



# **BIODIESELIN LAADUN TESTAUS**

Juuso Toriseva

Opinnäytetyö  
Toukokuu 2012  
Paperi-, tekstiili- ja kemian-  
tekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikka

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Tampere University of Applied Sciences

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kemiantekniikka

JUUSO TORISEVA:  
Biodieselin laadun testaus

Opinnäytetyö 51 sivua  
Toukokuu 2012

---

Opinnäytetyön tarkoituksena on testata Sybimar Oy:n ResFuel XS biodiesel laitteistolla tuotettua biodieseliä. Opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä Pirkanmaan ammattiopiston prosessitekniikan koulutusohjelman kanssa jonne biodiesel laitteisto oli hankittu. Työn aluksi perehdytään biodieselin valmistusprosessiin, sillä laitteistoa ei ollut käytetty kuin muutamassa koeajossa, joissa havaittiin useita ongelmia. Valmistusprossiin perehtymällä ja laitteen parametreja säätämällä tuotetaan useampi biodiesel-erä, joiden laatua myöhemmissä mittauksissa selvitetään.

Laadun mittauksen lähtökohtana pidetään eurooppalaista biodieselstandardia EN 14214, jossa on määritelty standardinmukaiselta biodieseliltä vaaditut ominaisuudet. Lisäksi standardi määrittelee käytettävät mittausmenetelmät. Käytettävissä olevat laitteet eivät kuitenkaan mahdollista biodieselin standardinmukaista testausta, joten määritettävät suuret mitataan vaihtoehtoisilla menetelmillä. Standardinmukaisiin mittausmenetelmiin tutustutaan tiheyden ja leimahduspisteen osalta.

Mittauksissa pyritään selvittämään tuotetulle biodieselille tiheyden, viskositeetin ja leimahduspisteen arvot, jotka on määritetty standardissa EN 14214. Lisäksi biodieselille määritetään lämpöarvo sekä same- ja jähmepisteen arvot. Vaikka kyseisiä suureita ei ole määritelty biodiesel-standardissa, ne ovat laadun kannalta hyvin merkityksellisiä ominaisuuksia. Lisäksi kyseisiä suureita käytetään fossiilisen dieselin ominaisuuksista puhuttaessa. Lopuksi tuotettua biodieseliä testataan tavallisessa dieselmoottorissa ja verrataan fossiiliseen dieseliin.

## **ABSTRACT**

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Paper, Textile and Chemical Engineering  
Option of Chemical Engineering

**JUUSO TORISEVA:**  
Testing of the Biodiesel Quality

Bachelor's thesis 51 pages  
May 2012

---

The purpose of this thesis was to test biodiesel which was produced with the Sybimar ResFuel XS biodiesel equipment. The thesis was made in co-operation with the staff of Process Technology Sector in Pirkanmaa Vocational Institute, where the biodiesel equipment was purchased. At the beginning a closer look was taken at the production of biodiesel because the equipment had been used only on a few test drives and several problems were noticed. By learning the production and adjusting parameters, several biodiesel batches were made. The qualities of these batches were examined later.

The basis of this quality testing was the European biodiesel standard EN 14214. In this standard the required measurements are defined. Furthermore, the standard determines testing methods. With the available equipment it was not possible to make standardized tests so the defined properties were tested with alternative methods. Standard testing methods were explored for density and flash point parts.

The goal of the measurements was to examine density, viscosity and flash point of the produced biodiesel. These properties were defined with the biodiesel standard EN 14214. In addition, heat of combustion, cloud point and pour point values were measured. Although these properties are not defined in the biodiesel standard, they are significant quality indicators. Moreover, those properties are used when fossil diesel is tested. Finally, produced biodiesel was tested in a regular diesel engine and results were compared with fossil diesel.

---

Key words: biodiesel, testing, quality

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	BIODIESELIN VALMISTUS .....	6
	2.1 Valmistus pilot-laitteistolla.....	6
	2.2 Biodieselin ajoparametrit.....	8
3	ESTERIPITOISUUS .....	10
	3.1 Esteripitoisuuden määritelmä.....	10
	3.2 Esteripitoisuuden kokeellinen määrittäminen.....	10
4	TIHEYYS.....	14
	4.1 Tiheyden määrittäminen standardimenetelmällä .....	14
	4.1.1 Mittausmenetelmä.....	14
	4.1.2 Laitteisto.....	15
	4.2 Tiheyden kokeellinen määrittäminen.....	16
5	VISKOSITEETTI.....	19
	5.1 Viskositeetin määrittäminen kokeellisesti.....	21
	5.2 Ostwald -viskosimetri .....	21
	5.3 Brookfield -viskosimetri .....	25
6	LEIMAHDUSPISTE.....	28
	6.1 Standardinmukainen testausmenetelmä.....	28
	6.2 Leimahduspisteen kokeellinen määrittäminen.....	29
7	LÄMPÖARVO.....	32
	7.1 Lämpöarvon määrittäminen kokeellisesti .....	32
	7.2 Mittauksen suoritus.....	33
	7.3 Mittaustulokset.....	36
8	SAMEPISTE JA JÄHMEPISTE.....	41
	8.1 Same- ja jähmepisteen määrittäminen .....	41
	8.2 Same- ja jähmepisteen kokeellinen määrittäminen.....	41
9	TEHODYNAMOMETRI.....	45
10	POHDINTA.....	47
	LÄHTEET.....	50

## 1 JOHDANTO

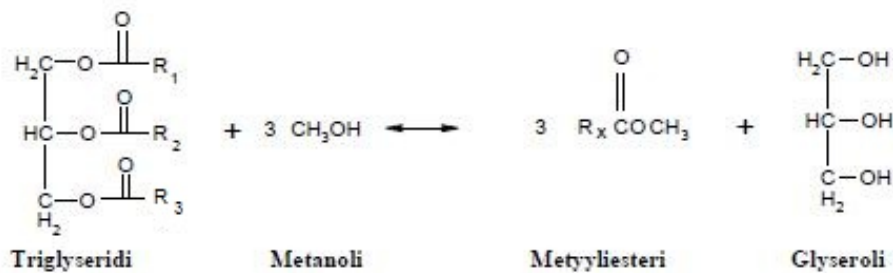
Biodieselillä tarkoitetaan uusiutuvista raaka-aineista valmistettua dieselpolttoainetta. Biodieselin raaka-aineena käytetään kasvi- tai eläinpohjaisia rasvoja, joista eri tavalla prosessoimalla saadaan kuhunkin käyttötarkoitukseen soveltuvaa biodieseliä. Usein biodieselillä tarkoitetaan juuri kasvi- tai eläinrasvoista valmistettua laatua, joka on kemialliselta koostumukseltaan rasvahapon metyyliesteri. Tästä metyyliesteristä voidaan käyttää myös lyhennettä FAME (Fatty Acid Methyl Ester). Lisäksi joillakin valmistajilla on omia sovelluksiaan biodieselin valmistukseen kuten Neste Oilin NExBTL. (Vilkkilä 2008.)

Tässä työssä biodiesel valmistetaan esteröimällä sitä kalaöljystä. Esteröinti on mahdollista myös muunlaisten, kuten kasviperäisten öljyjen avulla. Työ toteutetaan yhteistyössä Pirkanmaan ammattiopiston prosessitekniikan koulutusohjelman kanssa. Biodiesel valmistetaan Sybimar Oy:n toimittamalla ResFuel XS biodiesel laitteistolla, joka on pilot-mittakaavaan sovellettu laite täyden mittakaavan tuotantoprosessista. Työn tarkoituksena on tuottaa laitteistolla mahdollisimman laadukasta biodieseliä, ja testata sen ominaisuuksia erilaisilla mittausmenetelmillä.

Mitattavina suureina työssä testataan biodieselin esteripitoisuus, tiheys, viskositeetti, leimahduspiste, lämpöarvo sekä same- ja jähmepiste. Lisäksi tuotettua biodieseliä verrataan fossiiliseen dieseliin tehodynamometrin avulla. Kyseisten mittausten tarkoituksena on selvittää, kuinka laadukasta pilot-laitteistolla tuotettu biodiesel on. Mittausmenetelminä käytetään esimerkiksi viskosimetrejä, leimahduspistelaitetta ja pommikalorimetriä. Jokaisella mittauksella määritetään jokin biodieselin laadun kannalta oleellinen mittausarvo. Biodieselin laadun määrittämiseksi niitä voidaan verrata joko biodieselstandardin EN 14214 asettamiin rajoihin tai taulukkoarvoihin.

## 2 BIODIESELIN VALMISTUS

Biodieselin valmistuksen lähtökohtana on esteröintireaktio, jossa triglyseridi eli kalaöljy ja metanoli reagoivat emäskatalyytin avulla ja muodostavat glyserolia ja metyyliesteriä eli biodieseliä. Reaktiomekanismi on esitetty kuviossa 1. (ResFuel XS 2011.)



KUVIO 1. Biodieselin esteröintireaktio

Tuotettavan biodieselin raaka-aineena toimiva kalaöljy on Sybimar Oy:n toimittamaa lohien perkausjätteistä valmistettua öljyä. Reaktion toisena lähtöaineen käytetään metanolia, jonka korvaaminen etanolilla on mahdollista, mutta prosessin toteuttaminen sen avulla on paljon ongelmallisempaa. Katalyyttinä käytetään natriumhydroksidia (NaOH), joka on emäskatalyytti ja nopeuttaa rasvan ja alkoholin välistä reaktiota. Myös kaliumhydroksidin (KOH) käyttö katalyyttinä on mahdollista, mutta sen kustannukset ovat korkeammat. (Malkki 2006; ResFuel XS 2011.)

### 2.1 Valmistus pilot-laitteistolla

Biodieselin valmistus aloitetaan määrittämällä reaktioon tarvittava katalyytin määrä. Öljyerien vapaiden rasvahappojen pitoisuus vaihtelee ja titraamalla saadaan selville kuinka paljon katalyyttiä tarvitaan neutraloimaan vapaat rasvahapot. Titraus suoritetaan sekoittamalla 10 ml metanolia ja 1 ml käytettävää öljyä keskenään. Mukaan lisätään 3 tippaa fenoliftaleiinia indikaattoriksi. Seos titrataan 0,1 m-%:lla NaOH-liuoksella, kunnes sen väri muuttuu vaaleanpunaiseksi. Titraustulos (ml) muutetaan Sybimar Oy:n toimittaman taulukon avulla esteröintiin tarvittavaksi NaOH-määräksi. Titrauksen jälkeen biodieseliä voidaan alkaa valmistamaan pilot-laitteistolla joka on esitetty kuvassa 1. (ResFuel XS 2011, 24.)



KUVA 1. Biodiesel laitteisto, vasemmalta oikealle: premix-säiliö, reaktori ja pesusäiliö

Laitteistoa käytettäessä valitaan ensin haluttu esteröitävän öljyn määrä. Määrän tulee olla alle 4200 ml, jotta reaktori ei täyty liikaa. Öljyn määrän perusteella laitteisto laskee sopivan metanolin määrän. Lisäksi öljyn määrän ja titraustuloksen perusteella punnitaan sopiva NaOH-määrä. Öljy siirretään reaktoriin pumpun avulla ja sitä aletaan välittömästi lämmittää ja sekoittaa. Samanaikaisesti metanoli ja NaOH kaadetaan premix-säiliöön, jossa niitä sekoitetaan tasaisen liuoksen aikaansaamiseksi. Kun öljy on lämmennyt haluttuun lämpötilaan, metanoli-NaOH seos voidaan siirtää pumpun avulla premix-säiliöstä reaktoriin. Reaktorissa esteröityminen alkaa välittömästi siirron jälkeen kuvion 1. mukaisesti. Reaktorissa lämpötila pidetään koko esteröinnin ajan vakiona ja reaktion kannalta suotuisana (n. 50°C). Samalla reaktoria sekoitetaan koko ajan sekä sekoittimella että kierrätyspumpulla. (ResFuel XS 2011 16-18.)

