

Juuso Aaltovirta

Biopohjaisten nestemäisten komponenttien erottaminen spinning band -tisluslaitteistolla

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinöörityö

27.5.2016

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Juuso Aaltovirta Biopohjaisten nestemäisten komponenttien erottaminen spinning band -tisluslaitteistolla 20 sivua + 5 liitettä 27.5.2016
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	
Ohjaaja(t)	Lehtori Timo Seuranen
<p>Tämä insinöörityö on tehty Metropolia Ammattikorkeakoululle. Työn tarkoituksena oli koeajaa Leiritien toimipisteen prosessitekniikan laboratoriossa sijaitsevaa spinning band -tisluslaitteistoa sekä tutkia mahdollisuutta ottaa sitä opetus- tai tutkimuskäyttöön. Tisluslaitteistolla oli tarkoitus erottaa nestemäisiä biopohjaisia komponentteja toisistaan, joiden kiehumispisteet ovat lähellä toisiaan. Laite on erittäin harvinainen, ja sen erikoisuutena pidetään suurta määrää teoreettisia pohjia suhteessa kolonnin korkeuteen. Teoreettiset pohjat tuotetaan pyörittämällä mekaanisesti pitkää spiraalinmuotoista teflon-nauhaa.</p> <p>Laitetta koeajettiin metyyli-isobutyryliketonista (MIK) ja etikkahaposta valmistetulla seoksella, joiden kiehumispisteiden ero on vain muutama aste. Lisäksi työn kirjallisessa osuudessa on tutkittu furfuraalin tislusta laimeista vesiliuoksista, sekä sen jatkojalostusmahdollisuuksia esimerkiksi biopoltoaineeksi.</p> <p>Kaasukromatografilla analysoidut tulokset osoittivat, että tisluslaitteisto ei vielä nykyisellä toimintakunnolla sovellu opetus- tai tutkimuskäyttöön vaan se vaatii lisää paneutumista. Vertaamalla komponenttien suhdetta alku- ja lopputilanteessa havaittiin, että erottuminen on ollut hyvin vähäistä ottaen huomioon tisluslaitteiston ominaisuudet</p>	
Avainsanat	spinning band, tislus

Author(s) Title	Juuso Aaltovirta Separation of bio-based liquid components with a spinning band distillation apparatus
Number of Pages Date	20 pages + 5 appendices 27 May 2016
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	
Instructor(s)	Timo Seuranen, Senior Lecturer
<p>This thesis was made for the Helsinki Metropolia University of Applied Sciences. The purpose was to test-drive a spinning band distillation apparatus, which is located in process technology laboratory of the Leiritie campus, as well as to explore the possibility of using the apparatus for educational or research purposes. The aim was to separate bio-based liquid components whose boiling points are close to each other. The apparatus is very rare, and its special feature is a large number of theoretical trays in relation to the columns height. The theoretical trays are produced by mechanically rotating a long spiral shaped Teflon band</p> <p>The test drive for the apparatus was made with a mixture of methyl isobutyl ketone (MIBK) and acetic acid, whose difference in boiling points is only a few degrees. In addition, the theoretical part of the thesis studied the distillation of furfural from dilute aqueous solutions, as well as the further processing of furfural to produce, for example, biofuel.</p> <p>The results of gas chromatography showed that the distillation apparatus is not yet suitable for educational or research purposes and that it still requires more work to do. Comparing the ratio between the components of the initial situation and those of the final situation, it was found that the separation has been very low, considering the features of the distillation apparatus.</p>	
Keywords	spinning band, distillation

Sisälllys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Tislaus	2
2.1	Teoriaa	2
2.2	Panostislaus	2
2.3	Alipainetislaus	3
2.4	Spinning band -tislaus	3
2.5	Spinning bandin käyttökohteita	5
2.5.1	Öljyteollisuus	5
2.5.2	Muut käyttökohteet	6
3	Biopohjaiset sovellutukset	7
4	Kokeellinen osuus	10
4.1	Spinning band -tislauslaitteisto	10
4.2	Kemikaalit	12
4.3	Koeajot	12
5	Tulokset	13
5.1	Analyysiaineiston esittely	13
5.2	Tulokset	15
6	Yhteenveto	17
	Lähteet	19

Liitteet

- Liite 1. Syötteen kromatogrammi
- Liite 2. Tisleen 1 kromatogrammi
- Liite 3. Tisleen 2 kromatogrammi
- Liite 4. Puhtaan MIK:n kromatogrammi
- Liite 5. Puhtaan etikkahapon kromatogrammi

1 Johdanto

Metropolian Leiritien toimipisteen prosessitekniikan laboratorioon hankittiin 2000-luvun alussa harvinaislaatuinen spinning band -tisluslaitteisto. Laitteisto on ollut pitkään käyttämättömänä, ja nyt se on tarkoitus saada opetus- ja tutkimuskäyttöön.

Tässä insinööriyössä oli tarkoituksena tutustua ja opetella spinning band -laitteiston käyttöä erottamalla nestemäisiä biopohjaisia komponentteja toisistaan. Spinning band -laitteiston erikoisuutena on suuri määrä teoreettisia pohjia, jonka takia sillä on mahdollista erottaa komponentteja toisistaan, joiden kiehumispisteiden ero on vain muutama aste. Alun perin tarkoituksena oli erottaa furfuraalia tislaamalla sitä laimeista vesiliuosista ja tutkia eri tislusolosuhteita (paine, tehonkulutus, saanto), mutta alipainelaitteistoa eikä itse tisluslaitteistoa onnistuttu saamaan siihen toimintakuntoon, jotta se olisi ollut mahdollista. Työssä kuitenkin koeajettiin spinning band -laitteistoa metyyli-isobutyylitetonista (MIK) ja etikkahaposta valmistetulla seoksella, joiden kiehumispisteet ovat hyvin lähellä toisiaan. Tulokset analysoitiin kaasukromatografilla, jotta voitiin verrata tislauksessa käytetyn seoksen komponenttien suhteita saatujen tisleiden komponenttien suhteisiin.

