

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tarvo Jaatinen

**Pilot-laitteiston rakentaminen ja käyttöönotto biodieselin
valmistusta varten**

Insinööri työ 2.12.2009

Ohjaaja: lehtori Seppo Lahti

Ohjaava opettaja: yliopettaja Pekka Lehtonen

Tekijä Otsikko	Tarvo Jaatinen Pilot-laitteiston rakentaminen ja käyttöönotto biodieselin valmistusta varten
Sivumäärä Aika	51 2.12.2009
Koulutusohjelma	kemiantekniikan koulutusohjelma
Tutkinto	insinööri (AMK)
Ohjaaja Ohjaava opettaja	lehtori Seppo Lahti yliopettaja Pekka Lehtonen
<p>Insinööriyössä rakennettiin ja koekäytettiin pilot-laitteisto, jonka avulla voidaan valmistaa kasviöljystä biodieseliä vaihtoesteröintireaktion avulla. Nyt manuaalisesti toimiva laitteisto on prototyyppi myöhemmin rakennettavasta täysin automaattisesta laitteistosta, jonka avulla biodieselin valmistus tapahtuu täysin tietokoneen ohjaamana.</p> <p>Laitteisto koostuu kolmesta eri säiliöstä, joista ensimmäisessä tapahtuu vaihtoesteröintireaktio rypsiöljyn, metanolin ja emäskatalyytin välillä. Reaktiosäiliössä lämmitetään reaktion lähtöaineiden seos 60 °C:seen sekoituksen ollessa päällä. Reaktiotuotteina saadaan biodieseliä ja glyserolia.</p> <p>Toinen säiliö on biodieselin pesusäiliö, jossa biodieseliä pestään vedellä vesisumun ja kuplituksen avulla. Vesisumu leviää tasaisesti biodieselin pinnalle ja painuu säiliön pohjalle absorboiden samalla veteen liukenevia epäpuhtauksia. Toinen pesuvaihe suoritetaan kuplituksen avulla, jossa pumpataan ilmaa lasiputkeen, jonka päässä on huokoista keraamista materiaalia. Lasiputki on sijoitettu säiliön pohjalle, jolloin syntyneet ilmakuplat nousevat biodieselin pinnalle kuljettaen mukanaan vettä, joka absorboi epäpuhtauksia biodieselistä.</p> <p>Koeajojen tarkoituksena oli optimoida tarvittavat reaktio- ja pesuolosuhteet, jotta reaktiotuotteena saadaan mahdollisimman puhdasta ja hyvälaatuista biodieseliä. Samalla kerättiin tietoja automatisoidun laitteiston rakentamista varten.</p> <p>Saatuja biodieselnäytteitä analysoitiin kaasukromatografi-massaspektometrillä ja pommikalorimetrillä. Suoritettujen analyysien tulosten perusteella todettiin, että biodieselin valmistus on mahdollista koekäytetyllä laitteistolla.</p>	
Hakusanat	biodiesel, kasviöljy, vaihtoesteröinti, pilot-laitteisto, optimointi

Author Title	Tarvo Jaatinen Building and trial run of pilot equipment for producing biodiesel
Number of Pages Date	51 December 2, 2009
Degree Programme	Chemical Engineering
Degree	Bachelor of Engineering
Instructor Supervisor	Seppo Lahti, Lecturer Pekka Lehtonen, Principal lecturer
<p>In this thesis project pilot equipment for producing biodiesel out of vegetable oil through transesterification was constructed and tested. The equipment will form the basis for a fully automated system that enables computer controlled biodiesel production.</p> <p>The equipment consists of three containers. The first one is for transesterification between rapeseed oil, methanol and sodium hydroxide. In the reaction container, the chemicals were heated to 60 °C while mixing. The reaction products are biodiesel and glycerol.</p> <p>The second container is a washing container. A nozzle creates water fog that spreads evenly on the surface of the biodiesel and while sinking, absorbs impurities. The second washing process uses bubble washing. A pump blows air into a glass tube with porous ceramic end piece. The tube is located at the bottom of the container. The bubbles rise into surface of the solution carrying water that absorbs water soluble impurities from the biodiesel phase.</p> <p>The purpose of the trial runs was to optimize the reaction conditions and the washing process to get as high-quality biodiesel as possible. Another purpose was to get information for developing more automated equipment.</p> <p>Samples of the produced biodiesel were analysed using a gas chromatograph-mass spectrometer and a bomb calorimeter. Based on the analyses, it was confirmed that high quality biodiesel was possible to produce with the constructed equipment.</p>	
Keywords	biodiesel, vegetable oil, transesterification, pilot equipment, optimization

Sisällys

Tiivistelmä	
Abstract	
1. Johdanto.....	6
2. Biodiesel.....	7
3. Biodieselin valmistuslaitteisto.....	9
3.1 Yleistä.....	9
3.2 Laitteiston kuvaus.....	9
3.3 Reaktiosäiliö.....	10
3.3.1 Sekoitin.....	11
3.3.2 Lämmituselementti.....	12
3.3.3 Lämpötila-anturit.....	12
3.3.4 Venttiilit ja liitokset.....	12
3.3.5 Pumppu.....	13
3.4 Biodieselin pesusäiliö.....	13
3.4.1 Pesuvesisäiliö.....	13
3.4.2 Pesusuutin.....	14
3.4.3 Kuplituslaitteisto.....	14
4 Vaihtoesteröinti.....	15
4.1 Vaihtoesteröinnin teoria.....	15
4.2 Esteröinti ja käytetty paistorasva.....	15
4.3 Vaihtoesteröinti ja puhdas kasvisöljy.....	16
5 Rektion lähtöaineet.....	17
5.1 Katalyytti.....	17
5.2 Alkoholi.....	17
5.3 Rasvat ja rypsiöljy.....	17
6 Reaktiotuotteet.....	19
6.1 Saippua.....	19
6.2 Glyseroli.....	19
6.3 Biodiesel.....	19
Kokeellinen osuus.....	21
7 Työn tarkoitus.....	21
8 Reaktiot.....	22
8.1 Metoksidin valmistus.....	22
8.2 Vaihtoesteröintireaktio.....	22
8.2.1 Erottuminen.....	22
8.3 Pesu vesisumun avulla.....	24
8.3.1 Pesu kuplituksen avulla.....	24
8.3.2 Pesuvesi.....	25

9 Koeajot.....	27
9.1 Ensimmäinen koeajo.....	27
9.2 Toinen koeajo.....	27
9.3 Kolmas koeajo.....	28
9.4 Neljäs koeajo.....	28
9.5 Viides koeajo.....	29
9.6 Kuudes koeajo.....	29
10 Analyysimenetelmät.....	31
10.1 Titrimetria.....	31
10.2 Kaasukromatografia.....	31
10.3 Massaspektrometria.....	31
10.4 Alipainetislaus.....	31
10.5 Pommikalori.....	32
11 Biodieselnäytteiden analysointi.....	33
11.1 Happoluvun määrittäminen rypsiöljystä.....	33
11.2 Pommikalorimetrinen määrittäminen.....	34
11.3 Kaasukromatografia-massaspektrometriatutkimus.....	34
11.4 Alipainetislaus.....	35
12 Laitteiston automatisointi.....	38
12.1 Laitteiston ohjaus valvomosta.....	38
13 Laitteiston jatkokehitys.....	38
13.1 Biodieselin kuivaus.....	38
13.2 Varastointi.....	38
14 Tulosten tarkastelu.....	39
15 Yhteenveto.....	40
Lähteet.....	41
Liite.....	44

1 JOHDANTO

Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön kemiantekniikan ja automaatio-tekniikan koulutusohjelmien yhteistyöprojektina rakennettiin biodieselin valmistuslaitteisto osittain Tekesin rahoittamana. Biodieselin valmistuslaitteistoja on saatavilla teollisilta valmistajilta, mutta kouluun haluttiin saada oma valmistuslaitteisto tutkimuskäyttöön. Laitteisto suunniteltiin toimimaan automatisoituna ja sitä on tarkoitus jatkokehittää.

Lopputyön tarkoituksena oli optimoida biodieselin valmistusprosessia vaihtoesteröinti-reaktiosta biodieselin pesuun asti. Tiedossa oli, kuinka reaktio tapahtuu teoriassa, mutta laitteiston soveltuvuudesta biodieselin valmistukseen ei ollut varmuutta, ennen kuin koeajoja päästiin suorittamaan.

Koeajoja suoritettiin puhtaalla kasviöljyllä, mutta laitteistolla voidaan valmistaa biodieseliä myös käytetystä paistorasvastakin. Käytetty paistorasva täytyy kuitenkin esikäsitellä, ennen kuin sitä voidaan käyttää hyvänlaatuisen biodieselin valmistamiseen.

2 BIODIESEL

Biodieseliä valmistetaan uusiutuvista raaka-aineista, ja sillä voidaan korvata ainakin osittain fossiilisesta maaöljystä valmistettavaa dieselpolttoainetta. Euroopan unionin päätöksen mukaan biopolttoaineiden valmistusta on lisättävä, ja niiden valmistukseen on keskitettävä enemmän voimavaroja. Suomessa biodieselin teollinen valmistus on toistaiseksi vähäistä, mutta kiinnostus sen mahdollisuuksiin kasvaa jatkuvasti. Pääsyynä tähän on maailman fossiilisten maaöljyvarojen ehtyminen. Parhaimmillaan biodiesel vastaa laadultaan fossiilisesta maaöljystä valmistettua dieselpolttoainetta.

Käytettäessä biopolttoainetta voidaan vähentää kasvihuonekaasupäästöjen määrää. Biodieselin raaka-aineena voidaan käyttää esimerkiksi rypsiä, rapsia, öljypalmun hedelmiä sekä soijaa. Toisaalta valmistukseen voidaan käyttää myös kierrätysöljyä, kuten ravintoloiden käyttämää paistorasvaa. (2;8)

Biodieselin laatuvaatimukset on esitetty standardissa EN 14214. Standardin on määrittänyt Eurooppalainen standardointikomitea CEN (European Committee for Standardization). Suomessa standardi otettiin käyttöön 2004 sellaisenaan tunnuksella SFS-EN 14214. Siinä määritellään biodieseliltä vaadittavat ominaisuudet raja-arvoineen sekä ohjeet ja vaatimukset biodieselin analysoinnille. Standardissa määritellään muun muassa tiheys, viskositeetti, leimahduspiste, rikki-pitoisuus, tislusjäännös sekä tuhka- ja vesipitoisuus. Lisäksi standardi määrittelee rasvahappojen metyyliestereiden vähimmäispitoisuuden, setaaniluvun, happoluvun ja eri reaktiokemikaalien jäännöspitoisuudet. (Ks. taulukko 1) (1;5;39)

Taulukko 1. EN 14214-standardin laatuvaatimukset biodieselille. (38)