Esteröintiajan jälkeen sekoitus lopetetaan ja muodostunut glyseroli alkaa laskeutua säiliön pohjalle, biodieselin jäädessä pinnalle. Lämmitystä on hyvä jatkaa koko laskeutuksen ajan. Laskeutuksen jälkeen muodostunut glyseroli valutetaan säiliön pohjassa olevasta venttiilistä pois. Jos pohjalta tulee tummaa ja paksua glyserolia, on esteröinti onnistunut. Jäljelle jäävä biodiesel siirretään pumpun avulla reaktorista pesusäiliöön. Pesusäiliössä biodieseliä pestään vedellä. Pesun voi tehdä haluamallaan tavalla, mutta tar-

koitus on saada valmistetun biodieselin pH alenemaan, koska se on esteröinnin jälkeen hyvin emäksistä. Pesun jälkeen pesuvesi lasketaan pois ja biodiesel kuivataan lämmitämällä, jolloin se kirkastuu. (ResFuel XS 2011, 16-18.)

Biodiesel-analyyseissä käytettävät näytteet valmistettiin, ennen kuin pesusäiliöön asennettiin lämmitys kuivausta varten. Näytteet kuivataan lämpölevyllä, jossa ne lämmitetään rauhallisesti noin 70°C:een. Lämmityksessä biodieseliin jäänyt vesi haihtuu ja näyte kirkastuu selvästi. Lisäksi analyysjä varten halutaan olla ehdottoman varmoja biodieselin puhtaudesta, joten näytteet suodatetaan. Suodatus tehdään imusuodatuksena jossa käytetään läpäisykyvyltään 12-24 µm:n suodatinpaperia. Suodatuksessa mahdolliset jäljellä olevat epäpuhtaudet poistuvat ja näyte on valmis analysoitavaksi. (Vilkkilä 2008.)

## 2.2 Biodieselin ajoparametrit

Biodieselin laadun määrittämistä varten laitteistolla tehtiin neljä ajoa, joiden ajoparametreissa oli vaihtelua. Tämä vaikutti osittain myös biodieselin laatuun. Prosesseissa käytetyt ainemäärät ja ajoparametrit on esitetty valmistuspäivämäärän mukaan taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Biodiesel erien valmistus

	22.3.2012	26.3.2012	2.4.2012	10.4.2012
Kalaöljyn määrä (ml)	3600	3600	3600	3600
Metanolin määrä (ml)	720	720	720	720
NaOH määrä (g)	29,52	30,62	22,32	29,52
Esteröintiaika (min)	75	90	30	40
Esteröintilämpötila (°C)	45	50	50	50
Laskeutusaika (min)	120	120	60	90
Laskeutuslämpötila (°C)	ei lämmitystä	50	50	50
Pesu (kpl)	10	10	2	6
Venttiili auki (s)	2	2	60	20
Venttiili kiinni (min)	5	5	30	10



Taulukon 1 mukaisesti valmistettuja neljää biodiesel-erää käytetään jatkossa tehtävissä laadun määrittämissä. Suurin ero valmistustavassa oli ensimmäisen erän kohdalla, jossa reaktoria ei sekoitettu kiertopumpulla esteröinnin aikana. Lisäksi laskeutuksen aikana lämmitys ei ollut kytkettynä päälle. Kolmannen valmistetun biodiesel erän kohdalla katalyytin määrää vähennettiin vaahtoutumisen estämiseksi. Myös pesutapaa ja odotusaikoja muutettiin hieman kaikissa erissä, koska niillä ei huomattu olevan suurta vaikutusta lopputuotteeseen. Muuten ajoparametrit pidettiin lähes vakioina kaikkien ajojen aikana.

### 3 ESTERIPITOISUUS

#### 3.1 Esteripitoisuuden määritelmä

Esteripitoisuus on yksi standardissa EN 14214 määritelty biodieselin laadulta vaadittava ominaisuus. Se ilmoittaa kuinka suuri osa valmiista biodieselistä on esteröitynyt triglyseridistä metyyliesteriksi. Esteripitoisuus määritellään standardissa massaprosentteina ja sen minimiarvo on 96,5 % koko tuotteen massasta. Esteripitoisuudelle on oma standardinmukainen (EN 14103) testausmenetelmänsä, johon tässä ei tarkemmin perehdytä. (EN 14214 2010.)

Biodieselin esteröityminen pilot-laitteiston reaktorissa ei ole aina täydellistä ja mukaan saattaa jäädä reagoimatonta triglyseridiä. Edellisessä luvussa on esitetty tarkemmin alla oleva vaihtoesteröinti-reaktio.

Triglyseridi + Metanoli  $\rightarrow$  Metyyliesteri + Glyseroli

Jos syntyvän metyyliesterin eli biodieselin sekaan jää reagoimatonta triglyseridiä, se voi johtua esimerkiksi liian lyhyestä esteröinti- tai laskeutusajasta sekä väärästä katalyytin määrästä.

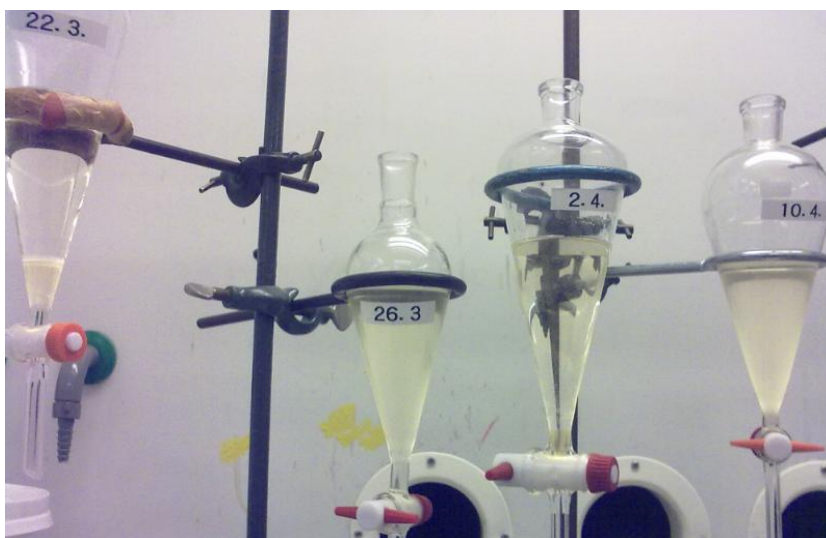
#### 3.2 Esteripitoisuuden kokeellinen määrittäminen

Esteripitoisuuden kokeellisessa määrittämisessä on käytetyn pilot-laitteiston kohdalla tärkeää, että se voidaan mitata helposti heti valmistuksen jälkeen. Tällöin saadaan välittömästi tieto esteröinnin onnistumisesta, koska sillä on suuri vaikutus jatkossa tehtävien analyysien kannalta. Lisäksi esteröinnin onnistumista on mahdoton havaita silmämääräisesti. Kuvassa 2 on esitetty huonosti esteröitynyt biodiesel vasemmalla ja hyvin esteröitynyt oikealla.



KUVA 2. Esteripitoisuuden vaikutus biodieselin ulkonäköön

Esteripitoisuus määritetään nopean ja melko yksinkertaisen metanolitestin avulla. Määrittäminen suoritetaan erotussuppilossa, johon mitataan valmista biodieseliä ja metanolia suhteessa 1:9. Tässä tapauksessa käytetään 100 millilitran erotussuppiloa, jolloin mitataan 10 ml biodieseliä ja 90 ml metanolia. Nesteiden mittaamisen jälkeen niitä sekoitetaan toisiinsa parin minuutin ajan ja erotussuppilo jätetään statiiviin asettumaan noin puoleksi tunniksi. Koejärjestely on esitetty kuvassa 3. (Warnqvist 2005.)



KUVA 3. Esteripitoisuuden määrittämisen koejärjestelyt

Biodieselnäytteinä käytettiin neljää aikaisemmin valmistettua biodiesel-erää. Näytteiden valmistuksen ja prosessimuuttujien eroavaisuudet on esitetty aikaisemmassa luvussa. Näytteiden valmistuspäivämäärät ja -paikat on esitetty alla.

- Näyte 1. Biodiesel, tehty 22.3.2012 Pirkanmaan ammattiopisto (Pirko) Tampere
- Näyte 2. Biodiesel, tehty 26.3.2012 Pirko Tampere
- Näyte 3. Biodiesel, tehty 2.4.2012 Pirko Tampere
- Näyte 4. Biodiesel, tehty 10.4.2012 Pirko Tampere

Asettumisen jälkeen esteripitoisuudet voidaan määrittää. Määrittäminen perustuu siihen, että reagoimaton triglyseridi ei liukene metanoliin mutta biodiesel liukenee. Tällöin reagoimaton triglyseridi muodostaa oman faasin erotussuppilon pohjalle ja biodiesel on liuenneena metanolifaasissa. Tämä on havaittavissa kuvasta 4, jossa erotussuppiloon on muodostunut selvästi kaksi faasia. Alempi faasi on biodieselin seassa olevaa reagoimatonta triglyseridiä. (Warnqvist 2005.)



KUVA 4. Triglyseridifaasin muodostuminen

Esteripitoisuuden laskemiseksi mahdollinen triglyseridifaasi lasketaan erotussuppilosta ja sen tilavuus mitataan. Kyseisen tilavuuden sekä alussa mitatun biodieselin tilavuuden avulla esteripitoisuus voidaan laskea kaavalla 1. Lasketut esteripitoisuudet on esitetty taulukossa 2. (Warnqvist 2005.)

$$\text{Esteripitoisuus} = 100\% - \left( \frac{V_1}{V_0} * 100\% \right) \quad (1)$$

jossa  $V_0$  = alkuperäinen biodieselin määrä

$V_1$  = erottunut triglyseridimäärä

$$\text{Esteripitoisuus} = 100\% - \left( \frac{3,2 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} * 100\% \right) = 68\%$$

TAULUKKO 2. Näytteiden esteripitoisuudet

	Valmistus pvm.	Esteripitoisuus (%)
Näyte 1.	22.3	68
Näyte 2.	26.3	100
Näyte 3.	2.4	92
Näyte 4.	10.4	100

Tuloksista havaitaan, että näytteet 2 ja 4 liukenivat täydellisesti metanolin sekaan. Alempaa triglyseridifaasia ei muodostunut lainkaan ja esteripitoisuudeksi saatiin 100 %. Lisäksi näytteen 3 esteröinnin voidaan sanoa onnistuneen, sillä reagoimattoman faasin osuus oli häviävän pieni ja esteripitoisuudeksi saatiin 92 %. Näytteen 3 tapauksessa pienehkö triglyseridijäämä voi johtua esimerkiksi siitä, että katalyyttinä toimivan natriumhydroksidin määrä oli hieman pienempi kuin muissa.

Näytteen 1 esteröinti puolestaan onnistui todella huonosti. Reagoimatonta triglyseridiä alkoi erottua välittömästi sekoituksen jälkeen ja lopulta sen tilavuus oli niin suuri, että esteripitoisuudeksi saatiin vain 68 %. Tästä syystä näytettä 1 ei käytetty myöhemmissä analyyseissa enää ollenkaan, sillä suuri reagoimattoman öljyn osuus vaikuttaa niiden lopputuloksiin. Huonoon esteripitoisuuteen voi olla syynä esimerkiksi huono sekoitus esteröinnin aikana tai lämmityksen puuttuminen laskeutusvaiheessa.

## 4 TIHEYS

Tiheys on suure, joka ilmoittaa aineen massan ja tilavuuden välisen suhteen. Tietyissä lämpötilassa ja paineessa tiheys on kullekin aineelle ominainen vakio. Tavallisesti tiheyden yhtälö esitetään massan ja tilavuuden välisenä riippuvuutena yhtälön 2 mukaisesti. (Väliaho 2009.)