2 Tislaus

2.1 Teoriaa

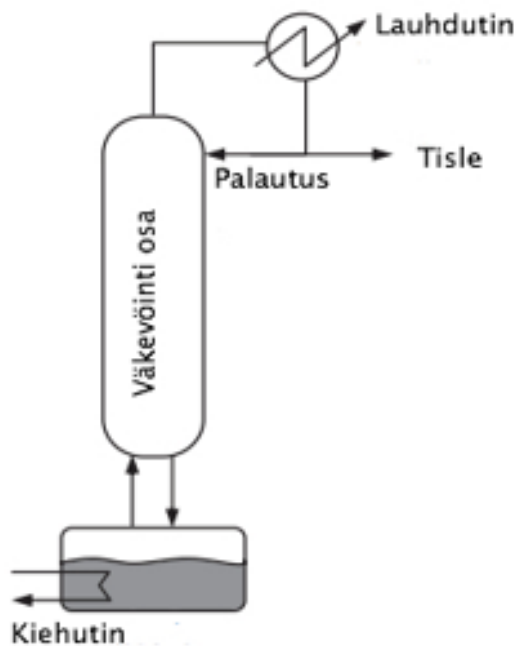
Tislaus on tislaukolonnissa tapahtuva erotusprosessi, jossa kaksi toisiinsa liuennutta ainetta pyritään erottamaan toisistaan. Se on paljon lämpöenergiaa vaativa yksikköprosessi, jossa ei tapahdu kemiallista reaktiota. Seoksen lämmitessä helpommin haihtuvat komponentit väkevöityvät höyryfaasiin eli tisleeseen, kun taas vaikeammin haihtuvat komponentit väkevöityvät nestefaasiin eli pohjatuotteeseen. [1; 2.]

Tislaus perustuu yhdisteiden kiehumispisteiden sekä höyrynpaineiden eli haihtuvuusherkkyyden eroihin. Yhdisteillä on eri höyrynpaine eri lämpötiloissa. Mitä suurempi komponenttien kiehumispisteiden ero on, sitä helpommin ne pystytään erottamaan toisistaan. Lämpötilan lisäksi nesteen kiehumispisteeseen vaikuttaa oleellisesti myös ympärillä vallitseva ilmanpaine. [3.]

2.2 Panostislaus

Tislaus voidaan jakaa kahteen ryhmään, jatkuvatoimisen tislaukseen sekä panostislaukseen. Panostislausta käytetään prosessiteollisuudessa, jossa käsitellään pieniä määriä epäsäännöllisesti tai kausiluonteisia tuotteita, joiden laatu vaihtelee paljon. Panostislaus soveltuu mainiosti esimerkiksi lääketeollisuuteen tai kun käsitellään pieniä määriä korkea-arvoisia kemikaaleja. Panostislauksessa komponentit erotetaan toisistaan ennen kuin uusi seos syötetään kiehuttimelle ja sama prosessi toistetaan. [4, s. 108–110.]

Jatkuvatoimiseen tislaukseen verrattuna panostislaus on huomattavasti joustavampi. Joustavuuden takia on mahdollista käsitellä erilaisia seoksia muokkaamalla kolonnin olosuhteita tisluserien välissä. Panostislauksessa on myös mahdollista ottaa tuotteesta erilaatuisia komponentteja ulos. Jatkuvatoimisessa tislauksessa tislaukolonnin syöttö on jatkuvaa samoin kuin tisleen ja pohjatuotteen saanti. Kuvassa 1 (s. 3) on esitettyä yksinkertainen panostislausprosessi. [4, s.108–110].



Kuva 1. Panostislausprosessi [4, s. 109].

2.3 Alipainetislaus

Kun tislauspaine on normaalia ilmanpainetta (101 kPa) matalampi, kyseessä on alipainetislaus eli tyhjötislaus. Paine vaikuttaa suoraan komponenttien kiehuuspisteeseen. Paineen laskiessa neste kiehuu matalammassa lämpötilassa. Tämä soveltuu etenkin sellaisille aineille, jotka hajoaisivat huomattavan korkeassa lämpötilassa normaalissa ilmanpaineessa. [3.]

2.4 Spinning band -tislaus

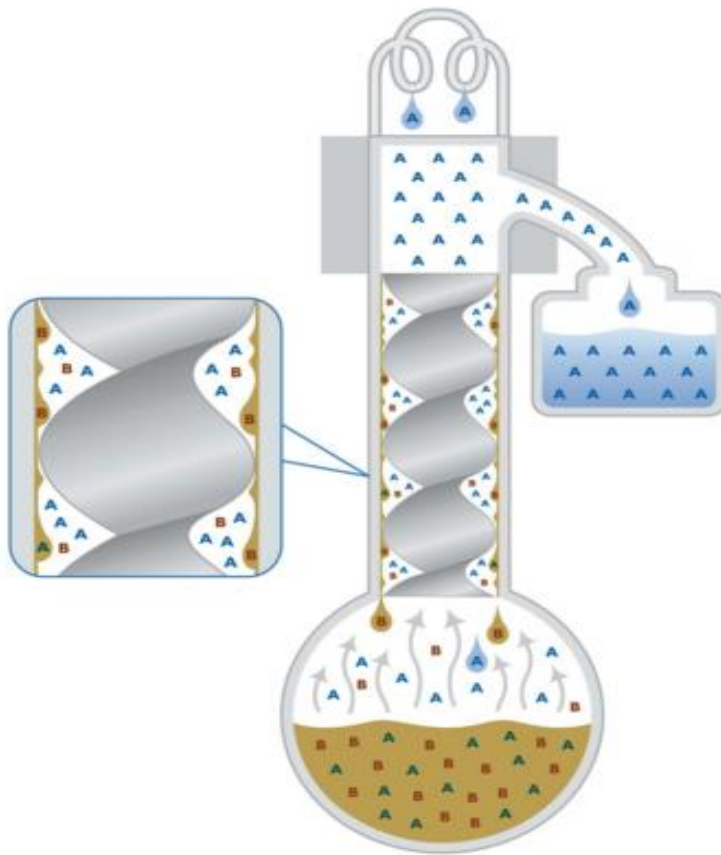
Spinning band -laitteistot ovat pääosin panostislausia varten suunniteltuja tislauslaitteistoja. Ne perustuvat mekaanisesti suoritettavaan pumppaukseen, jonka tarkoituksena

on lisätä nesteen ja höyryn kontaktia. Yleisimmin käytetyt menetelmät, pohja- sekä täytekappalekolonnit taas saavuttavat tehokkuutensa luomalla nesteelle ja höyrylle laajan kontaktipinta-alan välipohjien tai täytekappaleiden avulla. [6.]