Property, Ominaisuus	Yksikkö	Raja-arvot	Testausmenetelmä
Ester content, esteripitoisuus	%(m/m)	≥ 96,5	EN 14103
Density at 15 °C, tiheys	kg/m ³	860-900	EN ISO 3675, 12185
Viscosity at 40 °C, viskositeetti	mm ² /s	3,50- 5,00	EN ISO 3104
Flash point, leimahduspiste	°C	> 101	ISO/DIS 3679
Sulfur content, rikkipitoisuus	mg/kg	≤ 10	EN ISO 20846
Distillation remnant (Carbon), tislaujäännös	%(m/m)	≤ 0,3	EN ISO 10370
Cetane number, setaaniluku	-	≥ 51,0	EN ISO 5165
Sulfated ash content, tuhkapitoisuus	%(m/m)	≤ 0,02	ISO 3987
Water content, vesipitoisuus	mg/kg	≤ 500	EN ISO 12937
Acid value, happoluku	mgKOH/g	≤ 0,50	EN 14104
Iodine value, jodiluku	g/100 g	≤ 120	EN 14111
Linolenic acid methyl ester, linoleenihapon metyyliesteri	%(m/m)	≤ 12	EN 14103
Polyunsaturated(≥4 double bonds) methyl ester, monityydyttymättömät kaksoisidokset (≥ 4 kaksoissidosta)	%(m/m)	≤ 1	EN 14103
Methanol content, metanolipitoisuus	%(m/m)	≤ 0,20	EN 14110
Monoglyceride content, monoglyseridipitoisuus	%(m/m)	≤ 0,80	EN 14105
Diglyceride content, diglyseridipitoisuus	%(m/m)	≤ 0,20	EN 14105
Triglyceride content, triglyseridipitoisuus	%(m/m)	≤ 0,20	EN 14105
Free glycerine, vapaa glyseroli	%(m/m)	≤ 0,02	EN 14105
Total glycerine, kokonaisglyseroli	%(m/m)	≤ 0,25	EN 14105
Alkali metals (Na+K)	mg/kg	≤ 5,0	EN 14108, 14109
Phosphorus content, fosforipitoisuus	mg/kg	≤ 10,0	EN14107

3 BIODIESELIN VALMISTUSLAITTEISTO

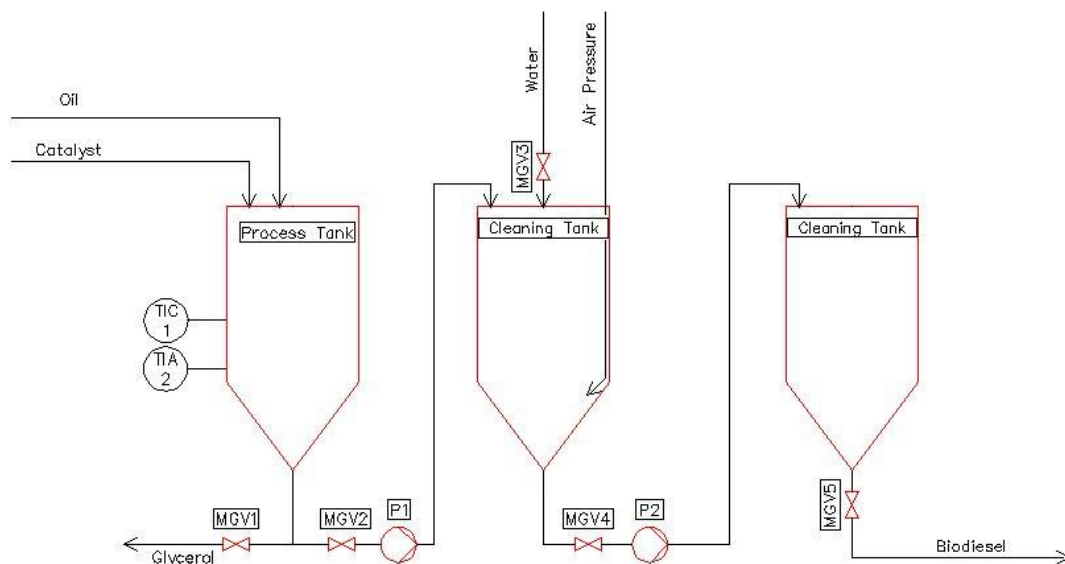
3.1 Yleistä

Biodieselin valmistusta varten kouluun suunniteltiin ja rakennettiin prototyyppilaitteisto eli pilot-laitteisto biodieselin valmistuslaitteistosta. Tarkoituksena oli rakentaa laitteisto, jonka avulla voidaan valmistaa panostyyppisesti pieniä määriä biodieseliä. Laitteiston tarkoituksena on toimia koelaitteistona myöhemmin rakennettavalle, automatisoidummalle laitteistolle. (22;23)

3.2 Laitteiston kuvaus

Laitteisto koostuu kolmesta säiliöstä:

1. reaktiosäiliöstä
2. pesusäiliöstä
3. kuivaus- ja varastosäiliöstä



Kuva 1. Prosessilaitteiston PI-kaavio. (19)



Kuva 2. Prosessilaitteiston säiliöt.

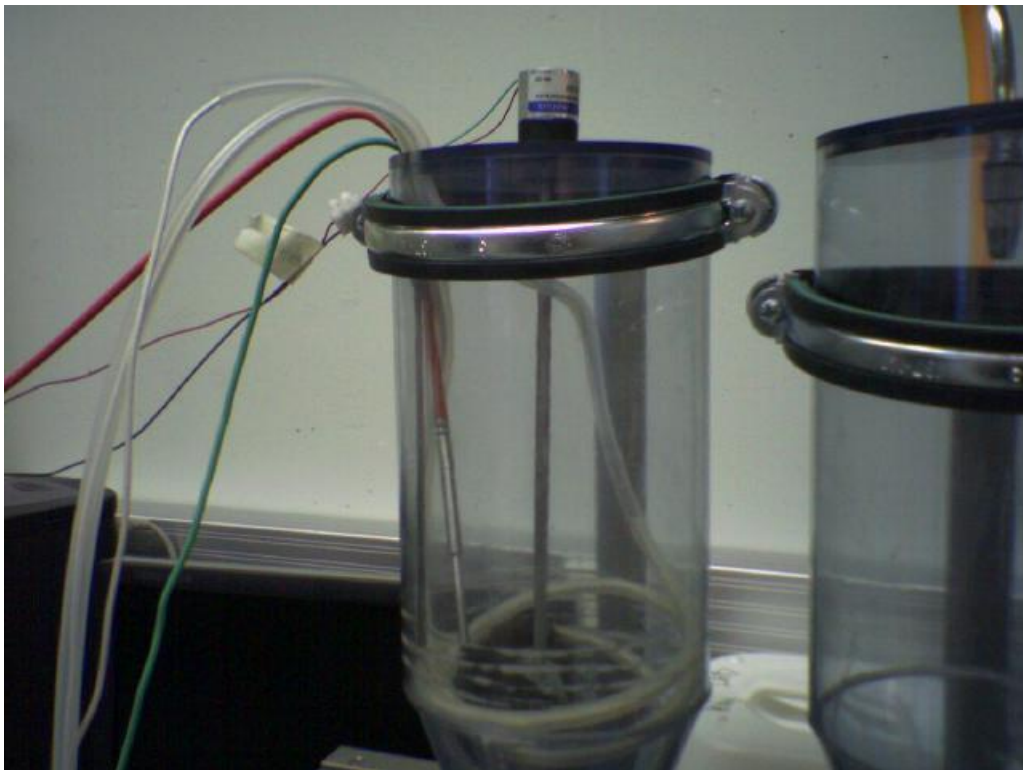
3.3 Reaktiosäiliö

Reaktiosäiliössä tapahtuu prosessin tärkein vaihe, vaihtoesteröinti-reaktio. Reaktiosäiliössä kasviöljyä sekä metanolin ja natriumhydroksidin seosta lämmitetään ja sekoitetaan reaktion ajan. Reaktiosäiliö voi samalla toimia reaktiotuotteiden erotussäiliönä reaktion päätyttyä, mutta tämä voi olla erillinenkin, jolloin reaktiosäiliö vapautuu heti uuden biodieselerin valmistukseen. (18;22)

Panostoimisessa prosessissa säiliön on hyvä olla läpinäkyvä, jolloin reaktion kulkua voidaan seurata. Reaktion tapahduttua ja sopivan laskeutumisaajan jälkeen faasien rajapinta voidaan havaita säiliöstä. Reaktiosäiliössä on avattava kansi kasviöljyn ja reaktio-kemikaalien annostelua varten. (18;2)

Reaktiosäiliön laitteisto koostuu seuraavista osista:

1. sekoitin
2. lämmityselementti
3. lämpötila-anturit
4. venttiilit MGV1 ja MGV2
5. pumppu P1.



Kuva 3. PVC-muovista rakennettu reaktiosäiliö.

3.3.1 Sekoitin

Reaktiosäiliön sekoitin on valmistettu haponkestävästä ruostumattomasta teräksestä, jotta reaktiossa läsnä olevat kemikaalit eivät vahingoita sitä. Sekoituksen tehostamiseksi sekoittimen akseliin on asennettu kaksi erikokoista sekoitinsiipeä kahteen eri tasoon. Suurempi sekoitinsiipi on asennettu sekoittimen yläosaan ja pienempi alaosaan johtuen säiliön kartiomaisesta muodosta. Sekoittimen moottori on sijoitettu kanteen, säiliön kannen yläpuolelle. (22;20;23)

3.3.2 Lämmityselementti

Lämmityselementtinä toimii lämmityskaapeli, jonka tehoa voidaan säätää Siemensin logiikkaan liitetyllä Red Lionin T16-lämpötilasäätimellä. Se ohjaa lämmityskaapeliin ajettavaa sähkövirtaa lämpötila-anturin perusteella, jolloin lämpötila saadaan säädettyä halutulle välille. Säätimen proportionaalivahvistusta sekä integrointi- ja derivointiaikaa voidaan muokata riippuen lämmitettävästä nesteestä ja sen tilavuudesta. Lämmityskaapeliin syötettävälle virralle voidaan asettaa enimmäisarvo, jotta estetään lämmityskaapelin ylikuumentuminen ja mahdollinen prosessilaitteiston rikkoutuminen.

Lämmityskaapeli on eristetty silikoniputkella, ja se on upotettu säiliön pohjalle kieppimäisesti. Tällöin lämmityskaapeli saadaan asennettua säiliöön siten, ettei se osu sekoittajan lapoihin. Lämmityskaapeliksi valittiin HORST GmbH:n lämmitysvastuskaapeli, jonka lämmitysteho on 100 W ja enimmäislämpötila 450 °C. (12;19)

3.3.3 Lämpötila-anturit

Reaktiosäiliöön on asennettu kaksi lämpötila-anturia, jotka mittaavat fluidin lämpötilaa. Toinen anturi on termopari, joka on liitetty logiikan lämpötilasäätimeen. Toinen anturi on resistiivinen, Pt100-tyyppinen, ja se antaa lämpötilalukeman valvomoon. Tämän avulla saadaan kerättyä mittausdataa Wonderwaren ActiveFactory-ohjelman Trend-osioon.

3.3.4 Venttiilit ja liitokset

Reaktiosäiliön pohjasta lähtee poistoputki, joka on haaroitettu t-kappaleella. Kumpikin haara on varustettu magneettiventtiilillä. Toinen haara on glyserolin ja epäpuhtauksien poistoa varten, toisen kautta saadaan siirrettyä biodiesel pesusäiliöön. Venttiileitä ohjataan valvomosta. Magneettiventtiilien ja letkujen liitoksiin asennettiin halkaisijaltaan 12 mm olevat ruostumattomat ja haponkestävät liittimet.

3.3.5 Pumppu

Biodieselin siirto reaktiosäiliöstä pesusäiliöön vaatii pumpun. Tähän tarkoitukseen valittiin Heidolph pumpdrive 5206, joka on peristalttinen pumppu. Sen etupaneelista voidaan manuaalisesti säätää siirtonopeus, jolla biodieseliä siirretään pesusäiliöön. (9;10)

3.4 Biodieselin pesusäiliö

Biodieselin ja glyserolin erottumisen jälkeen reaktiotuote pumpataan laitteiston pesuysikköön. Biodieselin pesu tapahtuu kahdessa vaiheessa, jotka ovat vesisumu- ja kuplituspesu. (18, s.277-279, 468-478, 342)

Pesusäiliö on samankokoinen ja samaa materiaalia kuin reaktiosäiliö. Säiliöt on asennettu rinnakkain samaan telineeseen. Pesusäiliö on läpinäkyvä, jolloin pestyn biodieselin ja pesuveden rajapinta voidaan havaita selkeästi. Ilmastusletku ja biodieselin syöttöletku johdetaan säiliöön kannessa olevien reikien kautta.