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

jossa  $\rho$  = aineen tiheys  
 $m$  = aineen massa  
 $V$  = aineen tilavuus

Tiheyksiä vertailtaessa tulee ottaa huomioon tutkittavan aineen lämpötila sekä vallitseva paine, sillä tiheys vaihtelee lämpötilan ja paineen vaikutuksesta. Tiheyden SI-järjestelmän mukainen yksikkö on kilogrammaa kuutiometriä kohti eli  $\text{kg/m}^3$ . Muita tavallisesti käytettyjä tiheyden yksiköitä ovat esimerkiksi kilogrammaa kuutiodesimetriä kohti ( $\text{kg/dm}^3$ ) ja grammaa kuutiosenttimetriä kohti ( $\text{g/cm}^3$ ). Tiheyden yksiköiden väliset suhteet on esitetty alla. (Väliaho 2009.)

$$1000 \text{ kg/m}^3 = 1 \text{ kg/dm}^3 = 1 \text{ g/cm}^3$$

### 4.1 Tiheyden määrittäminen standardimenetelmällä

#### 4.1.1 Mittausmenetelmä

Eurooppalainen standardi EN ISO 3675 määrittelee, että tiheyden mittaus tehdään  $15^\circ\text{C}$ :ssa. Määrittäminen tehdään nestemäisille öljytuotteille ja sekoituksille lasisella hydrometrillä. Standardimenetelmä sopii parhaiten liikkuville läpinäkyville nesteille. Sitä voidaan käyttää myös viskoottisimmille nesteille korkeammassa lämpötilassa. Tällöin on otettava huomioon, että hydrometri on kalibroitu yleensä  $15^\circ\text{C}$ :een, joten lukema ei

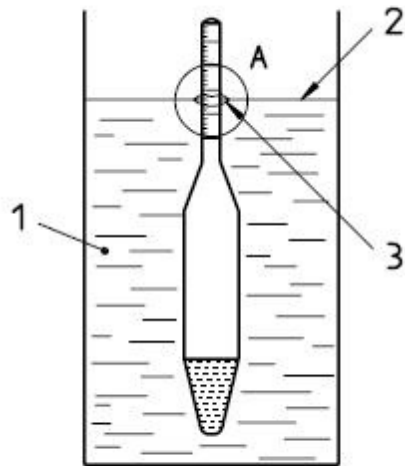
vastaa todellista korkeammissa lämpötiloissa vaan siihen on tehtävä korjauksia. (EN ISO 3675 2000.)

Menetelmässä näyte temperoidaan 15°C:een ja siirretään puhtaaseen hydrometrin sylinteriin joka on temperoitu samaan lämpötilaan. Näytettä siirrettäessä on vältettävä ilmakuplien muodostumista. Sylinteri asetetaan vaakasuoraan asentoon ja paikkaan missä ei ole ilmavirtausta. Sylinteri täytyy temperoida, jos sen ulkopuolinen lämpötila eroaa  $\pm 2$  astetta testauslämpötilasta. Näytettä sekoitetaan sylinterissä samalla lämpötilaa seuraten. Testauslämpötilaan temperoitu hydrometri asetetaan näytteeseen siten että se kelluu vapaasti, eikä osu sylinterin seiniin. Mahdolliset ilmakuplat tulee poistaa ennen lukeman ottamista Kun hydrometri kelluu vapaasti irti sylinterin seinistä eikä heilu, hydrometrin asteikko luetaan. (EN ISO 3675 2000.)

#### **4.1.2 Laitteisto**

Hydrometrin sylinteri on lieriönmuotoinen lasista, muovista tai metallista valmistettu laite. Sylinterin sisähalkaisijan pitää olla vähintään 25 mm suurempi kuin hydrometrin ulkohalkaisija. Lisäksi sylinterin korkeus tulee olla niin suuri, että hydrometrin kelluessa näytteessä sylinterin sisällä, pohjan ja hydrometrin välissä on vähintään 25 mm. (EN ISO 3675 2000.)

Hydrometri on lasista valmistettu mittalaite, johon on merkittynä tiheyden yksiköt tiettyin välein. Yksiköiden välit poikkeavat hydrometrin tarkkuudesta riippuen. Lisäksi mitta-asteikko voidaan ilmoittaa kahdella eri tavalla, joko 600 - 1100 kg/m<sup>3</sup> tai 0,600 - 1,100 g/ml. Hydrometri on esitetty kuviossa 2. (EN ISO 3675 2000.)



1. Tutkittava neste
2. Nesteen pinta
3. Hydrometrin asteikko

KUVIO 2. Hydrometri

Temperointihaudetta käytetään sylinterin ulkopuolisten lämpötilaolojen vaatiessa sylinterin jäähtytystä. Sylinterin pitää mahtua kokonaan temperointihauteeseen. Lisäksi hauteen lämpötilasäädön tulee pitää hauteen lämpötila  $\pm 0,25$  asteen sisällä testauslämpötilasta. (EN ISO 3675 2000.)

Lämpömittareilta vaadittavat ominaisuudet on esitetty taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Hydrometrin lämpömittarin ominaisuudet (EN ISO 3675 2000.)

Asteikko (°C)	Yksikköväli (°C)	Max. asteikko virhe (°C)
-1 - +38	0,1	$\pm 0,1$
-20 - +102	0,2	$\pm 0,15$

## 4.2 Tiheyden kokeellinen määrittäminen

Tiheyden pienentyminen on yksi tärkeä ominaisuuden muutos joka kertoo kalaöljyn onnistuneesta esteröintireaktiosta biodieseliksi. Tiheys vaikuttaa esimerkiksi biodieselin setaanilukuun, joka ilmaisee polttoaineen syttymisherkyyden. Lisäksi tiheys vaikuttaa biodieselin energiasisältöön tilavuutta kohti. (Malkki 2006.)



Biodieselin standardinmukainen tiheyden määrittäminen tehdään hydrometrillä standardin EN ISO 3675 mukaisesti. Tämä menetelmä on käsitelty edellisessä kappaleessa. Testausvaiheessa ei ollut mahdollisuutta käyttää standardinmukaista laitteistoa, joten tässä kappaleessa käsitellään tuotetun biodieselin tiheyden määrittämistä yksinkertaisemmalla menetelmällä.

Biodieselnäytteinä käytettiin kolmea valmistettua biodiesel-erää. Ensimmäisenä valmistettua erää ei käytetty, koska metanolitestin perusteella se ei ollut esteröitynyt kunnolla. Näytteiden tiedot on esitetty alla.

- Näyte 1. Biodiesel, tehty 26.3.2012 Pirko Tampere
- Näyte 2. Biodiesel, tehty 2.4.2012 Pirko Tampere
- Näyte 3. Biodiesel, tehty 10.4.2012 Pirko Tampere

Tiheys määritetään yksinkertaisesti massa-tilavuus menetelmällä, jolloin mitattujen massojen ja tiheyksien suhteesta saadaan laskettua biodieselin tiheys. Standardin EN ISO 3675 mukaan tiheys määritetään 15°C:ssa. Kokeessa 50 millilitran mittapullot temperoidaan 15°C:ssa vesihauteessa ennen punnitusta. Tämän jälkeen ne täytetään biodieselillä tarkasti merkkiviivaan asti ja täytetyt mittapullot laitetaan uudelleen temperoitumaan. Temperoitumisen aikana on erityisen tärkeä huomioida, että huoneenlämpötilassa mitatun biodieselin tiheys kasvaa ja tilavuus pienenee kylmemmässä vesihauteessa. Tästä johtuen mittapullot on täytettävä uudelleen merkkiin asti temperoitumisen aikana, jotta tilavuus olisi mahdollisimman tarkka ennen punnitusta. Temperoitumisen jälkeen mittapullot punnitaan uudelleen ja 15°C:sen biodieselin massa saadaan täyden ja tyhjän mittapullon massan erotuksena. Mittaustulokset on esitetty taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Biodieselnäytteiden tilavuudet ja massat 15 °C:ssa

	Tilavuus V (ml)	Massa m (g)
Näyte 1	50	44,4313
Näyte 2	50	44,5299
Näyte 3	50	44,4840

Mittaustulosten perusteella voidaan laskea biodieselnäytteiden tiheydet 15 °C:ssa. Näytteen 1 tiheys on laskettu yhtälöllä 2 ja kaikkien näytteiden tiheydet on esitetty taulukossa 5.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{44,4313 \text{ g}}{50 \text{ ml}} = 888,6 \text{ kg/m}^3$$

TAULUKKO 5. Biodieselnäytteiden tiheydet 15 °C:ssa

	Tiheys $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
Näyte 1	888,6
Näyte 2	890,6
Näyte 3	889,7

Valmistettujen biodieseiden tiheys 15 °C:ssa vaihtelee välillä 889 - 891 kg/m<sup>3</sup>. Biodieselin laatustandardin EN 14214 mukaan tiheys 15 °C:ssa tulisi olla välillä 860 - 900 kg/m<sup>3</sup>. Valmistettujen biodiesel-erien voidaan todeta olevan tiheydeltään standardin vaatimissa rajoissa.

## 5 VISKOSITEETTI

Viskositeetti kuvaa nesteen tai kaasun kykyä vastustaa virtausta. Viskositeetti voidaan määrittellä myös fluidin sisäisen kitkan mittayksiköksi. Virtaavassa fluidissa aineen osat joutuvat kulkemaan toistensa ohi. Tällöin ne aiheuttavat toisiinsa kitkavoiman. Kitkavoiman muodostuminen johtuu molekyylien välisistä koheesivoimista. Kahden pinnan välinen kitkavoima voidaan kirjoittaa yhtälön 3 mukaan.

$$F = \frac{\eta Av}{d} \quad (3)$$

jossa

- F = kitkavoima
- $\eta$  = aineen dynaaminen viskositeetti
- A = nestekerroksen paksuus
- d = nestekerroksen paksuus
- v = pintojen välinen nopeusero

Virtauksen muodostumiseksi pintaan on vaikutettava vähintään yhtä suurella ja vastakaissuuntaisella voimalla kuin kitkavoima. (Arminen, Mäkelä, Mäkinen, Puhakka & Vierinen 2002, 70.)

Viskositeetti voidaan määrittellä joko absoluuttisena eli dynaamisena viskositeettina tai kinemaattisena viskositeettina. Dynaamisen viskositeetin tunnuksena käytetään yleisesti kreikkalasta kirjainta eeta eli  $\eta$  ja kinemaattiselle viskositeetille kirjainta ypsilon eli  $\nu$ . Dynaaminen viskositeetti saadaan muutettua kinemaattiseksi jakamalla se kyseisen aineen tiheydellä yhtälön 4 mukaisesti. (Väliaho 2009.)

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4)$$

Dynaamisen viskositeetin SI-järjestelmän mukainen yksikkö on pascalsekunti eli Pas ja kinemaattisen viskositeetin yksikkö neliometri per sekunti eli  $\text{m}^2/\text{s}$ . Lisäksi edelleen käytetään yleisesti vanhoja viskositeettiyksiköitä kuten Poise dynaamiselle ja Stoke

kinemaattiselle viskositeetille. Näiden yksiköiden vastaavuudet SI-yksiköihin on esitetty alla. (Väliäho 2009.)

Dynaaminen viskositeetti:

$$1 \text{ P} = 100 \text{ cP}$$

$$1 \text{ cP} = 1 \text{ mPas}$$

Kinemaattinen viskositeetti:

$$1 \text{ St} = 100 \text{ cSt}$$

$$1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} = 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$$

Biodieselstandardissa EN 14214 viskositeetille määritetyt raja-arvot on määritetty kinemaattisena viskositeettina yksikössä  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Tästä johtuen testatun biodieselin lopullisissa viskositeettiarvoissa on käytetty samaa yksikköä.