Täytekappalekolonniin verrattuna spinning band -laitteistojen etuja ovat lähes olemattomat painehäviöt kolonnin huipulta pohjaan asti. Tämä on suuri etu varsinkin kun tislataan näytteitä, jotka hajoavat helposti lämpötilaa nostettaessa liikaa. Laitteistoissa syntyvän hävikin määrä on myös lähes olematon 0,5 ml tai jopa vähemmän. Tämä on erityisen tärkeää, kun käsitellään kalliita ja vaikeasti saatavia materiaaleja. [6.]

Spinning band -tislauksen idea ja suurin etu pohja- ja täytekappalekolonneihin verrattuna on suuri teoreettisten pohjien lukumäärä. Teoreettisella pohjalla tarkoitetaan tapahtuvien tiivistys- ja höyrystyskertojen määrää. Spinning band -kolonneissa on mahdollisuus jopa 200:aan teoreettiseen pohjaan normaalissa ilmanpaineessa. Vastaavasti tavallisissa laboratorio-olosuhteissa käytetyissä kolonneissa on useimmiten vain muutama teoreettinen pohja. Tämän ansiosta spinning band -laitteistoilla on mahdollisuus tuottaa erittäin puhtaita materiaaleja sekä tehdä vaikeitakin erotuksia jopa 0,5 °C:n tarkkuudella. [6;7.]

Kuvassa 2 (s. 5) on esitetty spinning band -tislauksen toimintaperiaate. Tarkoituksena on erottaa alemmassa lämpötilassa kiehuva komponentti (Kuvassa A) korkeammassa lämpötilassa kiehovasta komponentista (Kuvassa B). Helpommin höyrystyvä komponentti A kulkeutuu ylöspäin lauhtuttimeen. Lauhtuttimeen kulkeutunut höyry lauhdutetaan takaisin nesteeksi. Osa lauhtuneesta nesteestä kerätään talteen tisleenä ja osa palautetaan takaisin kolonniin riippuen asetetusta palautussuhteesta. Kolonniin palautunut komponentti B virtaa alaspäin kolonnin seiniä pitkin painovoiman vaikutuksesta. Spiraalimuotoinen pyörivä spinning band pakottaa höyryn läheiseen kosketukseen kolonnin seinällä olevan lauhteen kanssa. Kontakti tapahtuu hyvin ohuessa kerroksessa tuhansia kertoja minuutissa, joka mahdollistaa erittäin tehokkaan erotuksen lyhyessä tislaukskolonnissa. [5.]



Kuva 2. Spinning band -tislauksen toimintaperiaate [5].

2.5 Spinning bandin käyttökohteita

Spinning band -tislaukselle on olemassa useita analyttisiä sovelluksia. Alla on esiteltyinä käyttökohteita, joihin spinning band -tislausta pystytään soveltamaan.

2.5.1 Öljyteollisuus

Öljyteollisuus on suurimpia spinning band -tislauksen käyttäjiä. Sitä käytetään useissa eri erotuksissa jossa tarvitaan todella hyvää fraktiointia. Raakaöljyä tislataan usein monel-nauhaa käyttäen. Kiehumusastian lämpötilan ylittäessä 225 °C ruostumattoman monel-teräksen korkea molybdeenipitoisuus maksimoi korroosion kestävyden. Raakaöl-

jä tislattaessa käytetään automaattista jakeiden kerääjää mukavuussyistä ja jotta välttyttäisiin tyhjiön rikkomiselta kerätessä jakeita talteen. Jakeet kerätään usein talteen kolmessa tai neljässä jaksossa. [6; 10.]

Ensimmäinen jakso tislataan ilmanpaineessa n. 200 °C:ssa, jonka jälkeen kiehutusastia jäädytetään ja aloitetaan toisen jakson tislaukseen 50 mmHg:n paineessa. Tislausta jatketaan siihen asti, kunnes höyry saavuttaa normaalia ilmanpainetta vastaavan 400 °C lämpötilan. Kiehutusastia jäädytetään jälleen ennen viimeistä jaksoa, joka suoritetaan yhden mmHg:n tai sitä pienemmässä paineessa, kunnes höyryn lämpötila on 500–550 °C. Systemin etuna on, että pieni raakaöljymäärä voidaan tislata melko nopeasti yhdessä tislaukskolonnissa. [6.]

2.5.2 Muut käyttökohteet

Spinning band -tislausta käytetään laajasti teollisuudessa myös erilaisiin makuihin ja tuoksuihin. Yksi esimerkki on 2-metyyli-1-butanolin (kiehumpiste 128 °C) erotus 3-metyyli-1-butanolista (kiehumpiste 128,5 °C). Näiden kahden aineen seoksesta on onnistuttu erottamaan aineet toisistaan, vaikka kiehumispisteiden ero on vain 0,5 °C. [6.]

Spinning band -tislausta on käytetty myös säteilylaboratoriossa standardien puhdistamiseksi. Standardeja tai halpoja kemikaaleja on ajettu kolonnilla jopa kahden viikon ajan, jonka jälkeen 50 - 67 % lähtötilavuudesta on otettu talteen ja puhdistettu erittäin kalliiksi tutkimusmateriaaliksi. Tällä tavalla on saatu jopa puhtaampia aineita, kuin on kaupallisesti mahdollista ostaa. Tämän jälkeen puhdistettuja aineita säteilytetään, jotta voidaan esimerkiksi tutkia hiilivetyjen hiukkasten hajoamista. [6.]