Pesusäiliön laitteisto koostuu seuraavista osista:

1. pesuvesisäiliö (IKH XK6025)
2. pesusuutin
3. ilmapumppu ja huokoisella keraamisella materiaalilla varustettu lasiputki
4. venttiili MGV3

3.4.1 Pesuvesisäiliö

Pesuprosessissa vesi syötetään paineruiskusta, jonka kokonaistilavuus on 11 dm³ ja käyttötilavuus 10 dm³. Paineruiskun käyttöpainetta voidaan säätää manuaalisesti 1,5 ja 4,0 baarin välillä. (23)

Paineruiskuun annostellaan huoneenlämpöistä puhdistettua vettä. Pesuvesi voidaan myös lämmittää ennen pesua 50-60 °C:seen, jolloin pesunopeus ja -tehokkuus paranevat. (18;28)

Paineruiskun ulostulolinjassa olevaa MGV3-venttiiliä ohjataan valvomon kautta. Venttiilin aukioaikaa voidaan säätää, jolloin pesunopeuden kesto ja pesuveden määrää voidaan kontrolloida.

3.4.2 Pesusuutin

Suuttimia voi olla eri määrä riippuen pesusäiliön koosta. Tässä laitteistossa on käytössä yksi suutin, joka on liimattu kiinni kannen keskelle. Suuttimeen johdetaan pesuvesi painesäiliöstä paineen ja MGV3-venttiilin kautta. Suuttimen tuottaman ilman ja veden seosta voidaan säätää manuaalisella säätörenkaalla, jolloin vesisumu saadaan leviämään tasaisesti biodieselfaasin pinnalle.

3.4.3 Kuplituslaitteisto

Ilmapumppuna toimii esimerkiksi akvaarioissa käytettävä ilmapumppu. Se on liitetty pesusäiliön kannen läpi kulkevalla letkulla lasiputkeen, jonka pää on keraamista huokoista materiaalia. Ilmapumpun puhallusnopeus on 1100 cm³/min. Lasiputki on sijoitettu pesusäiliön pohjalle, josta ilma kulkee biodieselfaasin läpi.

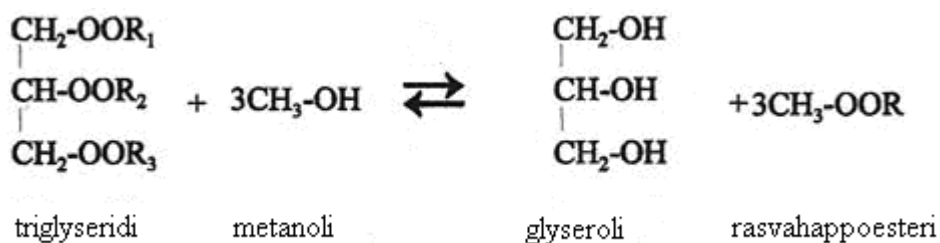
Tekniset tiedot: sintteri MF48/03/500; Bs 1752 24/29 Quickfit. (21)

4 VAIHTOESTERÖINTI

4.1 Vaihtoesteröinnin teoria

Öjyt ja rasvat ovat glyserolin ja rasvahappojen muodostamia estereitä eli triglyseridejä. Triglyseridejä sisältävät eläinrasvat tai kasviöljyt reagoivat alkoholin kanssa katalyytin vaikuttaessa reaktioon. Prosessi tunnetaan nimellä vaihtoesteröinti, jossa rasva ja öljy hajotetaan aluksi glyseroliksi ja vapaiksi rasvahapoiksi. Tämän jälkeen vapaat rasvahapot muutetaan esimerkiksi metanolin kanssa rasvahappojen metyyliestereiksi (FAME, Fatty Acid Methyl Ester). (33; 2;18, s.458; 3; 6; 25; 26; 28; 36)

Reaktioyhtälö



4.2 Esteröinti ja käytetty paistorasva

Biodieselin valmistuksen lähtöaineena voidaan käyttää puhdasta kasviöljyä tai käytettyä paistorasvaa. Käytetty paistorasva on lähes ilmaista, mutta yleensä sitä joudutaan esikäsittämään muun muassa suodattamalla. Suodatuksen jälkeen öljy voidaan lämmittää noin 100 °C:seen, jolloin öljystä saadaan poistettua ylimääräistä vettä.

Käytetyn paistorasvan muuttaminen biodieseliksi tapahtuu yleensä kaksivaiheisen esteröinnin avulla. Vapaat rasvahapot (FFA, Free Fatty Acid) esteröidään aluksi happokatalyytin avulla. Tällä menetelmällä saadaan vapaiden rasvahappojen osuus pienenemään, ja samalla biodieselin saanto ja laatu paranevat. Käytetyssä paistorasvassa vapaiden rasvahappojen määrä voi olla jopa 15 %. Esteröinti voidaan joutua suorittamaan useamman kerran, jotta vapaiden rasvahappojen määrä saadaan laskemaan riittävän alhaiselle tasolle. (2; 3; 4; 7; 18, s. 398-399, 312, 456; 28)

4.3 Vaihtoesteröinti ja puhdas kasviöljy

Öljyt ja rasvat ovat triglyseridejä, eli ne muodostuvat yhdestä glyserolimolekyylisestä ja kolmesta rasvahappomolekyylisestä. Vaihtoesteröinnillä kasviöljyn triglyseridit voidaan muuttaa metyyliestereiksi emäskatalyytin avulla. Reaktiota voidaan pitää kolmivaiheisena: ensin triglyseridit hajoavat diglyserideiksi, sitten diglyseridit hajoavat monoglyserideiksi ja lopuksi monoglyseridit hajoavat glyseroliksi ja rasvahapoiksi. Muodostuneet rasvahapot reagoivat alkoholin, tässä tapauksessa metanolin, kanssa, jolloin syntyy rasvahappojen metyyliestereitä eli biodieseliä. Yhdestä moolista triglyseridiä saadaan kolme moolia rypsiöljyn alkyyleistereitä ja yksi mooli glyserolia. (2; 3; 7; 11; 18; 26; 28; 33)

5 REAKTION LÄHTÖAINEET

5.1 Katalyytti

Katalyyttinä voidaan käyttää happo- tai emäskatalyyttiä sekä entsyymejä. Entsyymien käyttöä rajoittavat kuitenkin korkeat käyttökustannukset ja entsyymaattisen reaktion reaktio-olosuhteisiin liittyvät tekijät. Vaihtoesteröinti-reaktiossa katalyyttinä voidaan käyttää kalium- tai natriumhydroksidia, jotka ovat vahvoja emäksiä. Katalyytti liuotetaan reaktiossa käytettävään alkoholiin ennen sen lisäämistä reaktiosäiliöön.

Yleisesti emäskatalyyttinä käytettävä natriuminhydroksidin ja metanolin seos on edullinen ja helppo valmistaa. Natriummetoksidia voidaan myös ostaa suoraan teolliselta valmistajalta. Natriumhydroksidi (NaOH) koostuu natrium- ja hydroksidi-ioneista. Se on hajuton ja kiinteä aine, jonka moolimassa on 40,0 g/mol. (2; 28; 30; 31)

5.2 Alkoholi

Vaihtoesteröinti-reaktiossa alkoholina voidaan käyttää esimerkiksi metanolia tai etanolia. Metanoli on yleisesti tähän tarkoitukseen käytetty alkoholi edullisuutensa ja hyvien reaktio-ominaisuuksiensa ansiosta. Se on myrkyllinen ja väritön neste, jonka kiehumispiste on 64,7 °C. (2; 4; 7; 11; 18)

5.3 Rasvat ja rypsiöljy

Rasvahapot sisältävät parillisen määrän hiiliatomeja sekä karboksyyli-ryhmän (-COOH) ja ne ovat suoraketjuisia. Hiiliatomeja voi olla ketjussa 12-22, mutta kuitenkin aina parillinen määrä. Rasvahappojen hiiliketjussa voi olla useampia kaksois- tai kolmoissidoksia, jolloin rasvahappoja kutsutaan monitydyttymättömiksi. Tyydyttyneissä rasvahapoissa ei ole lainkaan kaksoissidoksia. Rasvahappojen ja glyserolin muodostamat esterit eli glyseridit jaetaan mono-, di- ja triglyserideihin. (2; 11; 18; 26; 29; 30; 33; 36)

Rypsiöljyä saadaan rypsin siemenistä puristamalla. Se sisältää runsaasti pehmeitä, monitydyttymättömiä rasvoja ja jonkin verran kovaa, tyydyttynyttä rasvaa. Rypsiöljy, kuten monet muut tyydyttymättömät kasvirasvat, on yleensä huoneenlämmössä nestemäistä. Eläinperäiset tyydyttyneet rasvat ovat yleensä huoneenlämmössä kiinteitä. (1; 15; 16; 17; 29; 33)

6 REAKTIOTUOTTEET

6.1 Saippua

Vaihtoesteröinnin jälkeen seoksessa on estereitä, glyserolia, alkoholia, vettä, katalyyttiä sekä tri-, di- ja monoglyseridejä. Reaktiossa läsnä oleva katalyytti ja vapaat rasvahapot poistuvat yleensä saippuana tuotteesta. Sen muodostuminen viittaa epäonnistuneeseen reaktioon, jolloin vapaiden rasvahappojen määrä on ollut liian suuri. Saippua voi häiritä reaktiossa syntyneen glyserolin ja biodieselin erottumista. Saippuan muodostuminen pienentää myös estereiden saantoa. (2; 15; 17; 18)

6.2 Glyseroli

Vaihtoesteröinnissä syntynyt glyseroli on tummaa, sitkeää nestettä, joka sisältää reaktiotuotteita muun muassa metanolia, natriumhydroksidia eli katalyyttiä ja orgaanisia yhdisteitä. Orgaaniset yhdisteet ovat pääosin metyyliestereitä ja vapaita rasvahappoja. (15, s. 70-71; 18, s.373)

6.3 Biodiesel

Biodiesel on myrkytön, biohajoava ja uusiutuva polttoaine. Biodieselillä on suurempi setaaniluku kuin tavallisella dieselillä. Vaihtoesteröintimenetelmällä biodieselin viskositeetti saadaan lähelle fossiilisesta maaöljystä valmistetun dieselin viskositeettia. Biodiesel ei ole varsinaisesti tulenarka yhdiste, mutta huonolaatuisessa biodieselissä voi olla metanolijäämiä. Suodattamaton ja pesemätön biodiesel sisältää yleensä glyserolia ja muita epäpuhtauksia, jolloin biodiesel palaa epäpuhtaasti eivätkä sille määritetyt raja-arvot täyty. Glyseroli nostaa biodieselin viskositeettia, ja katalyyttinä toiminut NaOH edesauttaa korroosiota esimerkiksi auton moottorin metalliosissa. (2; 18)



Kuva 4. Vaihtoesteröintireaktiossa syntynyt glyseroli ja pesemätön biodieselnäyte.

KOKEELLINEN OSUUS

7 TYÖN TARKOITUS

Lopputyön tarkoituksena oli rakentaa ja koekäyttää laitteisto, jossa voidaan valmistaa kasviöljystä biodieseliä vaihtoesteröimällä panostoimisesti. Myöhemmässä vaiheessa laitteistoa on tarkoitus kehittää siten, että biodieselin valmistus tapahtuu täysin tietokoneohjatusti valvomo-ohjelman ohjatessa koko prosessia. Tarkoituksena oli myös optimoida tarvittavat reaktio- ja pesuolosuhteet, jotta saadaan reaktiotuotteena mahdollisimman puhdasta ja hyvälaatuista biodieseliä.

8 REAKTIOT

8.1 Metoksidin valmistus

Vaihtoestereröintiä varten valmistettiin natriumhydroksidin ja metanolin seos. Kiinteää natriumhydroksidia punnittiin dekanterilasiin 3,10 g, ja se liuotettiin 180 ml:aan metanolia. Sekoitus tapahtui vetokaapissa magneettisekoittajan avulla. Liukenemiseen kului noin 1-2 tuntia. (23)

Tiedot: Natriumhydroksidi AKZO NOBEL, Natriumhydroxid pellets, UN 1823, kiinteä, CAS nr. 1310-73-2. Metanoli oli teknistä metanolia.