Eri fluidien viskositeettien ero ilmenee niiden liikkuvuuden erona. Lämpötilalla on suuri vaikutus viskositeettiin. Lämpötila vaikuttaa nesteiden ja kaasujen viskositeettiin eri tavalla. Nesteiden viskositeetit laskevat lämpötilan noustessa eli ne muuttuvat juoksevamiksi. Kaasuilla tilanne on päinvastainen. Tämä johtuu kaasumolekyylien liikeenergian lisääntymisestä lämpötilan kasvaessa. Lisäksi suuri paineen muutos muuttaa fluidien viskositeettiarvoja. Sillä ei kuitenkaan ole vaikutusta tuloksiin, koska kaikki mittaukset tehtiin normaalissa ilmanpaineessa. (Arminen ym. 2002, 70.)

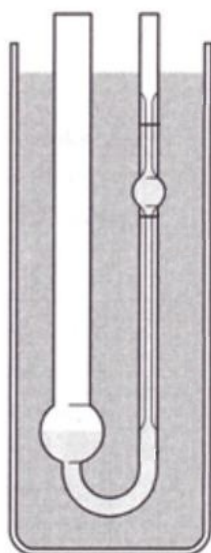
Biodieselin kinemaattiselle viskositeetille on määritetty raja-arvot eurooppalaisessa standardissa EN 14214. Standardin mukaan biodieselin viskositeettiarvon pitäisi olla välillä 3,5 - 5,0  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Raja-arvojen lisäksi viskositeetille määritellään standardimukainen testausmenetelmä. Tämä testi tehdään standardin EN ISO 3104 mukaisesti. Siihen ei kuitenkaan tarkemmin perehdytä standardin saatavuuden vuoksi. (EN 14214 2010.)

## 5.1 Viskositeetin määrittäminen kokeellisesti

Esteröitäessä kalaöljyä biodieseliksi viskositeetissa tapahtuu merkittävä aleneminen. Muutos on niin voimakas, että se voidaan havaita jo silmämääräisesti juoksevuuden paranemisena. Viskositeetin pieneneminen johtuu molekyylikoon pienenemisestä. Esteröitymisen aikana triglyseridimolekyyli hajoaa metanolin ja katalyytin vaikutuksesta kolmeksi metyyliesterimolekyyliksi ja yhdeksi glyserolimolekyyliksi. Biodieselin metyyliesterimolekyylien molekyylimassa on alle kolmannes alkuperäisen triglyseridin molekyylimassasta. Mitä täydellisempää esteröinti on ollut, sitä enemmän viskositeetti pienenee, sillä reagoimatta jääneet triglyseridit kasvattavat biodieselin viskositeettia. (Malkki 2006.)

## 5.2 Ostwald -viskosimetri

Biodiesel viskositeetti määritetään Ostwald -viskosimetrillä jota kutsutaan myös kapillaariviskosimetriksi. Ostwald -viskosimetri on esitetty kuviossa 3. Laitteella mitataan melko juoksevien eli matalaviskositeettisten nesteiden viskositeetteja. (Arminen ym. 2002, 70.)



KUVIO 3. Ostwald -viskosimetri

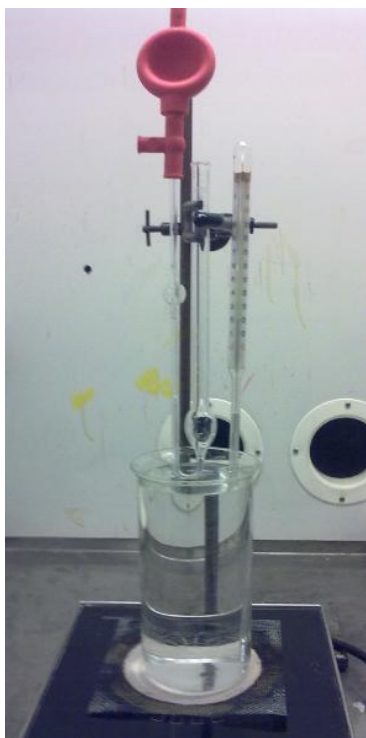
Nesteen annetaan valua kapillaariputkessa painovoiman vaikutuksesta ja tietyn nestemäärän valumisaika riippuu tutkittavan nesteen viskositeetista. Mittaus on suhteellinen ja suoritetaan siten, että vertailunesteinä käytetään tislattua vettä. Kun veden ja tutkittavan aineen valutettava tilavuus sekä nestepintojen välinen korkeusero ovat samat, viskositeettien suhteelle saadaan yhtälö 5.

$$\frac{\eta}{\eta_v} = \frac{\rho}{\rho_v} * \frac{t}{t_v} \quad (5)$$

jossa  $\eta$  = biodieselin dynaaminen viskositeetti  
 $\eta_v$  = tislattun veden dynaaminen viskositeetti  
 $\rho$  = biodieselin tiheys  
 $\rho_v$  = tislattun veden tiheys  
 $t$  = biodieselin valumisaika  
 $t_v$  = tislattun veden valumisaika

Yhtälöstä 3 voidaan laskea biodieselin dynaaminen viskositeetti, kun mitataan veden ja biodieselin valumisajat. Veden tiheys- ja viskositeettiarvoina käytetään taulukkoarvoja ja biodieselin tiheys määritetään massa-tilavuus menetelmällä kuten edellisessä luvussa. Biodieselin dynaaminen viskositeetti muutetaan kinemaattiseksi yhtälön 2 mukaisesti. (Arminen ym. 2002, 71.)

Mittauksen varten Ostwald -viskosimetri puhdistetaan asetonilla ennen käyttöä. Tämän jälkeen se kiinnitetään statiiviin ja asetetaan vähintään ylemmän merkkiviivan alapuolelta vesihauteeseen. Tämä on erityisen tärkeää, jotta viskosimetrin sisäpuolella oleva neste pysyy oikeassa lämpötilassa koko mittauksen ajan. Tämän jälkeen viskosimetri täytetään aluksi vertailunesteellä eli tislattulla vedellä alemman pallon puoliväliin asti. Biodieselstandardin EN 14214 mukaan biodieselin kinemaattinen viskositeetti on määritetty 40°C:ssa. Tämän vuoksi vesihaude temperoidaan kyseiseen lämpötilaan lämpölevyllä ennen mittauksen aloittamista. Mittausjärjestelyt on esitetty kuvassa 5. (Opetushallitus 2010.)



KUVA 5. Ostwald -viskosimetrin mittausjärjestelyt

Kun mittausolosuhteiden lämpötila on haluttu 40 astetta, tislattu vesi imetään peleuspallolla ylemmän merkkiviivan yläpuolelle. Peleuspallo irrotetaan ja nesteen annetaan valua ylemmän merkkiviivan kohdalle, jolloin käynnistetään sekuntikello. Valumista seurataan kunnes nestepinta saavuttaa alemman merkkiviivan. Tällöin kello pysäytetään ja valumisaika kirjataan ylös. Kokeen aikana on tärkeä seurata myös lämpömittaria, jotta lämpötila voidaan pitää mahdollisimman lähellä standardinmukaista 40°C:tta. Koe toistetaan tislatulla vedellä kahdesti, jotta voidaan olla varmoja valumisajan luotettavuudesta. (Opetushallitus 2010.)

Tämän jälkeen mittaus toistetaan biodieselillä täsmälleen samalla tavalla kuin tislatun veden kohdalla. Myös biodieselin valumisaikaa mitattaessa on tärkeää seurata lämpömittaria, sillä viskositeetin arvo muuttuu huomattavasti lämpötilan vaikutuksesta. Mittausten luotettavuus ja tarkkuus heikkenee, jos lämpötilaa ei pidetä tarkasti 40°C:ssa. Viskositeettia määritettäessä käytettiin samoja biodiesel-näytteitä kuin aikaisemmassa luvussa tiheyden kohdalla. Näytteiden tiedot on esitetty alla.

- Näyte 1. Biodiesel, tehty 26.3.2012 Pirko Tampere  
 Näyte 2. Biodiesel, tehty 2.4.2012 Pirko Tampere  
 Näyte 3. Biodiesel, tehty 10.4.2012 Pirko Tampere

Tislattun veden sekä biodieselnäytteiden mitatut valumisajat Ostwald -viskosimetrissä on esitetty taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Veden ja biodieselin valumisajat

	Aika t (s)
Tislattu vesi	152
	153
Näyte 1	932
Näyte 2	936
Näyte 3	934

Valumisaikojen mittauksen jälkeen voidaan laskea biodieselnäytteiden dynaaminen viskositeetti yhtälöllä 5. Yhtälön ratkaisussa käytetään taulukkoarvoja tislattun veden tiheydelle ja dynaamiselle viskositeetille. Veden tiheys 40°C:ssa on 992 kg/m<sup>3</sup> sekä dynaaminen viskositeetti 0,653 mPas. Biodieselin tiheys määritettiin uudestaan, koska lämpötila on eri kuin tiheysmittauksessa. Keskimääräiseksi tiheydeksi 40°C:ssa saatiin 884 kg/m<sup>3</sup>. (ThermExcel 2003.)

$$\frac{\eta}{\eta_v} = \frac{\rho}{\rho_v} * \frac{t}{t_v}$$

$$\eta = 0,653 \text{ mPas} * \frac{884 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{992 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} * \frac{932 \text{ s}}{152,5 \text{ s}} = 3,556 \text{ mPas}$$

Dynaaminen viskositeetti muutetaan kinemaattiseksi yhtälön 4 avulla.

$$v = \frac{\eta}{\rho} = \frac{3,556 \text{ mPas}}{884 \text{ kg/m}^3} = 4,02 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Kaikkien näytteiden kinemaattiset viskositeettiarvot on esitetty taulukossa 7.



TAULUKKO 7. Näytteiden kinemaattiset viskositeetit 40°C:ssa

	Kinemaattinen viskositeetti $\nu$ (mm <sup>2</sup> /s)
Näyte 1	4,02
Näyte 2	4,04
Näyte 3	4,03

Valmistettujen biodieseleiden viskositeetti 40°C:ssa Ostwald -viskosimetrillä määritettynä on noin 4,0 mm<sup>2</sup>/s. Biodieselin laatustandardin EN 14214 mukaan viskositeetti 40°C:ssa tulisi olla välillä 3,5 ja 5,0 mm<sup>2</sup>/s. Valmistettujen biodiesel-erien voidaan todeta olevan viskositeetiltaan Ostwald -viskosimetrillä määritettynä standardin vaatimissa rajoissa.

### 5.3 Brookfield -viskosimetri

Brookfield -viskosimetri on niin sanottu rotaatioviskosimetri ja sen toiminta perustuu vääntömomenttiin. Vääntömomenttiin perustuvalla viskosimetrillä voidaan mitata viskositeetiltaan hyvin erilaisten nesteiden viskositeetteja. Käytetty laite on malliltaan Brookfield DV-1+ viscosimeter. Toimintaperiaatteena on, että viskosimetrin anturia pyöritetään tutkittavassa nesteessä, jolloin pyörimisliike aiheuttaa viskositeettivastuksen. Viskositeettivastus kasvaa nesteen viskositeetin kasvaessa. Tällöin myös tarvittava vääntömomentti kasvaa, jotta anturin pyöräminen tietyllä kierrosnopeudella olisi mahdollista. Brookfield -viskosimetri mittaa kyseistä vääntömomenttia ja muuttaa sen viskositeettiä arvoksi. (Opetushallitus 2010.)

Näytteen viskositeetin mittausta aloitetaan suorittamalla kalibrointi standardinmukaisella nesteellä, jonka viskositeetti tunnetaan tarkasti. Kalibrointinesteen tiedot on esitetty alla taulukossa 8.

Taulukko 8. Kalibrointinesteen tiedot

Fungilab viscosity reference standard ISO 17025	
t (°C)	$\eta$ (mPas/cP)
20,00	55,61
25,00	50,49

Kalibroinnin onnistuttua voidaan suorittaa tutkittavan näytteen viskositeetin mittausta. Biodieselin viskositeetti on määritelty standardissa EN 14214. Standardin mukaan biodieselin tulee olla 40°C:ssa mittausta suoritettaessa. Tämä tehdään lämpölevyn avulla. Mittausta varten biodiesel kaadetaan 600 millilitran dekanterilasiin, koska se on suositeltavan kokoinen laitteistossa käytettäviä spindeleitä eli antureita varten. (Opetushallitus 2010.)