3 Biopohjaiset sovellutukset

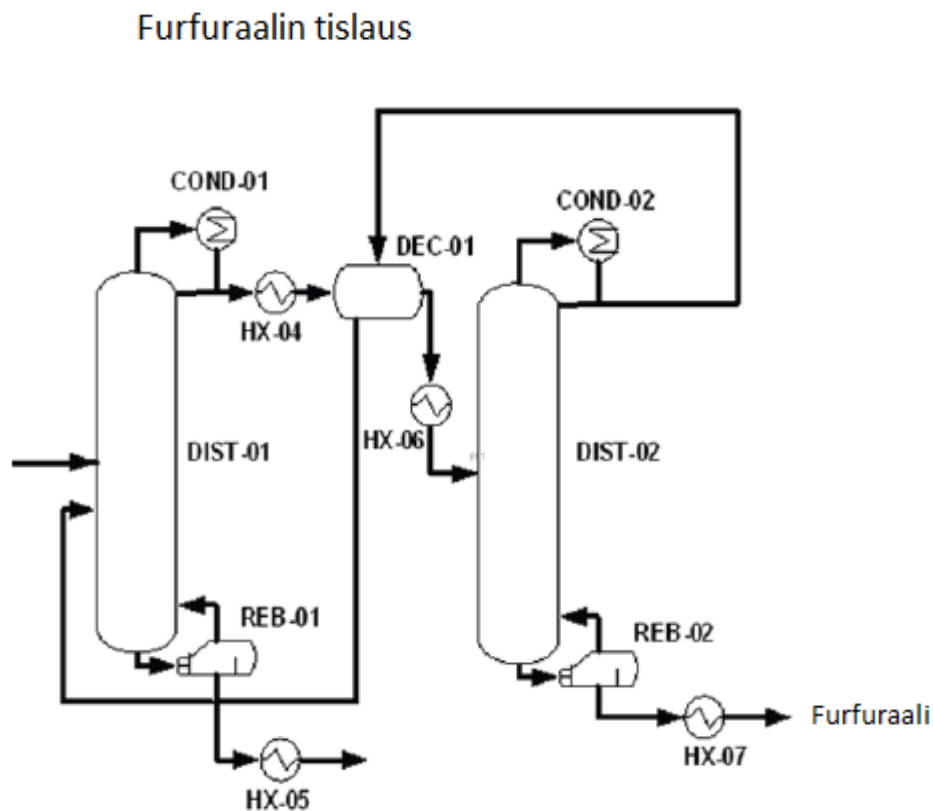
Energiankulutuksen jatkuva kasvu sekä uusiutumattomien luonnonvarojen, etenkin öljyn väheneminen maailmalla on käynnistänyt nestemäisten biopohjaisten polttoaineiden ja kemikaalien tuotannon vähitellen viime vuosina. Eloperäisistä aineista eli biomassasta tuotettujen polttoaineiden ja kemikaalien tarkoituksena on vähentää öljyriippuvuutta sekä hiilidioksidipäästöjä ja näin ollen hillitä ilmastonmuutosta. [8 s. 10; 9; 10.]

Mahdollisuus biomassasta tuotettujen kemikaalien ja polttoaineiden tuottamiseen on ollut jo pidemmän aikaa. Fossiiliset luonnonvarat, kuten öljy, ovat kuitenkin hallinneet sitä viime vuosisadalla kemian ja energian aloilla johtuen sen helpposta saatavuudesta suhteessa alhaiseen hintaan. Nykyään biopohjaiset polttoaineet ja kemikaalit ovat kuitenkin saamassa paljon myönteisempää kilpailuasemaa markkinoilla. Yksi tähän suuresti vaikuttavista tekijöistä on ihmisten lisääntynyt ympäristötietoisuus. Ja vaikka biomassasta tuotetun energian ja erityisesti biopolttoaineiden hyötyjä ympäristölle on kyseenalaistettu, niin viime aikoina biojalostamoiden alalla tapahtuneiden teknologisten edistysaskelten johdosta on syytä uskoa, että biomassasta voisi ehdottomasti olla pysyvä vaihtoehto fossiilille polttoaineille lähitulevaisuudessa. Yksi potentiaalisista biotuotteista on furfuraali, jonka kysyntä on viime vuosina kasvanut kovaa vauhtia. [11.]

Furfuraalia ($C_5H_4O_2$) saadaan pääsääntöisesti lignoselluloosapohjaisesta biomassasta joka koostuu hemiselluloosasta, lignoselluloosasta ja ligniinistä. Hydrolysoimalla lignoselluloosaa hemiselluloosasta saadaan pentoosisokereita kuten xyloosia ja arabinoosia, joista voidaan happokatalysoidun hydrolyysin avulla tuottaa furfuraalia. Hyviä lignoselluloosaraaka-aineita ovat esimerkiksi olki, ruoko, paperijätteet ja puut, joita saadaan maan ja metsätalouden sivuvirroista tai jätteistä. [11.]

Furfuraalia saadaan myös tislaamalla sitä laimeista vesiliuoksista, jota tässäkin työssä oli alun perin tarkoituksena tutkia. Kaikki tähän mennessä tunnetut prosessit, jossa pentooseista tuotetaan furfuraalia, tuottavat myös virran joka sisältää 90 % vettä ja 6 % furfuraalia. Tämä on kuitenkin alle atseotrooppisen pisteen, jonka vesi muodostaa furfuraalin kanssa, kun vesiliuos sisältää 35 paino-% furfuraalia. Furfuraalin kiehumispiste on 161,7 °C normaalissa ilmanpaineessa, kun taas aseotroopin kiehumispiste on 97,85 °C.

Perinteinen furfuraalin tislus furfuraalin ja veden seoksesta koostuu kahdesta eri tislauksesta (Kuvassa 3). Ensimmäisessä tislaukskolonnissa saadaan tisleenä seos, jossa on 30 paino-% furfuraalia. Tämän jälkeen tisle lauhdutetaan ja syötetään säiliöön, jossa se erottuu itsestään laimeaksi ja rikkaaksi furfuraaliseokseksi. Tämä neste-nesteutto on mahdollista, koska furfuraalilla on rajallinen liukoisuus veteen (8,3 paino-% 20 °C:n lämpötilassa). Tislaamalla rikkaampi furfuraali seos saadaan 99 % puhdasta furfuraalia. Tislus on kuitenkin kaiken kaikkiaan paljon energiaa kuluttava prosessi furfuraalin saamista varten, ja sen takia yritetään jatkuvasti kehittää uusia menetelmiä sen tuottamiseksi. [12 s. 49.]