8.2 Vaihtoesteröintiä

Reaktiosäiliöön annosteltiin X-tra-merkkistä rypsiöljyä 900 ml. Puhtaaseen kasviöljyyn päädyttiin, koska prosessi on yksinkertaisempi verrattuna käytetyn paistorasvan vaihtoesteröintiin. (19; 23)

Öljyä esilämmitettiin noin 60 °C:seen, ennen kuin metanolin ja emäskatalyytin liuos lisättiin säiliöön. Öljyn lämpötilaa seurattiin valvomosta. Lämpötilasäätimen asetusarvo valittiin siten, että lämpötila pysyi 60-62 °C:ssa.

Reaktiosäiliö oli asennettu vetokaappiin, jotta reaktiossa mahdollisesti syntyneet metanolihöyryt eivät päässeet laboratoriotilaan. Lämpötilaa valvottiin tarkasti, jolloin varmistettiin lämmityksen toimivuus ja seoksen lämpötilan pysyminen metanolin kiehumispisteen alapuolella. Optimaalista reaktioaikaa ei ollut tiedossa, joten reaktioaikana käytettiin 1-4 h. Tarpeeksi pitkällä reaktioajalla varmistettiin reaktion eteneminen loppuun asti.

8.2.1 Erottuminen

Reaktion tapahduttua lämmitys ja sekoitus lopetettiin, jotta biodieselin ja glyserolin erottuminen omiksi faaseikseen olisi mahdollista. Erottuminen onnistuu myös reaktiosäiliössä, mutta reagoanut seos johdatettiin erotussuppiloihin, jotta biodieselin ja glyserolin rajapinta oli selkeämmin havaittavissa. Seoksen annettiin seistä vuorokauden ajan, jolloin erottumiselle oli tarpeeksi aikaa.

Erottumisen jälkeen kellertävä kirkas ja kevyempi biodiesel oli säiliön yläpuolella, ja tummanruskea, raskaampi glyseroli oli laskeutunut pohjalle. Faasien väliin voi myös muodostua kolmas kerros, joka on emulsiokerros. Muodostunut emulsiokerros viittaa epätäydelliseen reaktioon, jolloin esimerkiksi käytettyjen reaktiokemikaalien annostelu on ollut väärä tai sekoitus ei ole toiminut tarpeeksi tehokkaasti reaktion aikana. (18)



Kuva 5. Vuorokauden erottumisen jälkeen biodieselin ja glyserolin rajapinta on selvästi havaittavissa.

Suuremmissa tuotantolaitoksissa glyserolifaasi siirretään erikseen omaan käsittely-yksikköön, jossa glyserolista poistetaan metanoli tislaamalla. Näin metanoli saadaan uusiokäyttöön seuraavaan biodieselin valmistuserään. Biodieselfaasiin jäänyt metanoli saadaan erotettua kuumentamalla biodiesel metanolin kiehumispisteeseen. Tällöin metanoli höyrystyy, ja höyry voidaan johtaa erilliseen tislauskolonniin, jossa metanolihöyryt muutetaan takaisin nesteeksi. (18, s. 466-467)

8.3 Pesu vesisumun avulla

Erottumisen jälkeen biodiesel sisältää vielä glyserolin jäämiä, katalyyttia ja saippuaa eli rasvahappojen natriumsuoloja. Biodieselin pesuun käytettiin laboratoriossa käänteis-osmoosilaitteistolla puhdistettua vettä. Koska veden tiheys on suurempi kuin biodieselillä, vesi painuu säiliön pohjalle absorboiden veteen liukenevia epäpuhtauksia mukanaan. Pesuvettä käytettiin suhteessa 1:3 biodieselin tilavuuteen. Vesisumulla tapahtuva pesu kesti noin 15 minuuttia. Pesu suoritettiin kolme kertaa vaihtaen pesuvesi jokaisella kerralla. Likainen pesuvesi ja muodostunut saippua poistettiin pesusäiliön pohjalla olevasta venttiilistä faasien erottumisen jälkeen. (18, s. 470, 277-279, 468-478, 342; 28)

8.3.1 Pesu kuplituksen avulla

Kuplituspesussa ilmakuplat nostivat mukanaan pesuvettä, joka absorboi epäpuhtauksia biodieselfaasista. Pinnalta pesuvesi painui takaisin pesusäiliön pohjalle. Tietyn pesuajan jälkeen pesuedestä tuli kylläistä epäpuhtauksien suhteen, jolloin faasien erottumisen jälkeen pesuvesi poistettiin pesusäiliöstä pohjaventtiilin kautta. (18, s. 470, 277-279, 468-478, 342; 28)



Kuva 6. Kuplituspesun jälkeinen biodieselin ja pesueden rajapinta.

8.3.2 Pesuvesi

Ensimmäinen pesuvesi sisälsi jonkin verran katalyyttiä ja muita vesiliukoisia epäpuhtauksia, jolloin pesuvesi oli harmaan väristä. Toinen pesuvesi oli jo merkittävästi puhtaampaa, mutta pesun onnistumisesta riippuen tässäkin saattoi vielä esiintyä saippuaa. Kolmas pesuvesi oli jo niin puhdasta, että sitä voitiin käyttää uudelleen seuraavan biodieselerän ensimmäiseen pesuun. (18)



Kuva 7. Pesuvesisäiliöstä poistettua pesuvettä pesun jälkeen.



Kuva 8. Biodieselin pesuveteen muodostunutta saippuaa ja emulsiota.

9 KOEAJOT

9.1 Ensimmäinen koeajo

Laitteistoa oli aikaisemmin testattu pelkästään vedellä, jolloin saatiin aikaiseksi ensimmäiset kokeelliset säädöt lämmitykselle, sekoitukselle ja pesusuuttimen toiminnalle. Muutamalla ensimmäisellä varsinaisella koeajolla yritettiin saada laitteisto toimimaan lähellä optimaalista toimintapistettä. Ensimmäisessä koeajossa metanolikatalyyttiliuos sekoitettiin öljyyn reaktiosäiliössä. Lämmitys ja sekoitus kytkettiin päälle samanaikaisesti, jolloin 62 °C:n tavoitelämpötilaan päästiin 45 minuutissa.

Lämpötila-anturit antoivat kuitenkin eri lukemia: valvomo antoi lämpötilaksi 62,4 °C ja logiikka 53 °C. Tämä johtui logiikkaan menevän lämpötila-anturin osumisesta reaktiosäiliön reunaan. Toinen ongelma tuli lämmityksen kestosta. Saavutettuaan oikean reaktiolämpötilan lämmitys ei enää jatkunut, ja fluidi alkoi jäähtyä. Näin ollen ensimmäisessä reaktiossa öljyä ja metanolikatalyyttiliuosta ei saatu reagoimaan kuin osittain.

Kolmas ongelma tuli sekoituksen tehottomuudesta, sillä sekoitus toimi fluidin yläpinnalla tehokkaasti, mutta säiliön alaosassa sekoitus oli tehotonta. Kesken reaktion säiliön pohjalle muodostui parin sentin kerros glyserolia, eikä vuorokauden erottumisajan jälkeen pohjatuotetta ollut muodostunut lisää. Säiliön yläosassa oleva kellertävä kerros oli öljymäinen, joka luultavasti oli suurimmaksi osaksi rypsiöljyä.

9.2 Toinen koeajo

Toisessa koeajossa keskityttiin lämmitykseen ja lämpötilojen seurantaan valvomon ja logiikan avulla. Ensimmäiseksi öljy esilämmitettiin noin 60 °C:seen ennen metanolikatalyyttiliuoksen lisäämistä öljyyn. Reaktion alkuvaiheessa lämpötila-antureiden antama lämpötilalukemien ero saatiin tasattua muuttamalla antureiden paikkaa säiliössä. Kuitenkin ongelmana oli antureiden liikkuminen säiliön kantta avattaessa. Anturit jouduttiin asettamaan uudelleen säiliöön. Alkuperäistä ongelmaa eli lämmityksen keskeytymistä ei saatu poistettua tälläkään koeajolla. Sekoitusta kuitenkin jatkettiin kaksi tuntia, mutta koeajon tulos oli hyvin samankaltainen kuin ensimmäisellä kerralla.

9.3 Kolmas koeajo

Lämmitystä ohjaavaa ohjelmistoa muokattiin, jolloin lämmitys saatiin toimimaan 55 ja 63 °C:n välillä. Esilämmitettyyn öljyyn lisättiin metanolikatalyyttiliuos, ja sekoituksen annettiin olla päällä 240 minuuttia. Ensimmäisen tunnin aikana seos oli kellertävää ja sameaa, mutta pohjalle alkoi kertyä tummaa pohjatuotetta sekoituksen ollessa vielä päällä. Säiliön yläpuolella oleva faasi pysyi koko ajan sameana, jota aikaisemmillä kerroilla ei ollut tapahtunut.

Sekoituksen loputtua seos valutettiin erotussuppiloihin, ja sen annettiin selkeytyä. Glyserolia oli muodostunut pohjalle hyvin vähän ja ylempää kirkasta biodieseliä huomattavasti enemmän. Glyserolin poiston jälkeen erotussuppiloon lisättiin vähän puhdistettua vettä, ja sitä ravisteltiin. Biodieselistä tuli tällöin sakeaa kellertävää nestettä, ja erotussuppilon pohjalle muodostui kirkas vesikerros.

Reaktio ei ollut vielääkään onnistunut, jolloin reaktiosäiliössä olevaa sekoitinta alettiin muokata tehokkaammaksi. Alun perin sekoitin oli yksisiipinen, ja sekoitus tapahtui tällöin kunnolla vain faasin yläosassa. Sekoittimeen valmistettiin uusi, suurempi siipi vanhan paikalle, ja vanha siipi sijoitettiin sekoittimen alaosaan.

9.4 Neljäs koeajo

Neljäs koeajo suoritettiin uudella sekoittimella, ja lämmityksen toiminta-alue muutettiin 59-63 °C:seen. Sekoitusajaksi valittiin 180 minuuttia. Uuden sekoittimen avulla sekoitus muuttui huomattavasti tehokkaammaksi reaktiosäiliössä, eikä tummaa pohjatuotetta enää syntynyt reaktion edetessä. Erottumisen jälkeen glyserolia oli muodostunut 100 ml ja biodieseliä noin 830 ml, jolloin reaktion oletettiin onnistuneen hyvin.

Reaktiossa muodostunut biodieselfaasi johdettiin pesusäiliöön. Ensimmäinen pesu suoritettiin vesisumun avulla, huoneenlämpöisellä puhdistetulla vedellä. Venttiili MG3 oli vuorotellen auki 5 sekuntia ja kiinni 30 sekuntia. Tällöin pesuvettä kertyi noin 20 minuutissa 300 ml pesusäiliön pohjalle.

Pesuvesisäiliöön vaihdettiin puhdas vesi, ja ilmapumppu käynnistettiin. Pohjalla syntyneet kuplat saivat pinnalle aikaiseksi kuplitusilmiön. Kuplituspesua jatkettiin yhtäjaksoisesti 90 minuuttia. Sama pesuprosessi suoritettiin yhteensä kolme kertaa. Jokaisella pesuveden vaihtokerralla pesuvedestä tuli puhtaampaa, ja saippuaa muodostui vähemmän, jos ollenkaan. Pesun jälkeen puhdas biodiesel (800 ml) kaadettiin erotussuppiloon. Pesty biodiesel oli kirkkaan keltaista.

