksi. Kun biodieseliä valmistetaan kasviöljyistä, triglyseridit reagoivat primaarisen alkoholin kanssa muodostaen glyserolia ja rasvahappojen alkyyliesteireitä.

Yksi mooli triglyseridiä vaatii kolminkertaisen moolimäärän alkoholia, jotta esteröintireaktio tapahtuisi. Reaktio tapahtuu kuitenkin nopeammin käytettäessä alkoholia moolisuhteessa 6:1. Tällöin päästään jopa yli 98 %:n saantoihin. Tämä johtuu siitä, että käytettäessä alkoholia ylimäärin reaktion tasapaino asettuu tuotteiden puolelle, jolloin myös esterien saanto paranee.

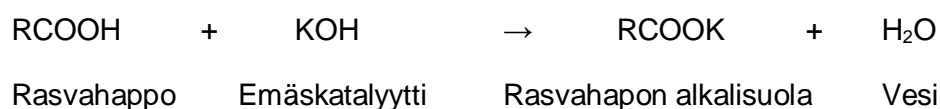
Mahdolliset katalyyttijäämät sekä veteen liukenevat epäpuhtaudet poistetaan valmistetusta biodieselistä pesuvaiheessa. Pesussa biodieselin sekaan ruiskutetaan vettä, joka sitten laskeutuu biodieseliä raskaampana altaan pohjalle. Kun öljy- ja vesifaasit ovat erottuneet, vesi poistetaan altaan alaosan kautta ja pesu toistetaan. Toisessa pesussa puhdistusta tehostetaan kuplituksella, jolloin ilmakuplat nostavat vesipisaroita takaisin kohti selkeytysaltaan pintaa. Ilmakuplat myös pilkkovat vesipisaroita pienemmiksi, jolloin niiden pinta-ala on suurempi. Kun ilmakupla nousee selkeytysaltaan pintaan, kupla puhkeaa, ja siihen sitoutunut vesi laskeutuu takaisin altaan pohjalle sitoen samalla itseensä katalyyttiä ja muita epäpuhtauksia. Tämä parantaa pesun tehokkuutta.

Pesu toistetaan vielä kolmannen kerran, mutta ilman kuplitusta. Jos pesuvesi on vielä kolmannenkin pesukerran jälkeen emäksistä, pesuja jatketaan, kunnes pesuvesi on neutraalia.

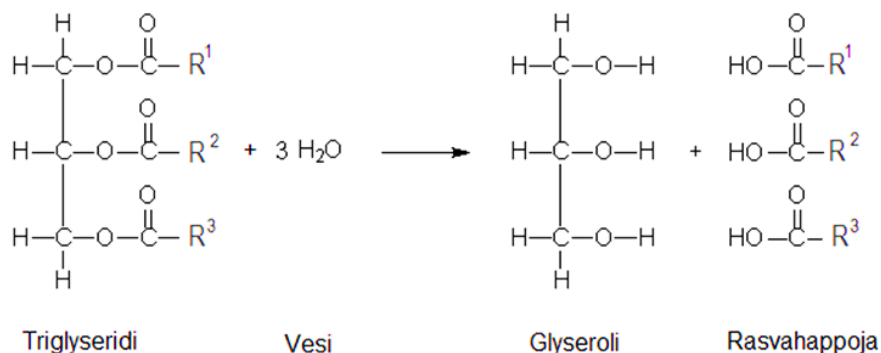
Biodieselin valmistuksessa on erityisen tärkeää muistaa se, että raaka-aineiden laatu ratkaisee sen, kuinka hyvälaatuista valmistettu biodiesel korkeintaan on.