Kuva 3. Furfuraalin tislusprosessi [12].

Furfuraalin jatkojalostusmahdollisuudet ovat syy siihen, miksi siitä ollaan kiinnostuneita ja miksi sitä on viime aikoina alettu tutkia entistä enemmän. Tähän mennessä furfuraalia on käytetty lähinnä synteesissä kemiallisten tuotteiden, kuten esimerkiksi nailonin, voiteluaineiden ja liuottimien, liimojen, lääkkeiden ja muovien valmistuksessa. Furfuraalia

harkitaan nestemäisten hiilivetyjen ja bensiinin lisäaineiden, kuten 2-metyylitetrahydrofuraanin (2-MTHF) lähtökemikaaliksi. [13; 14.]

2-MTHF:a voidaan katalyyttisen hydrauksen avulla käyttää P-sarjan polttoaineissa. P-sarjan polttoaineet ovat uusiutuvia, muusta kuin raakaöljystä valmistettuja nestemäisiä polttoaineita, jotka voivat korvata bensiinin. Ne ovat metyylitetrahydrofuraanista (MTHF), etanolista, butaanista ja pentaaneista muodostuvia seoksia. Riippuen koostumuksesta, ne sisältävät 60–100 % biokomponentteja, jossa etanolia ja MTHF:a voidaan tuottaa lignoselluloosasta. MTHF on happipitoinen polttoaineen lisäaine, jolla on sama oktaaniluku (n. 87) kuin tavallisella bensiinillä ja korkeampi lämpöarvo (32 MJ/kg) kuin etanolilla (26,7 MJ/kg). [13.]

Biomassasta tuotettu furfuraali on myös lupaava materiaali alkaanien synteeseille, jotka ovat polttoaineen peruskomponentteja. On kehitelty menetelmä, jolla voidaan tuottaa nestettä alkaaneista, joiden hiiliatomien lukumäärä vaihtelee seitsemästä kymmeneen (C7–C10), joita taas voidaan käyttää polttoaineen komponentteina. Viime vuosien yksi isoimmista edistysaskeleista on kuitenkin hollantilaisen yrityksen Avantiumin kehittämä menetelmä, jolla voidaan tuottaa arvokkaita kemikaaleja, polymeerejä ja korkea-arvoisia polttoaineita. Menetelmä perustuu biomassasta saatavien pentoosien lisäksi myös heksoosisokerien muuntamiseen. Näiden seos muunnetaan furaaniyhdisteiksi alkoholin kanssa ja se jatkokäsitellään hydrausreaktiolla tai eetterireaktiolla. Tästä syntyneitä komponentteja on onnistuttu käyttämään onnistuneesti Avantiumin omissa moottoritesteissä yhdessä tavallisen dieselin kanssa muodostetulla seoksella. Moottoria käytettiin 90 minuutin ajan tällä seoksella ilman ongelmia tavallisessa dieselmoottorissa, ja tulokset osoittivat, että päästöt olivat huomattavasti pienempiä kuin perinteistä polttoainetta käytämällä. [15, s. 988-989.]

Tähän asti kuitenkin suurin furfuraalin johdannainen on kaupallisesta näkökulmasta ollut furfuryylialkoholi ($C_5H_6O_2$). Se on erityisen tärkeä raaka-aine polymeeriteollisuudessa, ja yli 85 % maailmalla tuotetusta furfuryylialkoholista menee furaanihartsien tuotantoon. Sitä on käytetty myös liuottimina, makujen ja tuoksujen kemikaalina, torjunta-aineena ja lääkealan tuotteissa. Se valmistetaan furfuraalista katalyyttisellä hydrauksella. [15, s.987.]

4 Kokeellinen osuus

4.1 Spinning band -tisluslaitteisto

Tässä insinööriyössä käytettiin B/R Instrumentin valmistamaa 36/100 spinning band -tisluslaitteistoa (Kuva 4 s. 11). Tisluslaitteisto koostuu kolonniosasta, lasikomponenteista, teflon-nauhasta, keittoastiasta sekä automaattisesta tislusjärjestelmästä. Kolonni on 90 cm pitkä ja halkaisijaltaan 8 mm. Pituutensa ansiosta se pystyy luomaan jopa 200 teoreettista pohjaa ja erottamaan tehokkaasti komponentteja, joiden kiehumispisteet ovat lähellä toisiaan. Kolonnilla on mahdollisuus operoida myös alipaineessa erillisen vakuujärjestelmän ansiosta, sekä kerätä eri jakeita talteen sulkematta vakuumia välillä. [16.]

Spinning band -tislus perustuu kolonnin sisällä pyörivään spiraalinmuotoiseen nauhaan. Nauha pyörii noin 2 200 kierrosta minuutissa maksimoidakseen höyryn ja nesteen kontaktin kolonnissa. Kolonnin seinää pitkin valuva lauhde pakotetaan pyörivän nauhan avulla ylöspäin kulkeutuvan höyryn kanssa, ja näin saadaan aikaan tehokas erotus lyhyessäkin kolonnissa. Nauha on valmistettu teflonista, mutta vaihtoehtoisesti voidaan käyttää myös monel-nauhaa. Monel-nauhaa käytetään yleensä vain, jos teflon-nauhan toiminta-alue ylitetään (n. 200 °C) tai jos esiintyy harvinaisia yhteensopivuusongelmia teflon-nauhan kanssa. [16; 17]

Tisluslaitteistoon kuuluu myös siihen erikseen hankittu MKS Instrumentin alipainelaitteisto, joka koostuu vakuumpumpusta, ”kylmäträpistä” (coldtrap), sekä ohjauslaitteesta. Lukuisista yrityksistä huolimatta alipainelaitteistoa ei kuitenkaan saatu toimimaan. Alipaine saatiin luotua, mutta sitä ei ollut mahdollista säätää ohjauslaitteella, koska alipaineventtiili ei reagoanut säätöihin. Näin ollen ei päästy kokeilemaan koeajoissa alipainetislusta, sekä analysoimaan sen vaikutusta komponenttien erotukseen.