Seuraava vaihe mittauksessa on sopivan spindelin valinta. Valinta tehdään laitteelle ominaisesta taulukosta, johon on kirjattu spindelin mittaamat viskositeettialueet tietyillä kierrosnopeuksilla. Sopivan spindelin valinnassa voidaan soveltaa esimerkiksi biodieselin viskositeetin kirjallisuusarvoja tai mahdollisia aikaisempia mittauksia. Spindeliä valittaessa on lisäksi huomioitava, että laitteen kierrosnopeus ei saa ylittää arvoa 100 rpm. Liian suuri kierrosnopeus voi aiheuttaa näytteeseen turbulenssia ja vääristää viskositeettiarvoa. (Brookfield 2012.)

Kun sopiva spindel on valittu, voidaan aloittaa itse mittausta. Laite kytketään päälle ilman spindeliä, jolloin se nollautuu. Vasta tämän jälkeen sopiva spindel voidaan kiinnittää. Spindel asetetaan temperoituun biodiesel-näytteeseen siten, että nestepinta ulottuu merkkiin asti. Mittausjärjestely on esitetty kuvassa 6. Kuvasta puuttuu temperointiin tarvittava lämpölevy. (Opetushallitus 2010.)



KUVA 6. Brookfield -viskosimetri

Spindelin ollessa nestepinnan alapuolella valitaan sopiva kierrosluku, jolla sitä pyöritetään. Perusohjeena tässä tapauksessa on, että aloitetaan matalammista kierrosnopeuksista ja siirrytään tarvittaessa nopeampiin, kuitenkin 100 kierrosta minuutissa ylittämättä. Kierrosnopeus on sopiva, kun laitteiston ilmoittama vääntömomentti on välillä 10-90%. Tällöin tulokset ovat luotettavia. Jos vääntömomentti on alle tai yli sallitun, kierrosnopeutta tai koko spindeliä pitää muuttaa. Taulukossa 9. on esitetty biodieselille saadut mittaustulokset. (Brookfield 2012.)

TAULUKKO 9. Brookfield -viskosimetrin mittaustulokset

Spindel (nro)	Kierrosnopeus (rpm)	$\eta$ (cP)	Vääntömomentti (%)
2	30	12,8	11
2	60	15,6	28
3	60	10,6	7
3	100	16,2	18

Tuloksista havaitaan, että vääntömomenttilukemat ovat parhaiten rajojen sisäpuolella, kun käytetään spindeliä numero 2 nopeudella 60 rpm ja spindeliä numero 3 nopeudella 100 rpm. Tällöin biodieselin dynaamiset viskositeettiarvot ovat välillä 15,6 ja 16,2 cP. Dynaamiset viskositeetit muutetaan kinemaattisiksi jakamalla ne biodieselin tiheydellä.

Lopulliset viskositeettiarvot ovat välillä 17,6 ja 18,3 mm<sup>2</sup>/s.

Kyseiset viskositeettiarvot poikkeavat huomattavasti sekä standardin EN 14214 että Ostwald -viskosimetrillä määritetyistä arvoista. Tässä tapauksessa on todennäköisempää, että mittausrvirhe on tapahtunut Brookfield -viskosimetriä käytettäessä. Mittausvirhe on voinut syntyä jo kalibrointivaiheessa, jolloin varsinaiset mittauksetkin ovat epäluotettavia. Lisäksi käytetty laite on jo kohtalaisen vanha ja paljon käytössä ollut. Tämä huomataan esimerkiksi siitä, että spindeliä kiinnitettäessä anturi heiluu huomattavasti. Tällöin laitteen mittaama vääntömomentti vääristyy, kun spindel heiluu mittauksen aikana.

## 6 LEIMAHDUSPISTE

Leimahduspiste kuvaa tuotteen syttymislämpötilaa. Se on alin lämpötila, jossa nesteestä haihtuu niin paljon höyryä, että se muodostaa ilman kanssa syttyvän kaasuseoksen. Leimahduspiste määritellään nostamalla hitaasti nesteen lämpötilaa, kunnes se alkaa höyrystyä. Lämmitystä jatketaan lämpötilaa seuraten kunnes höyryä haihtuu niin paljon, että se syttyy nestepinnan yläpuolella olevan sytytyslähteen vaikutuksesta. Sytytysyritys tehdään tasaisin lämpötilaväleihin. Alin lämpötila, jossa kyseinen leimahdus tapahtuu, on nesteelle ominainen leimahduspiste. Kun sytytyslähde viedään pois nestepinnan yläpuolelta, neste ei jää palamaan. (Ahlgren, Innanen & Vironkangas 2011; Malkki 2006.)

### 6.1 Standardinmukainen testausmenetelmä

Eurooppalainen standardi EN 14214 määrittelee standardinmukaisen biodieselin ominaisuudet. Leimahduspisteen osalta määritellään matalin sallittu lämpötila, joka pitää olla yli 101°C. Lisäksi biodieselin leimahduspisteelle määritellään standardinmukainen testausmenetelmä. Tämä testi tehdään standardin EN ISO 2719 mukaan. Menetelmä soveltuu palavien nesteiden tutkimiseen, joiden leimahduspiste on yli 40°C. (EN ISO 2719 2003.)

Testauslaitteistoon kuuluu leimahduspistelaite, joka on standardinmukainen Pensky-Martens suljetun kupin testauslaite. Laitteistoon kuuluu myös lämpömittari, jonka valinta perustuu odotettuun leimahduspisteeseen sekä ilmanpainemittari, jonka tarkkuus on 0,1 kPa ja joka on korjattu antamaan merenpinnan tason lukemia. Lisäksi uunia käytetään tarvittaessa näytteen esilämmitystä varten. (EN ISO 2719 2003.)

Ennen mittausta on varmistettava, että laite on tasaisella ja tukevalla alustalla. Mittauspaikalla pitää olla mahdollisimman vähän ilmavirtaa, muuten laitteisto on suojattava siltä. Testikuppi tulee puhdistaa aina ennen uuden näytteen asettamista. Puhdistukseen käytettävä liuotin valitaan edellisellä testauskerralla poltetun näytteen mukaan. Mahdolliset liuotinjäämät annetaan haihtua ilmaan ennen näytteen asettamista. Lisäksi testikuppi tulee tarkastaa ennen näytteen analysointia mahdollisten vaurioiden varalta. (EN ISO 2719 2003.)

Mittausmenetelmässä tutkittavaa näytettä asetetaan oikea määrä näytekuppiin ja kuppi suljetaan. Tämän jälkeen kuppia aletaan lämmittää lämmityskammiossa tasaisella nopeudella samalla koko ajan sekoittaen. Sytytin ohjataan testikupin kannessa olevan aukon läpi ja näytteen syttymistä kokeillaan tasaisin lämpötilavälein. Myös testauksen aikana vallitseva ilmanpaine kirjataan ilmanpainemittarista. Alin lämpötila, jossa sytytin aiheuttaa näytteestä höyrystyneiden kaasujen leimahduksen, on kyseiselle aineelle ominainen leimahduspiste testatussa ilmanpaineessa. Tämä leimahduspisteen lämpötila korjataan vastaamaan normaalia ilmanpainetta yhtälöllä 6. (EN ISO 2719 2003.)

$$T_1 = T_0 + 0,25(101,3 - p) \quad (6)$$

## 6.2 Leimahduspisteen kokeellinen määrittäminen

Leimahduspistettä määritettäessä käytettiin samoja biodiesel-näytteitä kuin aikaisemmissa mittauksissa. Näytteiden tiedot on esitetty alla.

- Näyte 1. Biodiesel, tehty 26.3.2012 Pirko Tampere
- Näyte 2. Biodiesel, tehty 2.4.2012 Pirko Tampere
- Näyte 3. Biodiesel, tehty 10.4.2012 Pirko Tampere

Biodieselin leimahduspisteen kokeellista määrittäystä vasten käytössä ei ollut standardinmukaista suljetun kupin leimahduspistelaitetta. Leimahduspistettä määritettiin aluksi avokuppisella leimahduspistelaitteella. Laite on merkiltään Stanhope - Seta - Setaflash tester. Laite on esitetty kuvassa 7.



KUVA 7. Avokuppinen leimahduspistelaite

Testaus aloitetaan mittaamalla noin 2 ml valmista biodieseliä laitteen näytekuppiin. Laitte kytetään päälle ja lämmitys aloitetaan. Samalla kupin vieressä olevaan sytyttimeen sytytetään avoliekki. Sytytin toimii butaanikaasulla ja liekki voidaan säätää sopivaksi kaasun virtausta muuttamalla. Lämmityksen aikana leimahdusta yritetään säännöllisin lämpötilaväleihin kääntämällä sytyttimen liekki näytekupin päälle. Kupilla on mahdollista lämmittää näytettä vain 100°C:een asti. Kun leimahdusta ei 100°C:ssa tapahdu, koe lopetetaan. Tuloksesta kuitenkin huomataan, että tutkittavan biodieselin leimahduspiste on todennäköisesti suurempi kuin standardin EN 14214 vaatima 101°C.

Lopullinen biodieselin leimahduspisteen määrittäminen tehdään samantyyppisellä laitteistolla kuin avokuppinen leimahduspistelaite. Lämmityslaitte vaihdetaan tehokkaampaan lämpölevyyn, jolla päästään 300°C:een asti. Lisäksi biodiesel tulee annostella korkeita lämpötiloja kestävässä avoimeen kuppiin. Sytytyslähteenä käytetään käsikäyttöistä sytytintä, jonka liekki voidaan ohjata näytteen yläpuolelle. Lämpötilaa mitataan koko lämmityksen ajan digitaalisella lämpömittarilla, jonka asteikko ulottuu vähintään 200°C:een asti. Tässä tapauksessa käytetään varmuuden vuoksi 1000°C:een ulottuvaa lämpömittaria.

Lämmityslaitte asetetaan heti testin aluksi lämmittämään 200°C:een sillä aikaisemman mittauksen perusteella höyrystymistä ei tapahdu kovin alhaisissa lämpötiloissa. Lämpötilaa seurataan lämpömittarilla ja ensimmäinen sytytyskokeilu tehdään 150°C:ssa. Tästä sytytyksiä jatkeaan viiden asteen välein kunnes leimahdus tapahtuu. Lämpötilan nousu on näytekupissa niin nopeaa, että pienemmän sytytysvälin käyttäminen on hankalaa. Lämpötila, jossa näytekupista höyrystyvät kaasut leimahtavat, on biodieselin leimahduspiste. Tulokset on esitetty taulukossa 10.

TAULUKKO 10. Näytteiden leimahduspisteet

	Lämpötila (°C)	
	175	180
Näyte 1	0	x
Näyte 2	0	x
Näyte 3	0	x

x = leimahdus

o = ei leimahdusta

Kaikilla kolmella näytteellä havaittiin, että biodiesel ei leimahda 175°C:ssa. Leimahdus tapahtuu, kun lämpötila saavuttaa 180°C.

Biodieselin leimahduspiste on noin 180°C, joka ylittää selvästi standardin EN 14214 vaatiman rajan 101°C.

## 7 LÄMPÖARVO

Polttoaineen lämpöarvo ilmoittaa palamisessa syntyvän energiamäärän massayksikköä kohti. Nestemäisten polttoaineiden kohdalla lämpöarvo ilmoitetaan yleensä megajouleina kilogrammaa kohti eli MJ/kg. Lämpöarvo on se energiamäärä, joka vapautuu kun 1 kg polttoainetta palaa täydellisesti ja palamistulokset jäähtyvät takaisin huoneenlämpötilaan. Polttoaineen lämpöarvo voidaan määrittää esimerkiksi kalorimetrisesti, käyttäen pommikalorimetriä, kuten seuraavissa mittauksissa on tehty. (Järvelin 2011.)