### Reaktiota inhiboivia tekijöitä

Kun biodieselin valmistuksessa käytetään emäskatalysoitua vaihtoesteröintireaktiota, on erityisen tärkeää, että raaka-aineessa olevien vapaiden rasvahappojen määrä on selvitetty. Tämä johtuu siitä, että raaka-aineessa olevat vapaat rasvahapot reagoivat emäskatalyytin kanssa muodostaen rasvahappojen alkalisuoloja (saippuaa) ja vettä. Tämä kuluttaa käytettävää katalyyttia ja voi täten pienentää reaktion esterisaantoa. Alla olevassa reaktioyhtälössä on esitetty edellä mainitussa tapauksessa tapahtuva rasvahapon saippuoitumisreaktio.



Reaktiossa vapautuva, tai raaka-aineessa jo oleva, vesi on myös reaktion etenemisen kannalta haitallista, sillä vesi hydrolysoi raaka-aineena käytettäviä triglyseridejä. Tällöin triglyserideistä vapautuu vapaita rasvahappoja alla olevan reaktioyhtälön mukaisesti.



Vapaita rasvahappoja runsaasti sisältävien raaka-aineiden käyttö emäskatalysoidussa vaihtoesteröintireaktiossa on reaktion etenemiselle haitallista edellä mainituista syistä.

## Katalyyttimäärän arviointi ja pesuveden pH:n tarkkailu

### Tarvittavan katalyyttimäärän arviointi

1. Reaktoriin pumpatusta raaka-aineesta otetaan näyte reaktorin sivulla olevan venttiilin kautta.
2. Titrausastiaan siirretään 5 mL öljyä (mittalasilla) ja se liuotetaan 25 - 30 mL:aan 2-propanolia.
3. Liuokseen lisätään indikaattoriksi muutama tippa fenoliftaleiinia.
4. Liuosta titrataan titrausliuoksella (0,125 M / 0,5 % NaOH) ja sen kulutus otetaan ylös, kun liuoksessa tapahtunut värinmuutos pysyy 15 sekunnin ajan.

(Alla olevassa kuvassa on esimerkki tapahtuvasta värinmuutoksesta, muista jatkuva sekoitus!)



Kuva 11. Titrauksen värinmuutos

5. Kun näyte on titrattu, titrataan nollanäyte, jossa on pelkkää 2-propanolia, johon on lisätty muutama tippa fenoliftaleiinia. Tämän titrauksen kulutus vähennetään aiemmin saadusta titraustuloksesta. Alla olevan kaavan avulla lasketaan prosessissa tarvittavan katalyytin määrä. (Kun näyte- ja nollanäytetitraukset on tehty, voidaan tarvittava katalyyttimäärä tarkistaa myös liitteen 1 taulukosta.)

Kun emäksenä käytetään natriumhydroksidia (100 %):

$$\left( A + (V_{\text{näytteen kulutus}} - V_{\text{nollanäytteen kulutus}}) \right) \times 250 = m_{\text{NaOH}}$$

Kun emäksenä käytetään kaliumhydroksidia (100 %):

$$\left( B + (V_{\text{näytteen kulutus}} - V_{\text{nollanäytteen kulutus}}) \right) \times 250 = m_{\text{KOH}}$$

jossa

$$A = 5$$

$$B = 8$$

$V_{\text{näytteen kulutus}}$  = Näytteen kuluttama titrantin määrä (mL)

$V_{\text{nollanäytteen kulutus}}$  = Nollanäytteen titrauskulutus (mL)

$m_{\text{KOH}}$  = Punnittava kaliumhydroksidin määrä (g)

$m_{\text{NaOH}}$  = Punnittava natriumhydroksidin määrä (g)

### **Pesuveden pH:n tarkkailu**

Tarkkailemalla pesuveden pH:ta saadaan selvitettyä, onko valmistettua biodieseliä jo pesty riittävästi, vai onko biodieseliä vielä syytä pestä ennen sen pumppausta säilytysastiaan. pH:ta kannattaa tarkkailla kolmannen pesun jälkeen, sillä ensimmäisen ja toisen pesun vesi on yleensä vahvasti emäksistä.