Kuva 4. Työssä käytetty spinning band -tisluslaitteisto.

4.2 Kemikaalit

Koeajoihin oli tärkeää saada kemikaalit, joiden kiehumispisteet ovat lähellä toisiaan. Valittiin koulun kemikaalivarastosta kiehumispisteiden perusteella metyyli-isobutyryliketoni eli MIK (J.T. Baker $\geq 99,0\%$) sekä etikkahappo (J.T. Baker $99,7\%$). Kirjallisuuslähteestä riippuen aineiden kiehumispisteiden ero on n. $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, MIK:n kiehumispiste on n. $115,3\text{--}118\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja etikkahapon kiehumispiste on $118,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Seoksen koostumus oli $50\text{ mol-}\%$ etikkahappoa ja $50\text{ mol-}\%$ MIK:a.

4.3 Koeajot

Koeajot suoritettiin normaalissa ilmanpaineessa. Koeajoja suoritettiin useampia, mutta vain kaksi kertaa onnistuneesti, joista saatiin tislettä analysoitavaksi. Koeajoissa käytettiin molemmilla kerroilla samoja kemikaaleja samoissa suhteissa toisiinsa nähden, myös tisläolosuhteet pidettiin täysin samoina.

Seosta lämmitettiin ulkoisella kiehuttimella, mikä mahdollisti lämpötilansäädön tislauksen aikana. Tällä tavalla voitiin estää kolonnin tulviminen keskeyttämättä koeajoa. Tisläuslaitteiston alkuperäisellä lämmittimellä tämä ei olisi ollut mahdollista. Pohjan lämpötila pysyi samana molemmissa tislauksissa n. $118\text{--}119\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Nesteen lämmitessä helpommin haihtuva komponentti, tässä tapauksessa MIK, rikastui höyryfaasiin. Höyry nousi kolonnin läpi jäähdyttimelle, jonka jälkeen se palautui takaisin kolonniin. Kierto jatkui siihen asti, kunnes kolonnin huipun lämpötila oli kohonnut $100\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan. Tämän jälkeen oli minuutin pituinen viipymäaika, jonka jälkeen solenoidiventtiili alkoi aukeamaan määritetyn palautussuhteen mukaan, joka oli yksi sekunti auki ja yksi sekunti kiinni (1:1). Tislettä kerääntyi talteen ja tisläus päätettiin, kun näytepulloon sopiva määrä tislettä oli saatu kerättyä. Tämän jälkeen näytteet analysoitiin kaasukromatografilla, jonka avulla selvitettiin, kuinka hyvin MIK oli erottunut etikkahaposta.

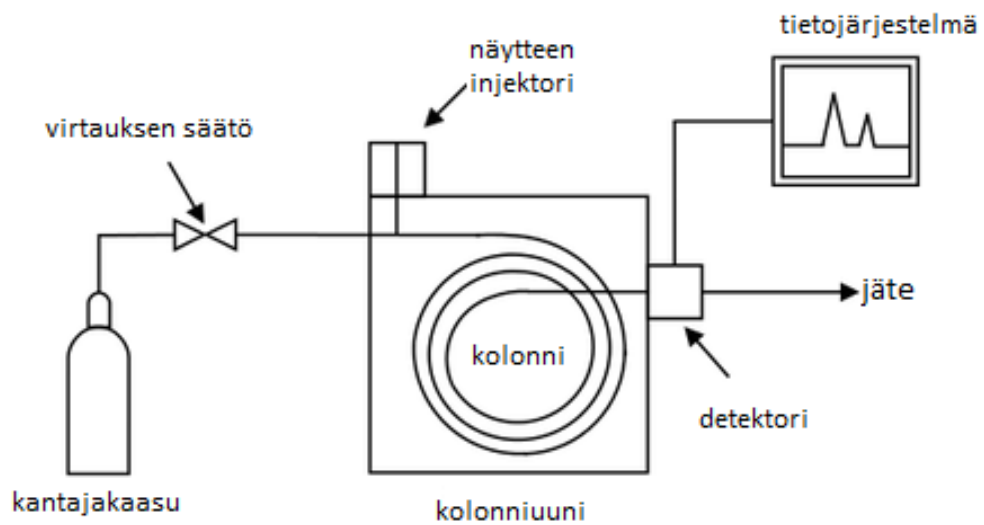
Koeajoja suorittaessa tisläuskolonni alkoi tulvia useamman kerran, jonka takia tisläus jouduttiin keskeyttämään ja aloittamaan alusta. Kolonni ei onnistunut pääsemään tasapainotilaan nesteen ja höyryn kanssa, kun solenoidiventtiilille asetettu avautumisarvo oli liian korkea. Tulviminen onnistuttiin estämään käyttämällä $100\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaa avautumisarvona.