9.5 Viides koeajo

Viidenteen koeajoon päätettiin lisätä fluidin kierrätys mukaan. Pohjalta valutettiin dekanterilasiin puolen tunnin välein 100-250 ml fluidia, joka valutettiin takaisin reaktiosäiliöön ylhäältä. Reaktion kesto oli 180 minuuttia. Reaktion jälkeen reaktiosäiliön pohjalta mitattiin fluidin lämpötila lämpömittarilla. Lämpötilaksi saatiin 55-57 °C, jolloin lämmityksen voidaan olettaa toimineen tarpeeksi tehokkaasti myös säiliön pohjalla. Vuorokauden erottumisen jälkeen glyserolin saanto oli noin 110 ml ja biodieselin 900 ml.

Biodieselfaasia pestiin ensin vesisumun avulla kaksi kertaa ja kerran kuplituspesun avulla. Sama toimenpide suoritettiin vielä kaksi kertaa uudelleen, jolloin biodieselistä saatiin hyvin kirkkaan kellertävä lopputulos. Biodieselin saanto pesun jälkeen oli noin 700 ml.

9.6 Kuudes koeajo

Reaktio suoritettiin 120 minuutissa, jolloin pohjafluidia kierrätettiin säiliöön aluksi 15 minuutin välein ensimmäinen tunti ja toisen tunnin aikana puolen tunnin välein. Kierrätyksellä haluttiin parantaa reaktiokemikaalien sekoittumista toisiinsa. Reaktiosäiliön alaosa eristettiin vielä foliolla, jotta lämpöhäviötä ei tapahtuisi. Erotumisaika oli noin vuorokausi, jolloin glyserolifaasia muodostui 120 ml ja biodieseliä 900 ml.

Biodieselin pesu suoritettiin ensin kolme kertaa vesisumun avulla ja lopuksi kerran kuplituspesulla. Kuplituspesun kestoksi valittiin 45 minuuttia.

Ensimmäiseen pesuveteen muodostui runsas vaalea emulsiokerros, noin 250 ml. Toiseen pesuveteen muodostui huomattavasti vähemmän saippuaa ja emulsiota, noin 75 ml. Kolmanteen pesuveteen muodostui emulsiota enää pinnalle hajanaisia kerroksia, ja pesuvesi oli väriltään jo huomattavasti puhtaampaa.

Pesun jälkeen biodieseliä saatiin talteen noin 590 ml, koska osa biodieseliä pääsi valumaan pesuveden poiston mukana hukkaan.



Kuva 9. Pesun jälkeinen biodieselnäyte.

10 ANALYYSIMENETELMÄT

10.1 Titrimetria

Titrimetria on kvantitatiivinen analysointimenetelmä, jolla määritettävän liuoksen pitoisuus tai massa saadaan selville. Määritettävää liuosta titrataan tunnetun pitoisuuden omaavalla mittaliuoksella päätepiesteeseen asti, jossa käytetyn indikaattorin väri muuttuu. Jotta titraus onnistuu, reaktion pitää olla stoikiometrinen, ja päätepieste on voitava havaita. Erilaisia titrausreaktioita ovat happo-emäs-, saostus-, kompleksometrinen ja hapetus-pelkistystitraus. (27; 34; 35)

10.2 Kaasukromatografia

Kromatografiassa tutkitaan määritettävän seoksen komponenttien jakautumista stationääri-faasin ja liikkuvan faasin eli eluentin kesken. Liikkuva faasi voi olla kaasu tai neste, sen sijaan stationäärifaasi voi olla kiinteä aine tai neste. Kaasukromatografiassa määritettävä seos kulkee liikkuvan faasin eli kaasun mukana kolonniin, jossa tapahtuu määritettävän seoksen komponenttien jakautumista stationäärifaasin ja liikkuvan faasin välillä. (17; 27; 35)

10.3 Massaspektrometria

Massaspektrometriaa voidaan käyttää orgaanisten yhdisteiden tunnistamiseen sekä yhdisteiden pitoisuuksien määrittämiseen. Joillakin massaspektrometreilla voidaan määrittää tarkasti tutkittavan yhdisteen molekyyli massa. Massaspektrometrilla analysoitaessa näyte höyrytetään, jolloin sähkökentän avulla näytteen molekyyleistä osa pilkkoutuu. Muodostuneet ionit ajautuvat detektoriin, joka rekisteröi ionien massat ja varaukset. Tästä syntyneitä massaspektrejä verrataan tietokoneelle tallennettuun spektrikirjastoon. (27)

10.4 Alipainetislaus

Alipainetislausessa erotetaan toisiinsa liukenevat nesteet alipaineessa. Seoksessa olevilla komponenteilla täytyy olla erisuuret kiehumispisteet eli erisuuret höyrynpaineet samassa

lämpötilassa. Seoksessa korkeamman höyrynpaineen eli alemman kiehumispisteen omaava komponentti höyrystyy ja erottuu omaksi faasikseen, tisleeksi. Tisleeksi höyry muuttuu jäähdytysveden avulla. Alipainetislaukussa aineiden kiehumispisteitä lasketaan alipaineen avulla.

Alipainetislaukukseen tarvitaan Wulffin pullo, manometri, tisleen keräysastia, tisleenjakaja, imuletkuja ja alipainelähde kuten vesisuihkupumppu. (15, s.187; 27; 30; 32)

10.5 Pommikalorimetria

Adiabaattisella pommikalorimetrillä saadaan määritettyä näytteen palamisreaktion reaktiolämpö ΔH . Adiabaattisessa prosessissa luovutettu ja vastaanotettu lämpömäärä ovat yhtä suuria, eli lämmönvaihtoa ulkovaipan ja sisävaipan kanssa ei tapahdu.

Pommikalorimetrisessä määrittäyksessä näyte voi olla kiinteää ainetta tai nestettä. Näytteen massa täytyy tietää. Näytettä, johon sytytyslanka on upotettu, poltetaan pommikalorimetrissa hapen paineen ollessa 30 bar. Kalorimetriastiaa ympäröi vesivaippa, johon palaessa syntynyt lämpö siirtyy. Sisäastiassa olevan veden lämpötilan nousun perusteella voidaan laskea palamisessa muodostunut lämpömäärä. Lämpöarvon avulla ilmoitetaan, kuinka paljon energiaa polttoaine sisältää (MJ/kg). (14; 27)

Pommiosassa näyte laitetaan kvartsiupokkaaseen, joka asennetaan pommin kanteen. Johdinlankaan sidotaan kiinni sytytyslanka, jonka toinen pää upotetaan kvartsiupokkaaseen, jossa näyte on. Sytytyslangan avulla varmistetaan kipinän muodostaminen. Kipinä saadaan aikaan sähkövirran avulla. Pommikalorimetrin ollessa valmis käynnistettäväksi punnitun näytteen massa syötetään laitteen logiikkaan. (14; 27)

11 BIODIESELNÄYTTEIDEN ANALYSOINTI

Koelaitteistolla valmistettuja biodieselnäytteitä analysoitiin kaasukromatografi-massaspektometrillä ja pommikalorimetrillä sekä kokeiltiin alipainetislausta metyyli-esterien erottamiseksi koulun laboratoriossa. Lisäksi rypsiöljynäytteestä määritettiin happoluku.

11.1 Happoluvun määrittäminen rypsiöljystä

Rypsiöljynäytteestä määritettiin happoluku, joka kuvaa vapaiden rasvahappojen määrää näytteessä. Kaliumhydroksidin avulla voidaan neutraloida vapaat rasvahapot. Happoluku on se massa (mg) kaliumhydroksidia, joka tarvitaan neutraloimaan vapaat rasvahapot yhdestä grammasta näytettä. Tuloksena saadaan mg KOH/g.

Happoluvun määrittämistä varten näytettä punnittiin 2,00 g, ja se liuotettiin 50 ml:aan 2-propanolia. Liuokseen lisättiin muutama tippa fenoliftaleiini-indikaattoria. Liuosta titrattiin 0,1 mol/l kaliumhydroksidilla. Titraus jatkui päätepisteeseen asti, jolloin liuos muuttui punertavaksi vähintään 15 sekunniksi. Kaliumhydroksidin kulutuksen, 0,2 ml, perusteella laskettiin happoluku kaavan 1 avulla:

$$mgKOH / g = \frac{M(KOH) \cdot V(KOH) \cdot c(KOH)}{m(näyte)} \quad (1)$$

$M(KOH)$ on kaliumhydroksidin moolimassa (g/mol)

$V(KOH)$ on kaliumhydroksidiliuoksen kulutus (ml)

$c(KOH)$ on kaliumhydroksidin konsentraatio (mol/l)

$m(näyte)$ on näytteen massa (g).

Sijoitetaan kaliumhydroksidin kulutus 0,2 ml kaavaan 1:

$$mg(KOH) / g = \frac{56,11 \text{ mg / mmol} \cdot 0,2 \text{ ml} \cdot 0,1 \text{ mmol / ml}}{2,00 \text{ g}} = 0,561 \text{ mgKOH / g}$$

11.2 Pommikalorimetrinen määrittäminen

Pommikalorimetrillä määritettiin kolmesta eri näytteestä reaktiolämpö (ΔH) vakio-tilavuudessa. Pommikalorimetrinen määrittäminen tehtiin kolmesta eri biodieselnäytteestä.

Tulokset ovat taulukossa 2 ja niitä verrattiin kirjallisuusarvoon.

Elintarvikelaatuisen rypsiöljyn lämpöarvo on 36,9 MJ/kg ja biodieselin eli RME:näkin tunnetun rypsimetyyliesterin lämpöarvo 38,5 MJ/kg.

Taulukko 2. Näytteiden määritetyt lämpöarvot.

Koeajon näyte nro	ΔH (MJ/kg)
4	40,0
5	39,6
6	38,7

11.3 Kaasukromatografia-massaspektrometriatutkimus

Analysointia varten 100 μ l biodieselnäytettä laimennettiin 10 ml:aan heksaania. Saatu liuos kuivattiin natriumsulfaatilla, ja kuivattua liuosta annosteltiin 1 ml näytepulloon, joka asetettiin automaattiannostelijaan. Biodieselnäytteitä analysoitiin kaasukromatografilla (HP 6890), jossa oli massaselektiivinen detektori (HP 5973 MSD). Kaasukromatografi oli varustettu kapillaarikolonnilla (Agilent 19091S-433). Kantokaasuna oli helium, jonka virtausnopeus oli 1,0 ml/min. Kapillaarikolonnin pituus oli 30 m, halkaisija 0,25 mm ja stationäärifaasin paksuus 0,25 μ m. Uunin lämpötilaa nostettiin 100 °C:sta 240 °C:seen analysoinnin aikana (10 °C/min).

Näytteistä tehdyt ensimmäiset laimennokset olivat liian väkeviä, jolloin näytteitä jouduttiin laimentamaan. Tämän jälkeen suoritettiin uusi analysointi.

Erästä biodieselnäytteestä näytettä punnittiin 1 g, joka sekoitettiin 5 ml:aan heksaania. Liuoksen pitoisuus laskettiin kaavasta 2:

$$c = \frac{m}{V} \cdot \frac{1 \text{ ppm} \cdot \text{ml}}{10^{-6} \text{ g}} \quad (2)$$

c on liuoksen pitoisuus

m on näytteen massa

V on heksaanin tilavuus

Näytteen massa 1 g ja heksaanin tilavuus 5 ml sijoitetaan kaavan 2:

$$c = \frac{1g}{5ml} = 0,2 \frac{g}{ml} \rightarrow c = 0,2 \frac{g}{ml} \cdot \frac{1ppm \cdot ml}{10^{-6} g} = 200000 ppm$$

Laimennettua näytettä otettiin 0,1 ml, ja sen massa laskettiin. Lopuksi 0,1 ml näytettä sekoitettiin 5 ml:aan heksaania. Liuoksen pitoisuus laskettiin kaavan 2 avulla:

$$m = cV = 0,2 \frac{g}{ml} \cdot 0,1ml = 0,02g$$

Saatu massa ja heksaanin tilavuus 5 ml sijoitettiin kaavaan 2:

$$c = \frac{0,02g}{5ml} = 0,004 \frac{g}{ml} \rightarrow c = 0,004 \frac{g}{ml} \cdot \frac{1ppm \cdot ml}{10^{-6} g} = 4000 ppm$$

Näyte analysoitiin, ja saadut tulokset ovat liitteessä 1.