Kolmatta pesuvesierää poistettaessa sen pH testataan joko pH-paperilla tai mieluummin pH-mittarilla, jos sellainen on saatavilla. On kuitenkin muistettava, että hanavesi ei ole täysin neutraalia, joten pH-arvoon 7 ei päästä. pH-arvoja 7 - 8 voidaan pitää hyväksyttävinä.

## Titraustulosten tulkinta

Titrauskulutus (mL)	Emäskatalyyttia punnitaan (g)			
	Natriumhydroksidin pitoisuus		Kaliumhydroksidin pitoisuus	
	50 %	100 %	50 %	100 %
0,5	2750	1375	4250	2125
1	3000	1500	4500	2250
1,5	3250	1625	4750	2375
2	3500	1750	5000	2500
2,5	3750	1875	5250	2625
3	4000	2000	5500	2750
3,5	4250	2125	5750	2875
4	4500	2250	6000	3000
4,5	4750	2375	6250	3125
5	5000	2500	6500	3250
5,5	5250	2625	6750	3375
6	5500	2750	7000	3500
6,5	5750	2875	7250	3625
7	6000	3000	7500	3750
7,5	6250	3125	7750	3875
8	6500	3250	8000	4000
8,5	6750	3375	8250	4125
9	7000	3500	8500	4250
9,5	7250	3625	8750	4375
10	7500	3750	9000	4500
10,5	7750	3875	9250	4625
11	8000	4000	9500	4750
11,5	8250	4125	9750	4875
12	8500	4250	10000	5000
12,5	8750	4375	10250	5125
13	9000	4500	10500	5250
13,5	9250	4625	10750	5375
14	9500	4750	11000	5500
14,5	9750	4875	11250	5625
15	10000	5000	11500	5750

Yllä olevasta taulukosta voidaan helposti lukea esisekoittimeen lisättävän katalyytin määrä. Ää-rivisemmalla olevasta sarakkeesta on jo valmiiksi vähennetty nollanäytteen kulutus, joten taulukkoa voi lukea vasta kun nollanäyte on titrattu.

## Laitteen logiikkaparametrit

## Laitteen logiikan asetukset (Katso selitykset arvoille ohjekirjasta)

MACRO	FBD	Parametri	Asetettu arvo
000	090	Poiskytkentäviive: Reaktorin pinnankorkeus (s)	5
000	107	Reaktorin sekoitusaika (s)	3600
000	215	Lämpötilakalibrointi (Gain/Offset)	A=2173 B=10000 C=-8
000	216	Öljyn maksimilämpötila (°C)	60
004	005	Lämmityksen maksimiaika (s)	3600
005	005	Siirtoaika (s) Esisekoitus → Reaktori	240
006	005	Metoksidin sekoitusaika (s)	1800
007	005	Siirtoajan maksimi (s) Metanoli → Esisekoitus	240
008	005	Reaktorin tyhjennysaika (s)	1020
009	005	Reaktorin maksimikierrätysaika (s)	4000
010	005	Maksimisiirtoaika (s) Öljy → Reaktori	900
012	005	Reaktorin maksimisekoitusaika (s)	4000
013	012	Lämmityksen yläraja (°C)	55
013	015	Lämmityksen alaraja (°C)	50
013	016	Lämmityksen päätösviive (s)	30
013	017	Uudelleenlämmityksen käynnistysviive (s)	30

**Ehdotus ohjeistuksesta raaka-aineiden toimittajille**

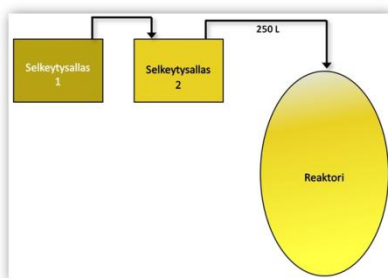
- **Ei** roskaa keräysastiaan
- **Käytä** vain Livialta saatuja keräysastioita
- **O**mat astiat öljynkeruuta varten
- **T**arkista, että öljy on juoksevaa
- **E**hdotonta: Keräysastian on oltava puhdas
- **K**iinteä aines ei kuulu keräykseen, siivilöi öljy
- **O**ikea toiminta, laadukkaampaa biodieseliä