5 Tulokset

5.1 Analyysiaineiston esittely

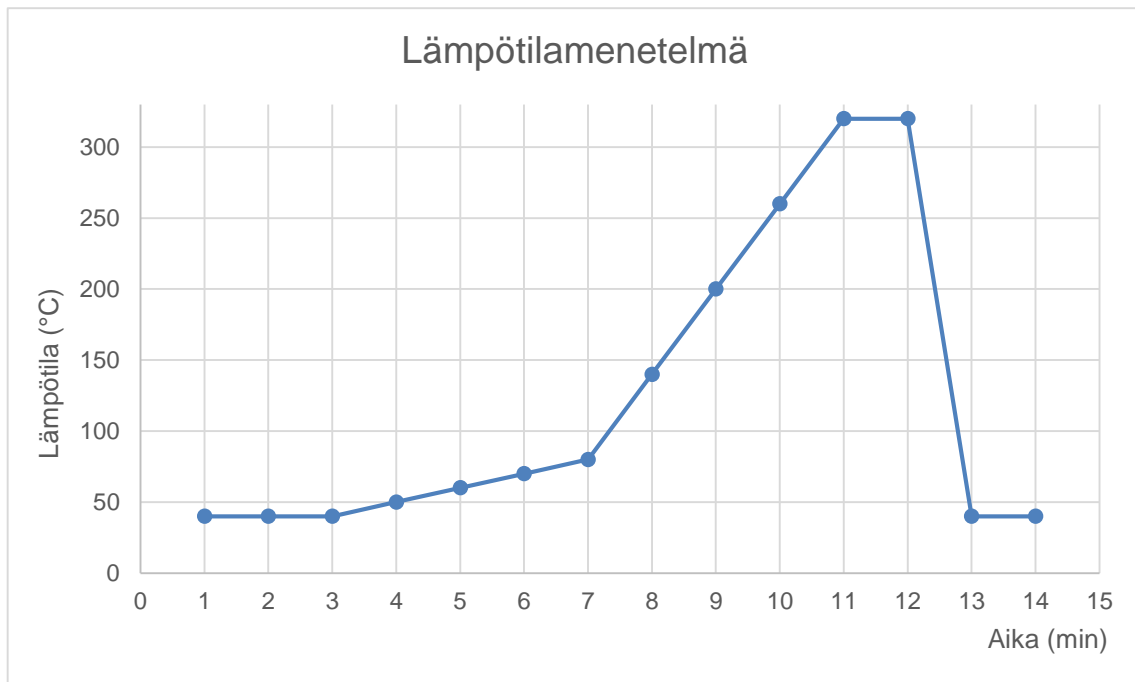
Kaasukromatografi on helposti haihtuvien aineiden analysointiin tarkoitettu erotusmenetelmä. Kaasukromatografinen erotus perustuu liikkuvaan kaasufaasiin ja paikallaan pysyvään stationäärifaasiin, kun kaasumaiset yhdisteet jakautuvat näiden kahden välillä. Liikkuvana faasina eli kantokaasuna käytetään yleensä inerttiä kaasua, vetyä, typpeä, heliumia tai argonia. Paikallaan pysyvänä stationäärifaasina on kantaja-aineeseen tai lasipintaan sidottu nestefaasi. [19.]

Analysoitava näyte syötetään sopivaan liuottimeen liuotettuna injektoriin eli näytteenottoyksikköön, jossa se höyrystyy noin 200 °C:n lämpötilassa. Tämän jälkeen kantokaasun avulla höyrystyneet komponentit virtaavat kapillaarikoloniin, jonka sisäseinä toimii stationäärifaasin kantajana. Stationäärifaasista riippuen komponenteilla on erilaisia vuorovaikutuksia käytettävään stationäärifaasiin. Näin komponentit erottuvat toisistaan ja liikkuvat eri nopeuksilla vuorotellen kolonnin läpi detektorille, jossa komponentit voidaan tunnistaa ja määrittää niiden pitoisuus. Detektori eli ilmaisimittaa näytteen määrän ja tuottaen niistä signaalin. Signaali kulkeutuu tietojärjestelmään, joka luo kromatogrammin. Yleensä tietojärjestelmä integroi piikit automaattisesti, esittää laskelmat ja tulostaa raportin, jossa on ilmoitettu kvantitatiiviset tulokset ja retentioajat. Kuvassa 5 on esitettynä kaasukromatografian toimintaperiaate. [17; 19; 20]



Kuva 5. Kaasukromatografian toimintaperiaate [21].

Tässä insinööriyössä tulosten analysoinnissa käytettiin Agilent Technologiesin 7890A -kaasukromatografiaa. Analysointia varten käytettävän metodin valinnassa konsultoitii Metropolian henkilökuntaa. Käytetty metodi oli aiemmin hyväksi havaittu. Näytteet analysoiitiin liekki-ionidetektorin (FID) sisältävällä kaasukromatografilla, joka oli varustettu 30 m x 0,250 mm:n kolonnilla (HP-5MS) ja 0,25 µm:n paksuisella stationääri faasilla. Kuvassa 6 (s. 15) on esitetty analyysiä varten luotu lämpötilamenetelmä (40 °C, 3 min, 10 °C/min - > 80 °C -> 60 °C/min -> 320 °C, split 100:1, näytettä 0,5 µl), jolla komponentit saatiin erotettua toisistaan. Analyyseissä käytettiin liuottimena dikloorimetaania (Emsure).



Kuva 6. Metodissa käytetty lämpötilamenetelmä kuvattuna.

5.2 Tulokset

Ensimmäiseksi kaasukromatografilla ajettiin tislauksessa käytetyt kemikaalit MIK ja etikkahappo puhtaina aineina liuottimena käytettyyn dikloorimetaaniin liuotettuina. Näytteet valmistettiin pipetoimalla kumpaakin ainetta 0,1 ml omaan näytepulloon, jonka jälkeen ne laimennettiin dikloorimetaanilla 1,5 ml:aan. Tämän jälkeen kemikaalit ajettiin kaasukromatografilla yksi kerralla, jotta saatiin selville niiden retentioaika. Retentioaika kertoo missä ajassa yhdiste kulkee laitteiston läpi.

Seuraavaksi ajettiin tisleet sekä syöttönä käytetty seos dikloorimetaaniin liuotettuina. Analysoitavat näytteet valmistettiin samalla tavalla pipetoimalla 0,1 ml tisleettä omiin näytepulloihin, jonka jälkeen ne laimennettiin dikloorimetaanilla 1,5 ml:aan.

Ajojen jälkeen saatiin tisleistä ja syötöstä retentioajat, joita vertailemalla puhtaiden aineiden retentioaikoihin voitiin tunnistaa tisleissä ja syötössä olevien aineiden koostumus sekä laskea kaasukromatografian piirtämistä kromatogrammeista MIK:n ja etikkahapon suhde toisiinsa nähden piikkien pinta-alojen avulla. Taulukossa 1 on laskettuna kromatogrammeista saatujen MIK:n ja etikkahapon piikkien pinta-alojen suhde toisiinsa syötössä sekä kahdessa tisleessä. Kaikki kromatografilla suoritettujen ajojen tulokset on esitetty liitteissä 1,2,3,4 ja 5.