### 7.1 Lämpöarvon määrittäminen kokeellisesti

Biodieselin lämpöarvo määritetään pommikalorimetrillä. Yleisesti sitä käytetään kemiallisissa reaktioissa vapautuvien lämpömäärien selvittämiseen. Määrittämisessä tarkasti punnittu näytemäärä asetetaan pommin näytekuppiin ja sytytyslanka johdetaan näytteeneseen. Pommi täytetään hapella korkeaan paineeseen, jotta palaminen olisi täydellistä. Tämän jälkeen pommi upotetaan tunnettuun vesimäärään ja lämpöeristetty astia suljetaan. Mitataan alkulämpötila, jonka jälkeen pommi räjäytetään sähköisesti ja mitataan loppulämpötila. Lämpötilojen erotuksen avulla voidaan laskea mittauksessa vapautunut lämpömäärä. (Järvelin 2011.)

Ennen biodieselin lämpöarvon määrittämistä pitää määrittää pommikalorimetrille ominainen suure eli astiavakio. Tämä tehdään bentsoehapon avulla, sillä sen lämpömäärä (6318 cal/g) tunnetaan tarkasti. Astiavakio lasketaan mittauksen jälkeen yhtälöllä 7. (Parr 1995, 5.)

$$W = \frac{Hm - e_1 - e_2}{t} \quad (7)$$

jossa  $W$  = pommikalorimetrin astiavakio (cal/°C)  
 $H$  = bentsoehapon lämpöarvo (= 6318 cal/g)  
 $m$  = bentsoehapon massa (g)  
 $t$  = todellinen lämpötilan nousu (°C)



$e_1$  = happokorjaus (cal)

$e_2$  = sytytyslankakorjaus (cal)

Astiavakio määritetään samalla tavalla kuin näytteen lämpöarvo. Mittausmenetelmä käsitellään seuraavassa kappaleessa.

Näytteenä käytetään biodieseliä, josta tehdään kaksi lämpöarvomäärittystä. Niissä käytetään aikaisemmin valmistettua biodieselnäytettä. Käytetty biodiesel näyte on tehty Pirkanmaan ammattiopiston biodiesellaitteistolla 26.3.2012. Biodieselin kokonaislämpö lasketaan yhtälöllä 8. (Parr 1995, 4.)

$$H_g = \frac{tW - e_1 - e_2}{m} \quad (8)$$

jossa  $H_g$  = biodieselin kokonaislämpö (cal/g)  
 $W$  = pommikalorimetrin astiavakio (cal/°C)  
 $t$  = todellinen lämpötilannousu (°C)  
 $m$  = biodieselin massa (g)  
 $e_1$  = happokorjaus (cal)  
 $e_2$  = sytytyslankakorjaus (cal)

## 7.2 Mittauksen suoritus

Mittauksen suoritus aloitetaan kokoamalla pommi. Pommin näytekuppiin punnitaan tarkasti bentsoehappotabletti (n. 1g) tai biodieselnäyte (n. 0,5g). Sytytyslankaa mitataan n. 10 cm:n pätkä. Sytytyslankaa voi tarvittaessa mitata hieman enemmän, sillä sen palminen huomioidaan sytytyslankakorjauksena. Näytekuppi asetetaan pommin kannessa olevaan elektrodirenkaaseen ja sytytyslanka kiinnitetään molemmista päistään elektrodeihin. Sytytyslanka taivutetaan siten, että se osuu kunnolla tablettiin/näytteeseen. Sytytyslanka ei kuitenkaan saa osua näytekupin yläreunoihin, sillä räjäytettäessä se palaa muuten poikki, eikä pommi räjähdä. Pommin pohjalle laitetaan 1 ml tislattua vettä jonka jälkeen kansi asetetaan paikoilleen ja kiristysrengas sekä kaasun ulospäästöruuvi ruuvataan kiinni. Kuvassa 8 on esitetty pommi. (Parr 1995, 2.)



KUVA 8. Kalorimetrin pommi

Pommin valmistelun jälkeen kalorimetrin sanko täytetään vedellä. Siihen punnitaan tarkasti 2 kg noin 20 - 21°C vettä. Sanko asetetaan kalorimetriin, jonka jälkeen täytetään pommi hapella. Kaasupullon letku asetetaan pommin kaasunsyöttöventtiiliin ja kaasupullosta päästetään 5 bar:in paine pommiin. Kaasuhana suljetaan ja paine päästetään varovasti ulos pommista. Tällä tavoin ilma saadaan ulos pommista. Pommi täytetään uudelleen 30 bar:in paineeseen jonka jälkeen kaasuletku irrotetaan pommin venttiilistä. Täytetty pommi asetetaan pihdeillä kokonaan veden alle sankoon. Pommia ei saa heiluttaa, ettei sytytyslanka irtoa tabletista/näytteestä. Sytytysjohtimet kiinnitetään pommin kanteen ja kalorimetri suljetaan. Kuvassa 9 on esitetty kalorimetri. (Parr 1995, 2.)



KUVA 9. Kalorimetri

Kalorimetrin sulkemisen jälkeen moottori yhdistetään sekoittajaan hihnalla ja käynnistetään, jotta sangon sisällä oleva vesi olisi tasaisessa lämpötilassa. Lämpötilan seuraminen aloitetaan välittömästi ja sitä jatketaan minuutin välein 5 min ajan. Kuudennen minuutin alussa lämpötila luetaan ja pommi räjäytetään painamalla sytytyskytkintä. Kytkin on esitetty kuvassa 10. Kytkintä pidetään alhaalla niin kauan, että räjäytysyksikössä syttyy punainen valo. Se tulee vapauttaa kuitenkin viimeistään 5 sekunnin kuluttua. Tämän jälkeen lämpötilaa seurataan tarkasti 45 sekunnin jälkeen 15 sekunnin välein ja 2 minuutin jälkeen minuutin välein kunnes lämpötilassa ei tapahdu enää merkittävää muutosta. (Parr 1995, 3.)



KUVA 10. Räjäytysyksikkö

Mittauksen jälkeen moottori sammutetaan, kalorimetri avataan, sytytysjohtimet irrotetaan ja pommi poistetaan vedestä. Kaasun ulospäästöruuvia varovasti avaamalla, paine päästetään ulos pommista, jotta kansi voidaan avata. Sytytyslangan jäänteet irrotetaan elektrodeista ja ne mitataan, jotta palaneen sytytyslangan määrä voidaan huomioida sytytyslankakorjauksessa astiavakion ja lämpöarvon yhtälöissä. Lisäksi näytekuppi ja pommin sisusta huuhdellaan noin 200 ml:lla tislattua vettä. Huuhteluvettä hyödynnetään happokorjauksen määrittämisessä. (Parr 1995, 4.)

Happokorjaus määritetään titraamalla pommin huuhteluvesi natriumkarbonaatilla ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Huuhteluvesi laitetaan erlenmeyerpulloon ja siihen lisätään muutama tippa metyylioranssia indikaattoriksi. Titrausliuoksena toimii 0,0709 N natriumkarbonaattiliuos, joka valmistetaan liuottamalla 0,376 grammaa kiinteää natriumkarbonaattia desilitraan tislattua vettä. Huuhteluvesi titrataan jokaisen pommikalorimetrimäärityksen jälkeen byretin ja magneettisekoittajan avulla. (Parr 1995, 4.)

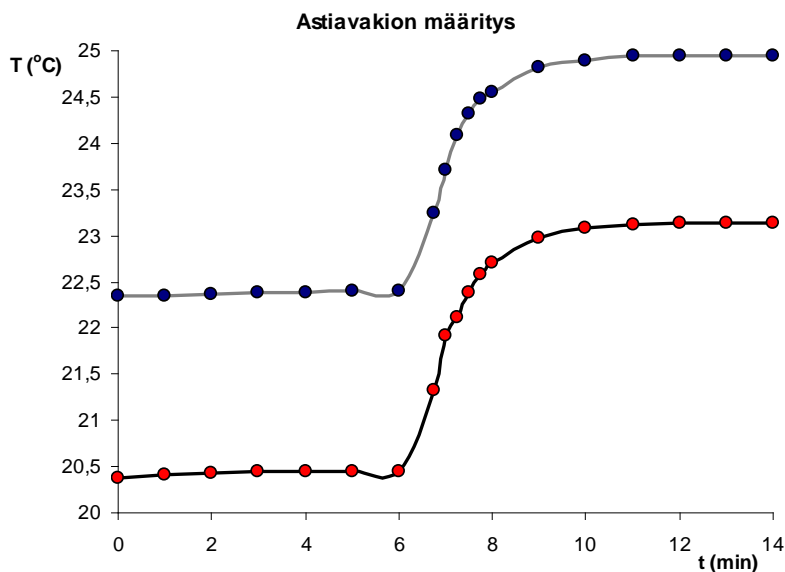
### 7.3 Mittaustulokset

Astiavakion määrittämisessä saatiin taulukon 11 mukaiset tulokset.

TAULUKKO 11. Astiavakion määrittäminen

	Mittaus 1	Mittaus 2
Näytteen massa (g)	1,007	0,994
Sytytyslangan pituus (cm)	12	12
Lämpötila ( $^{\circ}\text{C}$ )	20,382	22,339
1 min	20,404	22,355
2 min	20,426	22,370
3 min	20,440	22,384
4 min	20,445	22,392
5 min	20,448	22,396
Räjätys	20,450	22,397
45 s	21,330	23,236
60 s	21,917	23,708
75 s	22,108	24,086
90 s	22,382	24,325
105 s	22,577	24,487
2 min	22,700	24,558
3 min	22,976	24,822
4 min	23,076	24,895
5 min	23,114	24,940
6 min	23,130	24,954
7 min	23,136	24,955
8 min	23,138	24,955
Sytytyslangan pituus (cm)	2	5
Titraustulos (ml)	3,5	3,0

Astiavakion määrittämisessä saadut mittaustulokset voidaan esittää myös graafisesti. Kuviossa 4 lämpötilan muutos on esitetty ajan funktiona.



KUVIO 4. Bentsoehapotabletin aiheuttama lämpötilan nousu

Mittaustuloksista määritetään aluksi happo- ja sytytyslankakorjaus astiavakion laske-  
mista varten. Happokorjauksen kalorimäärä vastaa suoraan titrauksen millilitramäärää,  
koska titrauksessa käytettiin kalorimetrin ohjeisiin perustuvaa natriumkarbonaatin stan-  
dardiliuosta. Sytytyslankakorjauksen puolestaan määrää käytetty sytytyslankatyypin.  
Käytetyllä nikkelikromi sytytyslankalla kalorimäärä kasvaa 2,3 cal/cm. Korjausarvot on  
esitetty taulukossa 12.