## Biodieselin valmistuksen yleisohje

### Esikäsitely

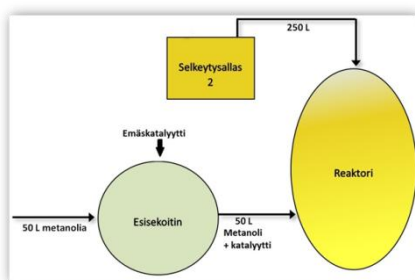


- Tarkista, että selkeytysaltaassa 2 on tarpeeksi öljyä ja että se on laskeutunut altaassa vähintään 5 h. Jos näin ei ole, esiselkeytysaltaasta 1 täytyy pumpata lisää raaka-ainetta.

- Pumppaa öljy reaktoriin. (Reactor-sivu, paina "A")

- Laite aloittaa öljyn esilämmityksen.

### Esteröinti



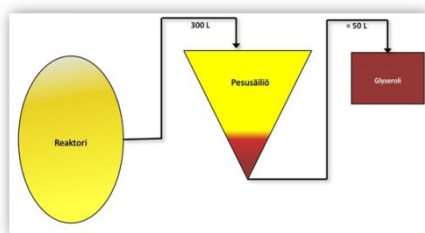
- Pumppaa esisekoittimeen metanoli. (Premixer-sivu, Paina "A")

- Selvitä tarvittavan katalyytin määrä.

- Lisää katalyytti sekoittimeen ja käynnistä sekoitus. Sekoitus kestää 30 min. (Premixer-sivu, Paina "B")

- Kun sekoitus on valmis, laite lisää katalyyttiseoksen reaktoriin ja aloittaa esteröinnin. Esteröinti kestää 60 min.

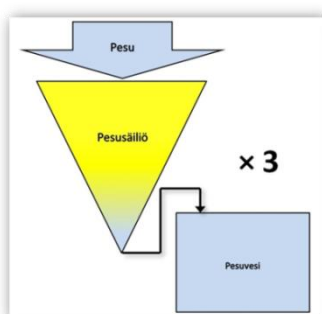
### Reaktorin tyhjennys ja glyserolin erotus



- Tyhjennä reaktori pesusäiliöön (Reactor-sivu, paina "A"). Glyserolin annetaan asettua säiliön pohjalle yhden päivän ajan.

- Glyseroli poistetaan omaan säiliöönsä pesusäiliön alaosassa olevan venttiilin kautta. Glyserolin valuttamista jatketaan kunnes valutettavan nesteen väri muuttuu ylempänä olevan faasin väriseksi.

### Biodieselin pesu ja poisto säiliöön



- Biodiesel pestään vedellä kolme kertaa.

- Ensimmäisellä pesukerralla käytetään pelkkää vettä ja veden annetaan erottua säiliön pohjalle päivän ajan.

- Toisella pesukerralla pesua tehostetaan kuplituksella. Odotetaan päivä ennen veden poistoa.

- Kolmas pesukerta suoritetaan pelkällä vedellä. Vettä poistettaessa sen pH tarkastetaan joko pH-mittarilla tai pH-paperilla. (pH 7 - 8)

- Jos pH ei ole laskenut riittävästi, pesuja jatketaan kunnes pH laskee välille 7 - 8.

- Vettä poistetaan, kunnes valutettava vesi muuttuu ylemmän faasin väriseksi.

- Pesty biodiesel on valmista siirrettäväksi säiliöön käyttöä varten.

- Biodieselin poisto tapahtuu pesusäiliön keskiosassa olevan venttiilin kautta.