11.4 Alipainetislaus

Biodieselnäytteestä yritettiin alipainetislaus avulla määrittää esterien ja öljyn määrä. Alipaine luotiin vesisuihkupumpun avulla, jolloin alipainemittarin lukemaksi saatiin parhaimmillaan -0,62 bar. Näytettä, jota oli 25 ml, lämmitettiin sähkömanttelin avulla, ja lämpöhäviön vähentämiseksi tisluslaitteistoa eristettiin foliolla. Näytteen kiehumisen epä-tasaisuudesta johtuen muodostuneen höyryn lämpötila kasvoi hitaasti. Höyryn lämpötila kuitenkin nousi lopussa liian nopeasti yli 200 °C:n, jolloin tapahtui ns. pärskymisilmiö ja tislus epäonnistui. Biodieselin rasvahappojen metyyliestereiden kiehumispiste on noin 350 °C, joten alipainetislaus avulla ei ole mahdollista erottaa muodostuneita estereitä tislauksen avulla.

12 LAITTEISTON AUTOMATISOINTI

Ohjausjärjestelmän logiikaksi valittiin Siemensin S7-300, jonka soveltuvuus ja laajennettavuus mahdollistavat laitteiston kehittämisen eteenpäin esimerkiksi lisäämällä eri vaiheita prosessiin. Valvomo-ohjelmana toimii Wonderwaren InTouch. Valvomossa on käytettävissä sekä manuaali- että automaattiohjaus. Toistaiseksi vain manuaalinen ohjaus oli käytössä, eli jokaisen prosessivaiheen toimintaa ohjattiin itse. Manuaaliohjauksen avulla optimoitiin prosessia ja tallennettiin tarpeellisia tietoja siitä. Lisäksi voitiin määrittää oleelliset prosessin osa-alueiden toiminta-ajat, jotka ovat tarpeellisia käytettäessä automaattiohjausta. (19)

12.1 Laitteiston ohjaus valvomosta

Valvomosta prosessi käynnistettiin manuaaliohjauksen start-painikkeella, jolloin lämmitys ja sekoitus menivät päälle. Suunnitellun reaktioajan päätyttyä ohjelmalle ilmoitettiin ”prosessi valmis”, jolloin lämmitys ja sekoitus loppuivat. Riittävän erottumisajan jälkeen valvomosta kuitattiin ”nestepinnat tasaiset”, jolloin glyserolin ja biodieselin erottaminen voitiin aloittaa. Glyserolin poisto tapahtui glyseroli-painikkeella, jota painettaessa venttiili MGVI avautui. Glyseroli poistettiin putkea pitkin erilliseen keräysastiaan. (19)

Biodieselin poisto reaktiosäiliöstä tapahtui biodiesel-painikkeen avulla. Painettaessa painiketta venttiili MGVI meni kiinni ja MGVI2 avautui. Samalla pumppu P1 käynnistyi, ja biodieselin siirtäminen pesusäiliöön alkoi. Kaiken biodieselin siirryttyä valvomosta kuitattiin tieto tästä, mikä sammutti pumppun P1 ja sulki venttiilin MGVI2. Periaatteessa reaktiosäiliön tyhjennyttyä voidaan suoraan aloittaa uuden biodieselerän valmistus. (19)

Valvomossa on myös hätäseis-painike, jonka avulla valvomon ohjelma nollataan. Kaikki arvot palaavat alkuarvoihinsa, jolloin ohjelma voidaan taas käynnistää start-komennolla alusta. (19)

Pesusäiliön prosesseja ohjattiin valvomon pesusäiliö-valikon takaa. Manuaaliohjauksessa pesusäiliön ensimmäistä toimintoa ohjattiin akvaariopumppun on/off-painikkeella, joka käynnisti tai sammutti akvaariopumppun. Toinen painike on pesuveden syötön ohjaus

suuttimelle, jonka avulla saatiin avattua venttiili MGV3 pesuvesisäiliölinjasta. Venttiiliä ohjattiin ohjelman kautta määritetyillä toiminta-ajoilla, joita voitiin säätää erikseen. (19)

Automatisoidussa ajossa voidaan määrittää käytetyt prosessiajat manuaaliohjauksen avulla. Automatisoidussa ajossa ongelmana on eri fluidien tunnistus esimerkiksi glyserolin ja biodieselin erotuksessa. Laitteistoon pitäisi lisätä erillinen johtokykyanturi, jonka avulla huonosti sähköä johtava biodieselfaasi ja paremmin sähköä johtava glyserolifaasi voitaisiin tunnistaa. (19)

13 LAITTEISTON JATKOKEHITYS

13.1 Biodieselin kuivaus

Biodieselin pesun jälkeen puhdas biodiesel siirretään kuivaussäiliöön. Kuivaussäiliössä saadaan poistettua biodieselistä ylimääräinen vesi noin 100 °C:ssa. Tällä menetelmällä voidaan huomattavasti parantaa biodieselin säilyvyyttä varastoinnin aikana.

Kuivauskolonne voi olla samanlainen säiliö kuin esimerkiksi reaktiosäiliö. Säiliön sisään voidaan asentaa lämmityselementti, jonka avulla biodiesel voidaan lämmittää haluttuun lämpötilaan. Lämmityksessä muodostuneen vesihöyryn poisto tapahtuu kannessa olevan reiän avulla. (18, s.280, 352-353)

13.2 Varastointi

Varastosäiliön pitää olla puhdas ja hyvin suojattu, jotta biodiesel ei pääse kontaktiin minkään saastuttavan aineen kanssa. Lämpötila on oleellinen varastoinnin ja käytön kannalta. Biodiesel jäätyy -15 °C:ssa. Biodieselin altistuminen liialliselle kosteudelle aiheuttaa bakteerikasvustoa. (18)

14 TULOSTEN TARKASTELU

Biodieselin valmistaminen uudella laitteistolla on haastavaa, mutta välttämättä aina ei päästä heti täydellisiin tuloksiin. Laitteiston perustana toimi teoreettinen tieto, jolloin erilaisten toimintojen ja vaiheiden jälkeen laitteiston prototyyppi saatiin aikaiseksi ja toimintakuntoon. Biodieselin valmistaminen alkoi vaiheittain kokeilemalla erilaisia laitteistoversioita ja korjaamalla havaittuja virheitä ja ongelmia.

Ensimmäiset koeajoerät eivät onnistuneet. Syynä oli lämmityksen ja sekoituksen puutteellisuus. Biodieseliä ei pystytty valmistamaan, vaikka reaktioon tarvittava resepti oli olemassa. Myöhemmässä vaiheessa laitteiston lämmitys ja sekoitus saatiin toimimaan, jolloin vaihtoesteröintireaktio tapahtui. Reaktioaikaa testattiin 120 ja 240 minuutin välillä, mutta reaktioajan pituudella ei ollut suurta merkitystä. Glyserolia muodostui 100-120 ml ja biodieseliä saatiin huonoimmillaan 800 ml, parhaimmillaan 900 ml. Reaktion voitiin katsoa onnistuneen hyvin, koska emulsiota ei muodostunut.

Biodieselin pesussa eri pesutekniikoiden käyttö antoi vaihtelevia tuloksia. Pesu suoritettiin vesisumun ja kuplituksen avulla eri järjestyksessä ja eripituisina jaksoina. Parhaaseen tulokseen päästiin, kun biodieseliä pestiin ensin kolme kertaa vesisumulla ja kerran ilmakuplituksen avulla. Tällöin eri pesuvaiheiden vaikutukset saatiin parhaiten näkyviin, jolloin pesuvesiin muodostunut saippua ja emulsio vähenivät huomattavasti jokaisella pesukerralla. Vesisumulla muodostuneen saippuan ja emulsion määrä väheni 250 ml:sta vähäiseen pintamuodostumaan. Ilmakuplapesu suoritettiin lopuksi vain kerran. Pesuvedessä ei ollut havaittavissa enää paljoakaan saippuaa tai emulsiota.

Vesisumun avulla biodiesel saatiin pestyä tehokkaasti lyhyessä ajassa ja saippuan väheneminen oli selvästi havaittavissa. Kuplituspesu kesti huomattavasti kauemmin. Kuitenkaan selvää paremmuuden vertailua pesujen välillä ei saatu suoritettua, koska tärkeintä oli selvittää riittävää pesukertojen määrää ja hakea sopivia pesuaikoja.

15 YHTEENVETO

Koekäytetyssä biodieselin valmistukseen rakennetussa prosessilaitteistossa reaktiosäiliössä tapahtui vaihtoesteröintireaktio valmistukseen käytetyn öljyn, alkoholin ja emäskatalyytin välillä. Reaktiotuotteena saatiin biodieseliä ja glyserolia. Saatu biodiesel pestiin pesusäiliössä vedellä kahdella eri pesutekniikalla kahdessa vaiheessa. Ensin biodiesel pestiin vesisumun avulla useamman kerran ja lopuksi kerran ilmakuplituksen avulla.

Mahdollisimman hyvänlaatuista biodieseliä saadaan vaihtoesteröimällä, jos öljyn ja reaktiokemikaalien ainemääräsuhde on oikea, reaktiolämpötilä oikea, sekoitus tarpeeksi tehokas ja vapaiden rasvahappojen määrä öljyssä riittävän pieni. Hyvälaatuisen biodieselin pesussa syntyy joko vähän tai ei ollenkaan saippuaa ja emulsiota.

Biodieselmääräsuhteita suoritettiin manuaaliohjauksen avulla. Vaihtoesteröintiä pyrittiin optimoimaan muun muassa reaktioajan, lämpötilan ja reagoivien aineiden sekoituksen suhteen. Lämpötila yritettiin pitää tarpeeksi korkeana ja tasaisena koko reaktion ajan. Pesuvaiheessa testattiin pesuvaiheiden kestoa sekä riittävää pesukertojen määrää, jolloin voitiin havaita eroja biodieselin pesutuloksissa. Suoritetuista koeajoista saatiin tietoa, jota voidaan käyttää hyväksi suunniteltaessa uutta automatisoitua biodieselin valmistuslaitteistoa.