TAULUKKO 12. Astiavakion happo- ja sytytyslankakorjaukset

	Mittaus 1	Mittaus 2
$e_1$ (cal)	3,5	3
$e_2$ (cal)	23	16,1

Kun tarvittavat korjaukset on määritetty, voidaan molempien mittausten astiavakiot las-  
kea yhtälöllä 7. Bentsoehapon lämpöarvona käytetään 6318 cal/g.

$$W = \frac{Hm - e_1 - e_2}{t} = \frac{6318 \frac{\text{cal}}{\text{g}} * 1,007 \text{ g} - 3,5 \text{ cal} - 23 \text{ cal}}{2,756^\circ\text{C}} = 2318,12 \text{ cal}/^\circ\text{C}$$

$$W = \frac{6318 \frac{\text{cal}}{\text{g}} * 0,994 \text{ g} - 3 \text{ cal} - 16,1 \text{ cal}}{2,616^\circ\text{C}} = 2407,95 \text{ cal}/^\circ\text{C}$$

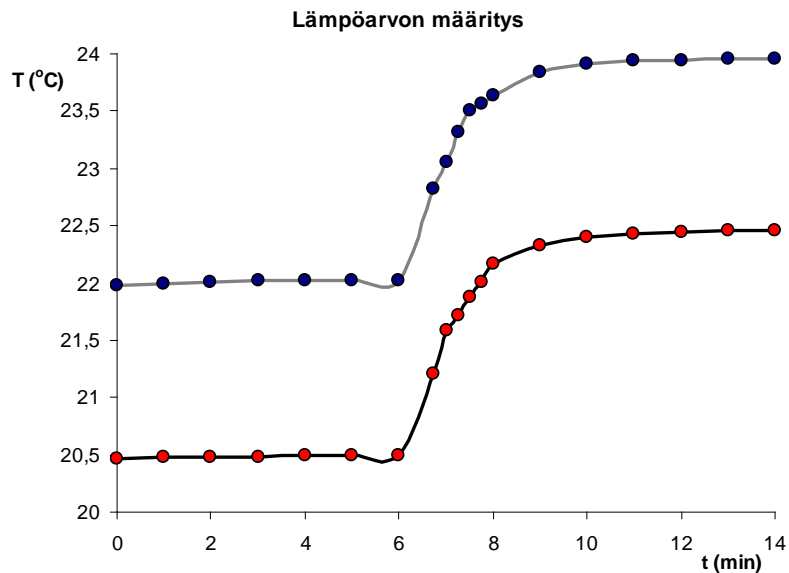
Lopullisena astiavakion arvona käytetään mittausten keskiarvoa, joten astiavakio  $W = 2363 \text{ cal/}^\circ\text{C}$

Astiavakion laskemisen jälkeen voidaan määrittää tutkitun biodieselin lämpöarvo. Biodieselille tehdyissä mittauksissa saatiin taulukon 13 mukaiset tulokset.

TAULUKKO 13. Biodieselin lämpöarvon määrittäminen

	Mittaus 1	Mittaus 2
Näytteen massa (g)	0,498	0,495
Sytytyslangan pituus (cm)	10	10
Lämpötila ( $^\circ\text{C}$ )	20,468	21,982
1 min	20,476	21,995
2 min	20,482	22,007
3 min	20,487	22,018
4 min	20,492	22,022
5 min	20,495	22,024
Räjäytys	20,498	22,026
45 s	21,210	22,829
60 s	21,589	23,056
75 s	21,715	23,316
90 s	21,880	23,502
105 s	22,013	23,568
2 min	22,168	23,630
3 min	22,332	23,834
4 min	22,396	23,907
5 min	22,434	23,935
6 min	22,448	23,946
7 min	22,454	23,950
8 min	22,458	23,950
Sytytyslangan pituus (cm)	2	2
Titraustulos (ml)	3,3	2,6

Biodieselin palamisen aiheuttama lämpötilan nousu esitetään graafisesti t,T-koordinaatistossa kuviossa 5.



KUVIO 5. Biodiesel näytteen aiheuttama lämpötilan nousu

Lämpöarvon määrittästä varten myös biodieselin palamiselle laskettiin happo- ja sytytyslankakorjaus. Laskut tehtiin samalla tavalla kuin astiavakion kohdalla. Tulokset on esitetty taulukossa 14.

TAULUKKO 14. Lämpöarvon happo- ja sytytyslankakorjaukset

	Mittaus 1	Mittaus 2
$e_1$ (cal)	3,3	2,6
$e_2$ (cal)	18,4	18,4

Kun tarvittavat korjaukset on määritetty, voidaan molempien biodiesel näytteiden lämpöarvot laskea yhtälöllä 8.

$$H_g = \frac{tW - e_1 - e_2}{m} = \frac{1,99^\circ\text{C} * 2363 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} - 3,3 \text{ cal} - 18,4 \text{ cal}}{0,498 \text{ g}} = 9398,94 \text{ cal/g}$$

$$H_g = \frac{1,968^\circ\text{C} * 2363 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} - 2,6 \text{ cal} - 18,4 \text{ cal}}{0,495 \text{ g}} = 9352,29 \text{ cal/g}$$

Lopullinen biodieselin lämpöarvo lasketaan mittauksista saatujen tulosten keskiarvona. Biodieselin lämpöarvoksi saadaan  $H_g = 9375,6 \text{ cal/g}$ . Muutetaan saatu tulos SI-yksiköihin, jotta sitä voidaan vertailla kirjallisuusarvoihin.

$$H_g = 39,3 \text{ MJ/kg}$$

Saatu tulos 39,3 MJ/kg on hyvin lähellä VTT:n tiedotteissa julkaistua biodieselin lämpöarvoa 38,5 MJ/kg. Lisäksi fossiilisen dieselin lämpöarvoksi mainitaan noin 43 MJ/kg ja biodieselin lämpöarvo on tätä 5-10 % pienempi joten tulos on kaiken kaikkiaan lähellä oikeaa. (Alakangas 2000.)



## **8 SAMEPISTE JA JÄHMEPISTE**

### **8.1 Same- ja jähmepisteen määritelmä**

Samepiste on lämpötila, jossa biodieselin tai muun öljytuotteen parafiiniset hiilivedyt alkavat kiteytyä. Samepisteessä biodieselin ulkonäkö muuttuu selvästi sameammaksi, mikä huomataan sitä jäädytettäessä. Lisäksi se alkaa menettää juoksevuuttaan. Kun lämpötilaa nostetaan takaisin samepisteen yläpuolelle, parafiinit liukenevat uudestaan ja biodieselin ulkonäkö muuttuu kirkkaaksi. (Ahlgren ym. 2011; Neste Oil 2012.)

Samepiste kuvaa käytännössä biodieselin alinta varastointilämpötilaa. Pitkäaikainen varastointi samepistettä alemmassa lämpötilassa aiheuttaa parafiinikiteiden valumisen säilytysastian pohjalle ja tuotteen laatu muuttuu. Lisäksi samepiste rajoittaa biodieselin käyttöä matalissa lämpötiloissa. Kiteytynyt parafiini voi tukkia esimerkiksi tiheitä polttoainesuodattimia. (Ahlgren ym. 2011; Neste Oil 2012.)

Jähmepiste on samepistettä alhaisempi lämpötila. Jähmepisteessä biodieselin juoksevuus huononee voimakkaasti. Laboratorio-oloissa tämä havaitaan, kun näyte ei enää liiku sitä kallistettaessa. Jähmepisteessä sekä parafiini kiteytyy että viskositeetti nousee niin suureksi että biodiesel ei enää liiku. Nostettaessa lämpötila takaisin huoneenlämpöön tuotteen ulkonäkö palaa ennalleen. (Ahlgren ym. 2011; Neste Oil 2012.)

### **8.2 Same- ja jähmepisteen kokeellinen määrittäminen**

Same- ja jähmepisteen kokeellinen määrittäminen tehdään jäädytyslaiteella erillisellä laitteella. Laite on merkiltään MGW Lauda ja se on esitetty kuvassa 11.



KUVA 11. MGW Lauda jäähdytyshaude

Mittauksen aluksi valmistellaan näytteet. Tutkittavaa biodieseliä annostellaan lämpötilanvaihteluita kestäviin koeputkiin ja ne asetetaan koeputkitelineeseen. Jokaisesta biodieselistä otetaan virheiden poissulkemiseksi kaksi koeputkinäytettä. Same- ja jähmepisteen määrittämiseen käytettiin samoja biodiesel-näytteitä kuin aikaisemmissa mittauksissa. Näytteiden tiedot on esitetty alla.

- Näyte 1. Biodiesel, tehty 26.3.2012 Pirko Tampere
- Näyte 2. Biodiesel, tehty 2.4.2012 Pirko Tampere
- Näyte 3. Biodiesel, tehty 10.4.2012 Pirko Tampere

Näytteiden valmistuksen jälkeen jäähdytyslaitteen säiliö täytetään 96 V-% etanolilla joka toimii mittauksessa näytteitä jäähdyttävänä hauteena. Säiliö tulee täyttää merkkiin asti, jotta laitteen pumppu toimii ja kierrättää etanolia mittauksen aikana. Kierrätyksen tarkoituksena on pitää haude mahdollisimman tasalämpöisenä joka puolelta.

Mittauksen aluksi koeputket asetetaan telineessä etanoliiin siten, että biodiesel näytteet ovat kokonaisuudessa etanolipinnan alapuolella. Tämän jälkeen laite käynnistetään jolloin pumppu alkaa välittömästi kierrättää etanolia. Haluttu lämpötila säädetään vasemmanpuoleisesta lämpömittarista ja todellinen arvo luetaan oikeanpuoleisesta mittarista jonka asteikko on tarkempi. Ne näkyvät kuvassa 12, jossa on esitetty mittausjärjestely.



KUVA 12. Same- ja jäähmepisteen mittausjärjestelyt

Lämpötila säädetään aluksi nolnaan ja näytteiden annetaan temperoitua. Nollassa asteessa näytteissä ei ole havaittavissa samenumista. Tämän jälkeen lämpötila säädetään nollasta  $-10^{\circ}\text{C}$ :een ja asteen välein tarkkaillaan näytteiden sameutumista. Jokaisen asteen kohdalla näytekoeputki nostetaan nopeasti hauteesta ja tarkastellaan samenumista. Näytettä ei saa tarkastella liian kauan, koska muuten se lämpenee liikaa, eikä mittaus ole luotettava. Näytteissä havaitaan selvää samenumista, kun lämpötila laskee tarpeeksi matalalle. Kyseinen lämpötila on biodieselin sameuspiste. Tämän jälkeen jäähdyttämistä on edelleen jatkettava jäähmepisteen määrittämiseksi, koska näytteet ovat vielä melko juoksevia. Jäähmepisteessä biodiesel ei enää liiku koeputkea kallistettaessa. Tämän jälkeen mittaus voidaan lopettaa. Mittaustulokset on esitetty taulukossa 15.

TAULUKKO 15. Biodieselin same- ja jäähmepiste

	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3
Sameuspiste ( $^{\circ}\text{C}$ )	-6	-6	-6
Jäähmepiste ( $^{\circ}\text{C}$ )	-10	-10	-10

Biodiesel-näytteiden samepisteeksi saatiin  $-6^{\circ}\text{C}$  ja jähmepisteeksi  $-10^{\circ}\text{C}$ . Koska näytteitä tarkkailtiin asteen välein, tulokset voivat poiketa ilmoitetuista joitakin asteen kymmenyksiä. Toisaalta näytteitä ei voi tarkkailla liian nopeaankaan tahtiin. Tällöin näytteet eivät pysy temperoituneena, koska tarkastelua varten ne on nostettava hauteesta. Myös vertailu fossiiliseen dieseliin on hankalaa, koska samepistettä pystytään säätämään muuttamalla kesä- ja talvilaadun sekoitussuhdetta.

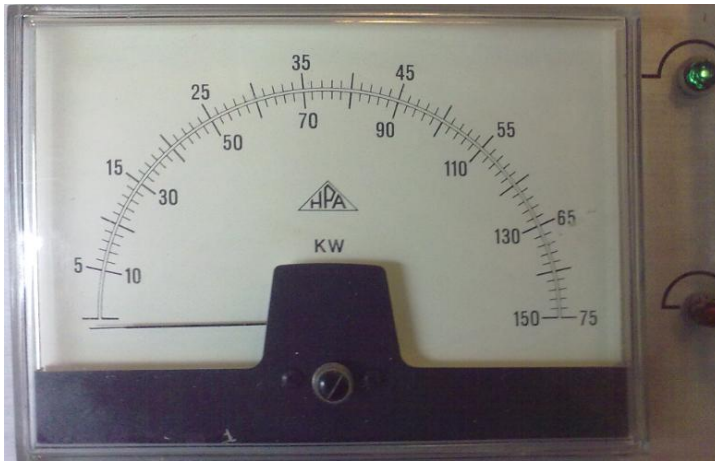
## 9 TEHODYNAMOMETRI

Tehodynamometrillä mitataan moottorista saatavaa tehoa. Auto on kiinnitetty rullien päälle, jotta mittaus voidaan suorittaa paikoillaan. Moottori kiihdytetään tietyllä vaihteella kierrosalueelle, jossa sille on ilmoitettu suurin teho. Kiihdytyksen jälkeen rullia aletaan hitaasti jarruttaa jolloin dynamometrin näytössä oleva tehomittari nousee maksimiarvoonsa, kunnes kääntyy takaisin laskuun. Mittari ilmoittaa moottorin antaman tehon yksikössä kilowatti (kW). Käytetty tehodynamometri on tyyppiä HPA 106. Tehodynamometrin näyttö on esitetty kuvassa 12.