LÄHTEET

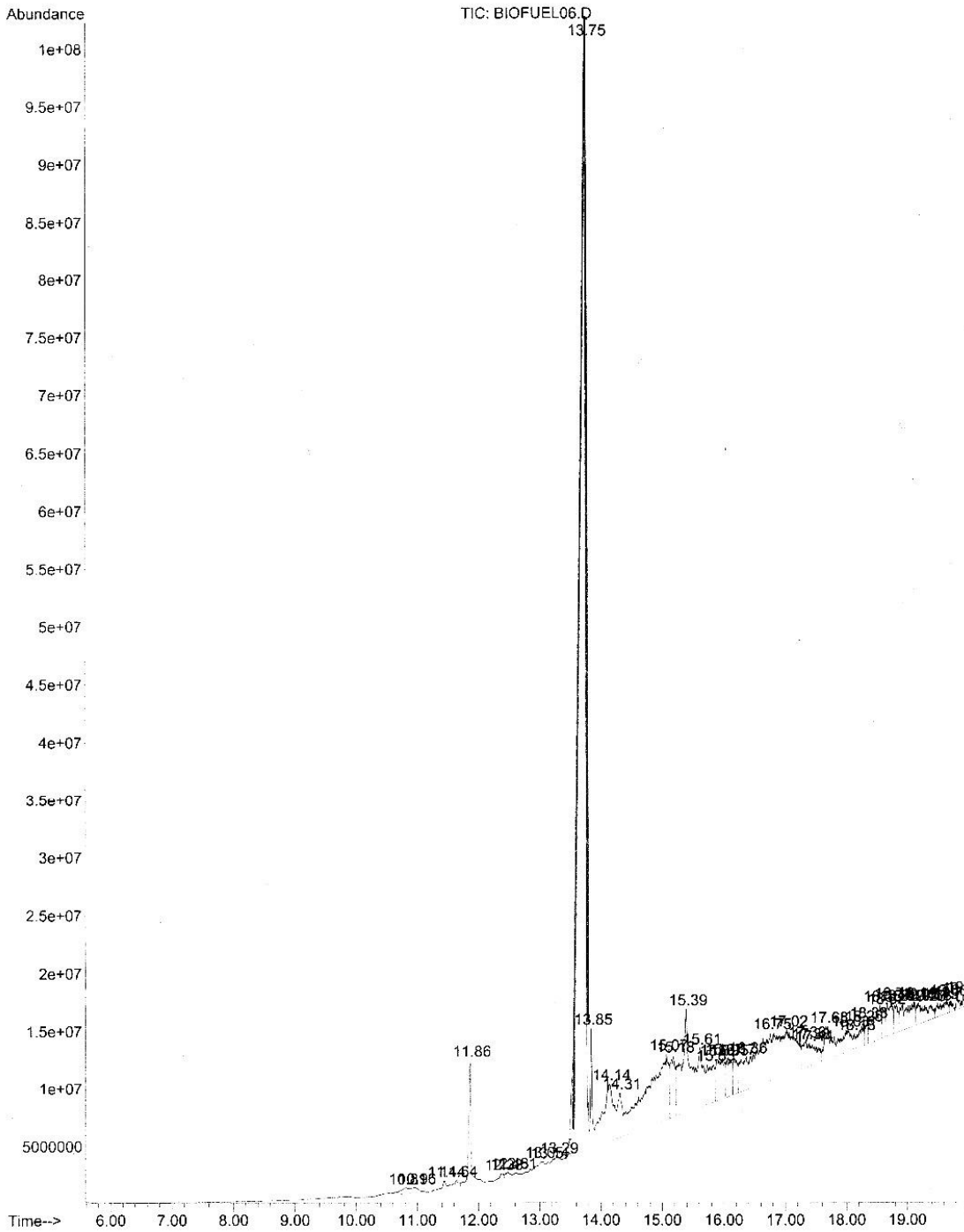
1. Biodiesel. www-dokumentti (<http://fi.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>) Luettu 2.11.2009.
2. Canakci M, Van Gerpen.J. 2001. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids Transactions of ASAE. Vol. 44, s.1429-1436
3. Edgar Lotero, Yijun Liu, Dora E. Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce, and James G. Goodwin, Jr. 2005. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. s.1-11
4. EN 14104-Fat and oil derivatives-Fatty Acid Methyl Esters (FAME)-Determination of acid value (2003).Työohjeet.
5. EN 14214-standard. www-dokumentti (http://en.wikipedia.org/wiki/EN_14214). Luettu 2.11.2009.
6. E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, M. Guida, D. Gaetano, and A. Garcia Agreda. 2007. Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production. s.5113-5121
7. Fangrui Maa, Milford A Hannab. 1999. Biodiesel production: a review. s.1-15
8. Haavisto Anja, Soininen Marjatta, Varho Kiuru. 1993. Maol- taulukot. Keuruu. Otava
9. Heidolph instrument.kotisivut (<http://www.heidolph-instruments.com/index.php?id=576&L=1>). Luettu 2.11.2009
10. Heidolph pumpdrive 5206 käyttöohje.
11. Hideki Fukuda, Akihiko Kondo and Hideo Noda. 2001. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, s.1-6.
12. HORST GmbH. Lämmityskaapelin käyttöohje.
13. Kalkku Ismo, Kalmi Helena, Korveranta Jorma. 1995. Kide 3. Otava. Keuruu
14. Kalorimetrinen työ.2009. Fysikaalisen kemian laboratoriotyöt opetusmoniste. Meropolia Ammattikorkeakoulu.
15. Kanerva Kaarina, Karkela Lea, Walste Juha. 1995. Katalyytti, Orgaaninen kemia. Porvoo. WSOY.
16. Kanerva Kaarina, Karkela Lea, Walste Juha. 1997. Katalyytti, Epäorgaaninen kemia. Porvoo. WSOY.
17. Kanerva Kaarina, Karkela Lea, Walste Juha. 1994. Katalyytti, Kemia. Porvoo. WSOY.
18. Kemp H. William. 2006.. Biodiesel: Basics and Beyond. AComprehensive Guide to Production and Use for the Home and Farm.

19. Kilma Jari.2008. Automaatiotekniikan opiskelija, Metropolia Ammattikorkeakoulu. Keskustelut.
20. Kunttu Leo. 2008-2009. Laboratoriomestari, Metropolia Ammattikorkeakoulu. Keskustelut.
21. Laborioritarvikkeet kansio, 2. painos. Oy Tamro AB, APTA.
22. Lahti Seppo. 2008-2009. Lehtori, Metropolia ammattikorkeakoulu. Keskustelut.
23. Lehtonen Pekka 2008-2009. Yliopettaja, Metropolia ammattikorkeakoulu. Keskustelut
24. Laitinen Risto, Toivonen Jukka. 2001. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 14.painos. Hakapaino Oy. Helsinki.
25. Laureano Canoira, Miguel Rodr yguez-Gamero, Enrique Querol, Ramo  n Alca  ntara, Mag y  n Lapuerta, and Ferm y  n Oliva. 2008. Biodiesel from Low-Grade Animal Fat: Production Process Assessment and Biodiesel Properties Characterization. s.1-8
26. McGraw-Hill Encyclopedia of Chemistry 1983, s. 348-350, 1072-1074
27. Laboratorioanalyysit. www-dokumentti (<http://www.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/index.html>). Luettu 14.4.2009.
28. Mustafa Canakci Mustafa, Van Gerpen.Jon. 2001.A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High free fatty Acid Feedstocks, s.1-21
29. Rypsi ljy.fi. Luettu 25.8.2009.
30. Spectrum-tietokeskus osa 5.1977. Porvoo WSOY. Hakusanat karboksyylihapot, katalyyssi, kemiallinen reaktio.
31. Spectrum-tietokeskus osa 8. 1979. Porvoo WSOY. Hakusanat natriumhydroksidi, orgaaninen kemia.
32. Spectrum-tietokeskus osa 12. 1980. Porvoo WSOY. Hakusana tislaus.
33. Spectrum-tietokeskus osa 13. 1981. Porvoo WSOY. Hakusana  ljyt ja rasvat
34. Toivonen Jukka, Yliruokanen I. 2000. Analyyttisen kemian harjoitusty t: Kvantitatiivinen analyysi. 10.painos. Valopaino. Helsinki.
35. Toivonen Jukka. Analyyttinen kemia opetusmonisteet. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
36. Van Nostrand Reinhold Encyclopedia Of Chemistry 4th Edition 1984, s.965-971, 745, 746, 314, 174

37. Y.Wang, H. Wu, M.H. Zong. 2007. Improvement of biodiesel production by lipozyme TL IM-catalyzed methanolysis using response surface methodology and acyl migration enhancer. s.1-6
38. EN 14214-standardi www-dokumentti (http://en.wikipedia.org/wiki/EN_14214).
Luettu 2.11.2009
39. SFS-EN 14214-standardi. Suomen standardoimisliitto SFS standardikokoelma.

Liite 1: Kaasukromatografia-massaspektrometriatutkimus

File :D:\msdchem\1\DATA\Tarvo\BIOFUEL06.D
Operator : Tarvo Jaatinen
Acquired : 22 Jan 2009 14:42 using AcqMethod FRANK.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name: Rypsiöljy extra esteröity metanolilla
Misc Info : Biodiesel pilotlaitteisto erä 2
Vial Number: 1



Library Search Report

Data Path : D:\msdchem\1\DATA\Tarvo\
 Data File : BIOFUEL06.D
 Acq On : 22 Jan 2009 14:42
 Operator : Tarvo Jaatinen
 Sample : Rypsioljy extra esteröity metanolillla
 Misc : Biodiesel pilotlaitteisto erä 2
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\Database\NBS75K.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e

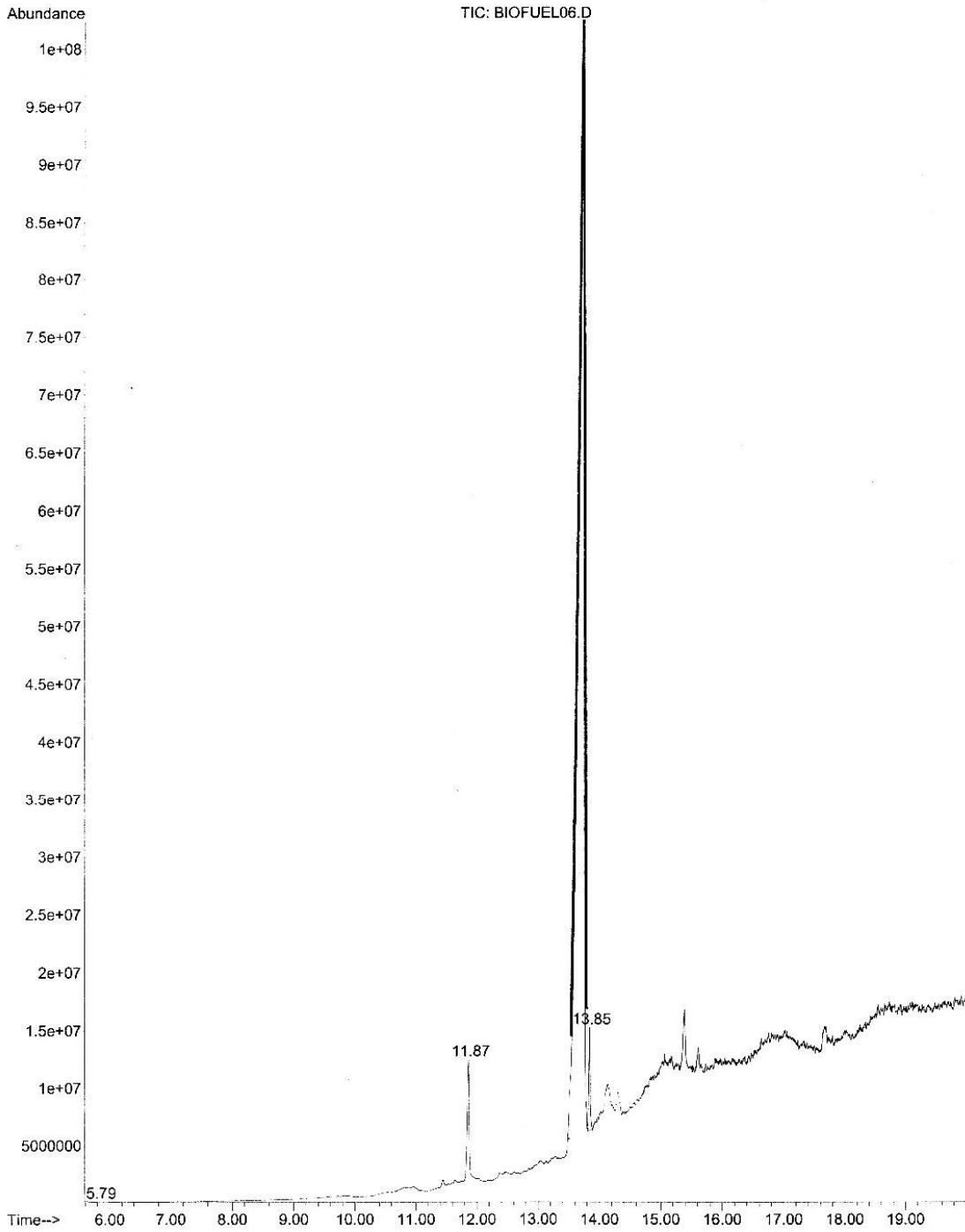
PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	10.81	0.42	D:\Database\NBS75K.L			
			Oxirane, tetradecyl-	71188	007320-37-8	64
			Oleic acid, eicosyl ester	60333	022393-88-0	43
			1-Nonadecene	71889	018435-45-5	38
2	10.96	0.22	D:\Database\NBS75K.L			
			9-Eicosyne	39234	071899-38-2	25
			Acetamide, N-methyl-N-[4-[4-methoxy-1-hexahydropyridyl]-2-butynyl]-	31490	000000-00-0	25
			2,3-Nonadecanediol	42820	054934-55-3	20
3	11.44	0.12	D:\Database\NBS75K.L			
			1-Nonadecene	71890	018435-45-5	96
			1-Heptadecanol, acetate	42500	000822-20-8	93
			Acetic acid, octadecyl ester	73048	000822-23-1	76
4	11.64	0.23	D:\Database\NBS75K.L			
			Oxirane, tetradecyl-	71188	007320-37-8	49
			(R)-(-)-(Z)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol	34804	030689-78-2	42
			9-Octadecenoic acid (Z)-, octadecyl ester	59761	017673-49-3	38
5	11.86	1.84	D:\Database\NBS75K.L			
			Hexadecanoic acid, methyl ester	72007	000112-39-0	98
			Hexadecanoic acid, methyl ester	72011	000112-39-0	97
			Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	37806	005129-60-2	96
6	12.38	0.09	D:\Database\NBS75K.L			
			Oxirane, tetradecyl-	71188	007320-37-8	46
			9,12-Octadecadien-1-ol	37038	001577-52-2	43
			Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-	39523	056009-20-2	30
7	12.48	0.15	D:\Database\NBS75K.L			
			Oxirane, tetradecyl-	71188	007320-37-8	50
			9,12-Octadecadien-1-ol	37038	001577-52-2	44
			Oleic Acid	72314	000112-80-1	30
8	12.61	0.08	D:\Database\NBS75K.L			
			Oxirane, tetradecyl-	71188	007320-37-8	49
			9,12-Octadecadien-1-ol	37038	001577-52-2	46
			1-Nonadecene	71889	018435-45-5	38
9	13.05	0.23	D:\Database\NBS75K.L			
			Oxirane, tetradecyl-	71188	007320-37-8	83
			9-Octadecenoic acid (Z)-, octadecyl ester	59761	017673-49-3	46
			9,12-Octadecadien-1-ol	37038	001577-52-2	46
10	13.14	0.03	D:\Database\NBS75K.L			
			Octadecanoic acid, ethenyl ester	44288	000111-63-7	38
			Oxirane, tetradecyl-	71188	007320-37-8	27
			Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)	39523	056009-20-2	25

		-4-(4-methylpentyl)-			
11	13.29	0.14	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Hexadecadienoic acid, methyl ester 9,17-Octadecadienal, (Z)-	71188 007320-37-8 45 37018 002462-80-8 43 36671 056554-35-9 38	
12	13.75	42.32	D:\Database\NBS75K.L 13-Octadecenoic acid, methyl ester 6-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z)- 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	42148 056554-47-3 99 72667 002777-58-4 99 42144 001937-62-8 98	
13	13.85	1.20	D:\Database\NBS75K.L Octadecanoic acid, methyl ester Octadecanoic acid, methyl ester Heptadecanoic acid, 16-methyl-, me thyl ester	72715 000112-61-8 95 42503 000112-61-8 93 72713 005129-61-3 89	
14	14.14	3.86	D:\Database\NBS75K.L Oleic Acid Oxirane, tetradecyl- 3-Eicosene, (E)-	72314 000112-80-1 83 71188 007320-37-8 78 39521 074685-33-9 74	
15	14.31	1.14	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl) -4-(4-methylpentyl)-	71188 007320-37-8 50 37038 001577-52-2 47 39523 056009-20-2 30	
16	15.07	8.80	D:\Database\NBS75K.L 9,12-Octadecadien-1-ol Oxirane, tetradecyl- 9,17-Octadecadienal, (Z)-	37038 001577-52-2 46 71188 007320-37-8 46 36671 056554-35-9 42	
17	15.18	1.69	D:\Database\NBS75K.L 9,12-Octadecadien-1-ol Oxirane, tetradecyl- 1-Nonadecene	37038 001577-52-2 46 71188 007320-37-8 38 71889 018435-45-5 30	
18	15.39	5.40	D:\Database\NBS75K.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-hydrox y-1-(hydroxymethyl)ethyl ester Oxirane, tetradecyl- 10-Heneicosene (c,t)	49935 003443-84-3 50 71188 007320-37-8 45 41868 000000-00-0 44	
19	15.61	1.96	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol (Tetrahydroxycyclopentadienone)tri carbonyliron(0)	71188 007320-37-8 55 37038 001577-52-2 43 40024 000000-00-0 27	
20	15.83	1.63	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol 3-Eicosene, (E)-	71188 007320-37-8 64 37038 001577-52-2 46 39521 074685-33-9 35	
21	15.89	0.94	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol Octadecanoic acid, ethenyl ester	71188 007320-37-8 50 37038 001577-52-2 46 44288 000111-63-7 27	
22	15.97	0.96	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol 9-Octadecenal	71188 007320-37-8 64 37038 001577-52-2 46 37042 005090-41-5 41	
23	16.05	1.16	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol	71188 007320-37-8 64 37038 001577-52-2 47	

			Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-	39523	056009-20-2	38
24	16.17	0.87	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	50
			Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-	37038	001577-52-2	47
				39523	056009-20-2	30
25	16.36	1.53	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	64
			1-Nonadecene	37038	001577-52-2	46
				71889	018435-45-5	38
26	16.75	6.31	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	64
			Octadecanoic acid, ethenyl ester	37038	001577-52-2	46
				44288	000111-63-7	27
27	17.02	3.16	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	50
			(Tetrahydroxycyclopentadienone)tri	37038	001577-52-2	46
			carbonyliron(0)	40024	000000-00-0	35
28	17.33	0.74	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-Oleic acid, eicosyl ester	71188	007320-37-8	64
			Octadecanoic acid, ethenyl ester	60333	022393-88-0	35
				44288	000111-63-7	27
29	17.38	0.34	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	50
			Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-	37038	001577-52-2	46
				39523	056009-20-2	38
30	17.44	0.74	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	50
			Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-	37038	001577-52-2	47
				39523	056009-20-2	38
31	17.68	1.42	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	64
			Oleic acid, eicosyl ester	37038	001577-52-2	46
				60333	022393-88-0	41
32	18.03	1.31	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	64
			9,10-Anthracenedione, 1,8-diethoxy	37038	001577-52-2	47
				42081	016294-26-1	30
33	18.13	0.17	D:\Database\NBS75K.L 9,17-Octadecadienal, (Z)-9,12-Octadecadien-1-ol	36671	056554-35-9	46
			Oxirane, tetradecyl-	37038	001577-52-2	46
				71188	007320-37-8	30
34	18.25	0.59	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	64
			(Tetrahydroxycyclopentadienone)tri	37038	001577-52-2	47
			carbonyliron(0)	40024	000000-00-0	35
35	18.33	0.35	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	50
			Octadecanoic acid, ethenyl ester	37038	001577-52-2	46
				44288	000111-63-7	27
36	18.55	1.60	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl-9,12-Octadecadien-1-ol	71188	007320-37-8	50
			1-Nonadecene	37038	001577-52-2	41
				71889	018435-45-5	30

37	18.63	0.51	D:\Database\NBS75K.L 9,12-Octadecadien-1-ol 9,17-Octadecadienal, (Z)- Oxirane, tetradecyl-	37038 001577-52-2 46 36671 056554-35-9 46 71188 007320-37-8 45
38	18.74	1.06	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol Octadecanoic acid, ethenyl ester	71188 007320-37-8 50 37038 001577-52-2 46 44288 000111-63-7 27
39	18.82	0.71	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol Oleic Acid	71188 007320-37-8 64 37038 001577-52-2 47 72314 000112-80-1 30
40	18.92	0.50	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol Octadecanoic acid, ethenyl ester	71188 007320-37-8 64 37038 001577-52-2 46 44288 000111-63-7 27
41	19.11	1.12	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol Oleic Acid	71188 007320-37-8 50 37038 001577-52-2 46 72314 000112-80-1 27
42	19.18	0.61	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol 9,17-Octadecadienal, (Z)-	71188 007320-37-8 50 37038 001577-52-2 46 36671 056554-35-9 46
43	19.28	0.28	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol 9,10-Anthracenedione, 1,8-diethoxy	71188 007320-37-8 64 37038 001577-52-2 46 42081 016294-26-1 30
44	19.38	0.35	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl) -4-(4-methylpentyl)-	71188 007320-37-8 64 37038 001577-52-2 46 39523 056009-20-2 38
45	19.49	0.20	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol 2(3H)-Furanone, dihydro-5-tetradec yl-	71188 007320-37-8 50 37038 001577-52-2 41 72315 000502-26-1 27
46	19.65	0.45	D:\Database\NBS75K.L 9,12-Octadecadien-1-ol Oxirane, tetradecyl- 9,10-Anthracenedione, 1,8-diethoxy	37038 001577-52-2 46 71188 007320-37-8 45 42081 016294-26-1 27
47	19.71	0.17	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol 9,17-Octadecadienal, (Z)-	71188 007320-37-8 64 37038 001577-52-2 46 36671 056554-35-9 46
48	19.85	0.19	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,17-Octadecadienal, (Z)- 9,12-Octadecadien-1-ol	71188 007320-37-8 64 36671 056554-35-9 46 37038 001577-52-2 46
49	19.92	0.12	D:\Database\NBS75K.L Oxirane, tetradecyl- 9,12-Octadecadien-1-ol Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl) -4-(4-methylpentyl)-	71188 007320-37-8 50 37038 001577-52-2 46 39523 056009-20-2 38

File :D:\msdchem\1\DATA\Tarvo\BIOFUEL06.D
Operator : Tarvo Jaatinen
Acquired : 22 Jan 2009 14:42 using AcqMethod FRANK.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name: Rypsioljy extra esteröity metanolilla
Misc Info : Biodiesel pilotlaitteisto erä 2
Vial Number: 1



Library Search Report

Data Path : D:\msdchem\1\DATA\Tarvo\
 Data File : BIOFUEL06.D
 Acq On : 22 Jan 2009 14:42
 Operator : Tarvo Jaatinen
 Sample : Rypsioljy extra esteröity metanolillla
 Misc : Biodiesel pilotlaitteisto erä 2
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\Database\NBS75K.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: RTE Integrator - CALIBRATION_SAME.P

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	5.79	0.24	D:\Database\NBS75K.L			
			9-Octadecenal, (Z)-	37039	002423-10-1	89
			16-Octadecenal	37043	056554-87-1	46
			Oleic Acid	72314	000112-80-1	46
2	11.87	62.25	D:\Database\NBS75K.L			
			Hexadecanoic acid, methyl ester	72008	000112-39-0	97
			Hexadecanoic acid, methyl ester	72004	000112-39-0	97
			Hexadecanoic acid, methyl ester	72011	000112-39-0	97
3	13.85	37.51	D:\Database\NBS75K.L			
			Octadecanoic acid, methyl ester	72715	000112-61-8	95
			Octadecanoic acid, methyl ester	42503	000112-61-8	93
			Heptadecanoic acid, 16-methyl-, me thyl ester	72713	005129-61-3	89

CALIBRATION...ETHYLESTER.M Mon Nov 16 12:02:53 2009

Library Searched : D:\Database\NBS75K.L
Quality : 99
ID : 14-Octadecenoic acid, methyl ester