KUVA 13. Tehodynamometrin näyttö

Biodieselin kohdalla tehoa tutkitaan siten, että sen antamaa tehoarvoa verrataan tavallisen fossiilisen dieselin antamaan tehoon. Testissä käytettävä auto on VW Passat, jossa on 2,0 litran TDI moottori. Moottorin maksimiteho on 100 kW kierrosluvulla 4000 rpm. Aluksi auton tankki oli täysin tyhjä, jotta moottoriin syötettävä polttoaine olisi pelkkää biodieseliä. Tankkiin lisätään biodieseliä ja auto käynnistetään. Moottorin lämmityksen jälkeen aloitetaan varsinainen mittaus. Moottori kiihdytetään 4. vaihteelle kierrosalueeseen 4000 rpm. Tämän jälkeen sitä aletaan hitaasti jarruttaa jolloin tehodynamometrin näyttö antaa maksimiteholukeman. Mittaus toistetaan samaan tapaan käyttäen tavallista fossiilista dieseliä. Tehodynamometrin tehoasteikko on kuvassa 13.



KUVA 14. Tehodynamometrin tehoasteikko

Mittauksista saadut tulokset on esitetty taulukossa 16.

TAULUKKO 16. Tehodynamometrin mittaustulokset

	Kierrosluku (rpm)	Teho (kW)
Biodiesel	4000	42 kW
Diesel	4000	41 kW

Tulokset ovat erittäin ristiriitaisia valmistajan ilmoittaman maksimitehon (100 kW) kanssa. Todennäköisin vaihtoehto on, että moottori oli vikatilassa mittausta tehdessä, eikä sen takia antanut kaikkia tehoja. Toinen vaihtoehto on, että kuvassa 14 näkyvässä dynamometrin tehoasteikossa oli vikaa. Asteikon vieressä olevat valot, jotka ovat kuvassa 14 oikealla, kertovat luetaanko ylempää vai alempaa asteikkoa. Valo ei vaihtunut koko testin aikana ja arvot luettiin ylemmältä asteikolta. Jos käytetään alempaa asteikkoa, arvot ovat puolet suurempia (84 ja 82 kW) ja näin ollen huomattavasti lähempänä totuutta.

Vaikka mittauksen virhettä ei pystytty ajan puutteen takia löytämään, testin pääperiaate kuitenkin toteutui. Biodieselin ja dieselin antamat tehoarvot ovat vertailukelpoisia, sillä mittaukset tehtiin peräkkäin ja samalla laitteistolla. Tulosten perusteella voidaan sanoa, että biodieselillä päästään moottorissa samoihin teholumemiin kuin fossiilisella dieselillä.

## 10 POHDINTA

Biodieselin laatua määritettäessä ja testattaessa saatiin taulukon 17 mukaiset lopputulokset.

TAULUKKO 17. Valmistetun biodieselin ominaisuudet

	Mitattu	Standardi- tai taulukkoarvo
Esteripitoisuus (%)	92-100	96,5
Tiheys (kg/m <sup>3</sup> )	889-891	860-900
Viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)		
Ostwald	4,0	3,5-5,0
Brookfield	17,6-18,3	3,5-5,0
Leimahduspiste (°C)	180	>101
Lämpöarvo (MJ/kg)	39,3	38,5
Samepiste (°C)	-6	-
Jähmepiste (°C)	-10	-
Teho (kW)	42	41 (fossiilinen diesel)

Verrattaessa mitattuja ominaisuuksia taulukko- ja standardiarvoihin havaitaan, että testit ovat onnistuneet hyvin ja biodieselin laatu on vähintäänkin hyvää. Suurin yksittäinen laatuun vaikuttava tekijä on biodieselin valmistustapa ja siihen liittyvät ajoparametrit. Kyseisiä parametreja optimoimalla saadaan parhaimman laatuista lopputuotetta.

Parametreista suurin vaikutus biodieselin laatuun on esteröinti- ja laskeutusajalla. Biodiesel-eriä tehdessä havaittiin, että kunnollinen esteröityminen tarvitsee lähes tunnin esteröitymisen ja yhtä pitkän laskeutuksen. Pitempi esteröitymisaika varmistaa tuotteen täydellisen esteröitymisen ja laskeutusaikaa pidentämällä saadaan glyseroli varmemmin erotettua biodieselistä. Kohtuuttoman pitkät aikaparametrit eivät kuitenkaan muuta tuotteen laatua enää merkittävästi vaan ainoastaan pitkittävät prosessin kestoa.

Esteröinnin ja laskeutuksen aikana lämpötilan tulee olla käytettävälle öljylle mahdollisimman optimaalinen. Näin esteröinti saadaan mahdollisimman tehokkaaksi. Lisäksi reaktorin tehokas sekoitus nopeuttaa ja tehostaa esteröintiä. Tämä huomattiin esteripitoisuutta määritettäessä, kun ensimmäisen näytteen pitoisuus jäi alle 70 prosentin heikon sekoituksen takia. Tästä syystä ensimmäistä näytettä ei käytetty enää myöhemmissä analyyseissä eikä huomioitu lopputuloksissa.

Varsinaisissa analyyseissä havaittiin valmistetun biodieselin olevan laadukasta. Vaikka mittauksia ei voitu laiteteknisistä syistä tehdä standardimenetelmällä, niissä pyrittiin silti mahdollisimman hyvään tarkkuuteen. Tiheyden arvot osuvat hyvin standardin vaatimien rajojen sisäpuolelle. Viskositeettiä määritettäessä havaittiin mittaustuloksissa suurta vaihtelua. Ostwald -viskosimetrillä mitatut viskositeetti-arvot ovat selvästi standardin vaatimissa rajoissa. Brookfield -viskosimetrin antamat tulokset ovat puolestaan yli nelinkertaisia Ostwald -viskosimetriin verrattuna eivätkä mahdu standardirajoihin. Kyseisessä mittauksessa havaittu poikkeama johtuu todennäköisesti joko virheellisestä kalibroinnista tai laitteesta johtuvasta teknisestä viasta.

Leimahduspistettä määritettäessä jouduttiin tekemään suurimmat kompromissit laitteiston suhteen. Käytössä ollut avokuppinen leimahduspistelaite ei pystynyt lämmittämään biodieseliä yli 100 asteen. Tästä syystä lämmitys jouduttiin tekemään lämpölevyn avulla. Kyseisessä mittauksessa myös virheen mahdollisuus on kaikista suurin sillä leimahduserkkyyttä testattiin viiden asteen välein. Saatu tulos 180°C on kuitenkin hyvää luokkaa ja selvästi standardin vaatiman rajan yläpuolella. Lämpöarvon määrittäminen oli suuritöisin kaikista mittauksista. Määrittämiseen liitettiin myös sytytyslangan ja muodostuvien happamien yhdisteiden aiheuttamat korjaukset, jotka osoittautuvat kuitenkin hyvin pieniksi. Kaiken kaikkiaan lämpöarvon määrittäminen onnistui erinomaisesti ja mitattu lämpöarvo on erittäin lähellä teoreettista.

Same- ja jähmepisteen määrittäminen sujui ongelmitta ja molemmille muuttujille saatiin järkevät mittausarvot. Same- ja jähmepisteelle ei ollut ennen mittauksia tiedossa teoreettisia arvoja. Tuloksia voidaan kuitenkin pitää vähintäänkin kohtuullisina, jos niitä verrataan esimerkiksi fossiilisen dieselin kesälaatuun, joka alkaa sameutua heti nollan alapuolella. Lopuksi tehodynamometrillä verrattiin biodieselin ja fossiilisen dieselin antamaa tehoa dieselmoottorissa. Vertailu onnistui hyvin ja valmistetun biodieselin todettiin toimivan moottorissa yhtä hyvin kuin fossiilisenkin. Tulosten luotettavuutta varjostavat



kuitenkin matalat arvot verrattaessa moottorin nimellistehoon (100 kW). Matalat tehoarvot johtuvat todennäköisesti joko moottorissa olevasta vikatilasta tai mittauslaitteen virheestä.

Loppuyhteenvedon voidaan todeta, että valmistettu biodiesel on ainakin mitatuilta ominaisuuksiltaan laadukasta. Lisäksi sen todettiin toimivan tavallisessa dieselmoottorissa. Tulosten tarkkuutta voidaan parantaa käyttämällä standardinmukaisia testausmenetelmiä. Tämä on kuitenkin usein hankalaa tarvittavien laitteiden kustannusten takia.

## LÄHTEET

Ahlgren, H. Inananen, J. & Virokannas, T. 2011. Tuotteiden kriittiset ominaisuudet. Neste Oil Oyj Porvoo.

Alakangas, E. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT Tiedotteita. Espoo. Luettu 23.5.2012. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/T2045.pdf>

Arminen, E. Mäkelä, R. Mäkinen, E. Puhakka, P. & Vierinen, K. 2002. Fysiikan laboratoriotyöt. 3. painos. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.

Brookfield Engineering Laboratories. 2012. Support: FAQ. Luettu 17.5.2012 <http://www.brookfieldengineering.com/support/faq.asp>

Järvelin, P. 2011. Energiatekniikka. Luentomateriaali ja -muistiinpanot

Malkki, L. 2006. Rypsiöljyn metyyliesterin paikallinen valmistus ja käyttö. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu -tutkielma. Luettu 15.5.2012. [https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/8963/URN\\_NBN\\_fi\\_jyu-2006612.pdf?sequence=1](https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/8963/URN_NBN_fi_jyu-2006612.pdf?sequence=1)

Neste Oil Oyj. 2012. Sanasto. Luettu 24.5.2012. <http://nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,62,175>

Opetushallitus. 2010. Laboratorioanalyysit: Viskositeetin määrittäminen Brookfield -viskosimetrillä. Luettu 17.5.2012 [http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit\\_viskositeetti\\_brookfield.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit_viskositeetti_brookfield.html)

Opetushallitus. 2010. Laboratorioanalyysit: Viskositeetin määrittäminen Ostwald -viskosimetrillä. Luettu 16.5.2012 [http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit\\_viskositeetti\\_ostwald.html](http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/elintarvikeanalyysit_viskositeetti_ostwald.html)

Parr Instrument Company. 1995. Operating Instructions for the 1341 Oxygen Bomb Calorimeter. USA.

ResFuel XS. 2011. Sybimar Oy Energy Solutions. Uusikaupunki

SFS Online. 2012. Standardit EN 14214, EN ISO 3675, EN ISO 2719. Luettu 15-28.5.2012. <http://sales.sfs.fi.elib.tamk.fi/sfs/index.jsp?setLang=246>

ThermExcel. 2003. Physical characteristics of water. Luettu 16.5.2012 [http://www.thermexcel.com/english/tables/eau\\_atm.htm](http://www.thermexcel.com/english/tables/eau_atm.htm)

Vilkkilä, H. 2008. Biodieselinvalmistus: Opetus- ja oppimismateriaalin kehittäminen ja kehittämissuunnitelma. Jyväskylän ammattikorkeakoulu. Luettu 25.5.2012. [https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/19865/jamk\\_1232698921\\_2.pdf?sequence=1](https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/19865/jamk_1232698921_2.pdf?sequence=1)

Väliäho, E. 2009. Virtaustekniikka. Luentomateriaali ja -muistiinpanot

Warnqvist, J. 2005. The methanol test. Luettu 22.5.2012.  
[http://journeytoforever.org/biodiesel\\_vehicle.html#methtest](http://journeytoforever.org/biodiesel_vehicle.html#methtest)