Taulukko 1. Syötteen ja tisleiden koostumukset laskettuna

	Syöte	Tisle 1	Tisle 2
MIK (%)	83,7	84,9	85,7
Etikkahappo (%)	16,3	15,1	14,3
yht. (%)	100,0	100,0	100,0

Tulokset osoittavat, että syöte sisältää 83,7 % MIK:ia ja 16,3 % etikkahappoa. Tislauksien jälkeen MIK:n määrä olisi noussut ainoastaan 1,2 prosenttiyksikköä ensimmäisessä tislauksessa ja 2 prosenttiyksikköä toisessa tislauksessa. Näitä tuloksia voidaan pitää melko huonoina ja niistä voidaan päätellä, että tisluslaitteistolla tarvitaan paljon lisää koeajoja, kuten myös analyysimenetelmän kehittämistä.

6 Yhteenveto

Tässä insinööriyössä tutkittiin spinning band -tislauslaitteistoa ja sen kykyä erottaa kolonnin erikoisuuden mukaisesti lähellä toisiaan kiehuvat komponentit toisistaan. Metyyliisobutyylketonista ja etikkahaposta valmistettuja seoksia tislattiin tislauslaitteistolla. Luokuisista yrityksistä huolimatta kuitenkin vain kaksi kertaa tislauksa saatiin vietyä loppuun asti. Syöttönä käytettyä seosta ja saatuja tisleitä analysoitiin kaasukromatografilla, jonka jälkeen MIK:n ja etikkahapon suhdetta voitiin verrata alku- ja lopputilanteissa.

Kaasukromatografista saadut kromatogrammit, jotka ovat esitettynä liitteissä 1, 2 ja 3 osoittivat, että komponentit olivat erottuneet toisistaan todella huonosti lähtötilanteeseen verrattuna. Vaikka tislauksa suoritettiin kaksi kertaa onnistuneesti, niin MIK:n ja etikkahapon suhde on molemmissa lähes sama. Tällä aikataululla suoritettujen koeajojen perusteella voidaan päätellä, että tislauslaitteisto ei toimi kunnolla tai sitä ei ole osattu ajaa oikealla tavalla. Näin ollen tislauslaitteistoa ei voida käyttää opetus- tai tutkimuskäyttöön Metropolia Ammattikorkeakoulussa, vaan se vaatii lisää paneutumista, jotta tislauslaitteiston ominaisuuksista saadaan paras mahdollinen hyöty irti.

Työ onnistui mielestäni kohtalaisesti, joskin se jätti paljon kysymysmerkkejä koskien spinning band -tislauslaitteistoa. Tislauskolonnin tulvimisen lisäksi työssä kohdattiin muitakin ongelmia. Kaasukromatografissa oli ollut rikkinäinen inletin tiiviste, joka saatiin selville vasta jälkeinpäin. Sen vaikutusta analysoituihin tuloksiin on vaikea jälkeinpäin arvailla, mutta vertaamalla kromatogrammeja puhtaina ajettuihin MIK:iin ja etikkahappoon, jotka on esitetty liitteissä 4 ja 5, voidaan päätellä, että sillä ei olisi ollut vaikutusta lopputulokseen. Kromatogrammeista voidaan myös päätellä, että etikkahappo ei selvästikään soveltunut kaasukromatografissa olevalla kolonnille. Tämä on havaittavissa lähes jokaisessa kromatogrammissa ”häntimisenä”, ennen etikkahapon piikkiä.

Tämä insinööriyö antaa kuitenkin hyvän pohjan seuraavalle, joka haluaa kyseistä spinning band -tislauslaitteistoa tutkia. Toimenpiteinä suosittelisin koeajoihin komponentteja, joiden kiehumispisteiden ero olisi reilusti enemmän kuin yksi tai kaksi astetta. Lisäksi suuremmalla palautussuhteella, kuin tässä työssä käytetyllä 1:1:llä voitaisiin saavuttaa puhtaampia tisleitä. Lisäksi tulosten analysoinnissa kaasukromatografilla voitaisiin har-

kita dikloorimetaanin sijaan toista liuotinta, kuten esimerkiksi tolueenia tai etyyliasetaatia. Vaihtoehtoisesti myös sisäistä standardia käyttämällä voitaisiin päästä luotettavampiin tuloksiin.

Lähteet

- 1 Pihkala, Juhani 2011, Juvenes Print, Tampere. Prosessiteknikka: Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit.
- 2 Männynsalo, Jarkko. 2014. Aineensiirto. Opetusmateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 3 Mecklin, Mika., Malila, Kari., Tuomikoski, Päivi., Rousu, Jussi., Tamminen, Esa., Pakarinen, Marika., Harju, Jouni. 2012. Tislauksen perusteet. Nesteen sisäinen opetusmateriaali.
- 4 Kim, Ji-Joo., Diwekar, Urmila. 2005. Batch Distillation. Verkkodokumentti. <<http://www.vri-custom.org/pdfs/chapter6.pdf>>. Luettu 16.3.2016.
- 5 Anonyymi. Verkkodokumentti. Spinning band distillation. <<https://www.fractional-distillation.com/spinning-band-distillation.html>>. Luettu: 16.3.2016.
- 6 Anonyymi. 2001. B/R Instrument Corp. Analytical Applications of Spinning Band Stills.
- 7 Armarego, Wilfried., Chai, Christina. 2013. Purification of Laboratory Chemicals: Butterworth-Heinemann.
- 8 Le Cao, Nhien., Nguyen V.D.L., Sangyong, Kim., Moonyong, Lee. 2016 Artikkel. Design and optimization of intensified biorefinery process for furfural production through a systematic procedure. s.10
- 9 Anonyymi. Biopolttoaineet. Verkkodokumentti. <<http://www.oil.fi/fi/ymparisto/biopolttoaineet>>. Luettu 20.4.2016.
- 10 Anonyymi. Öljy. Verkkodokumentti. <<http://www.oil.fi/fi/oljyvarat/oljyvarojen-maara>>. Luettu 20.4.2016.
- 11 Marcotullio, Gianluca. 2011 Tutkielma. The Chemistry and Technology of Furfural Production in Modern Lignocellulose-Feedstock Biorefineries. s. 155
- 12 Montastruc, Ludovic., Ajao, Olumoye., Marinova, Mariya., Barreto Do Carmo, Catarina., Domenech, Serge. Hemicellulose biorefinery for furfural production: Energy Requirement Analysis and Minimization. Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes. Vol.1, No.3, 2011, s. 48-53.

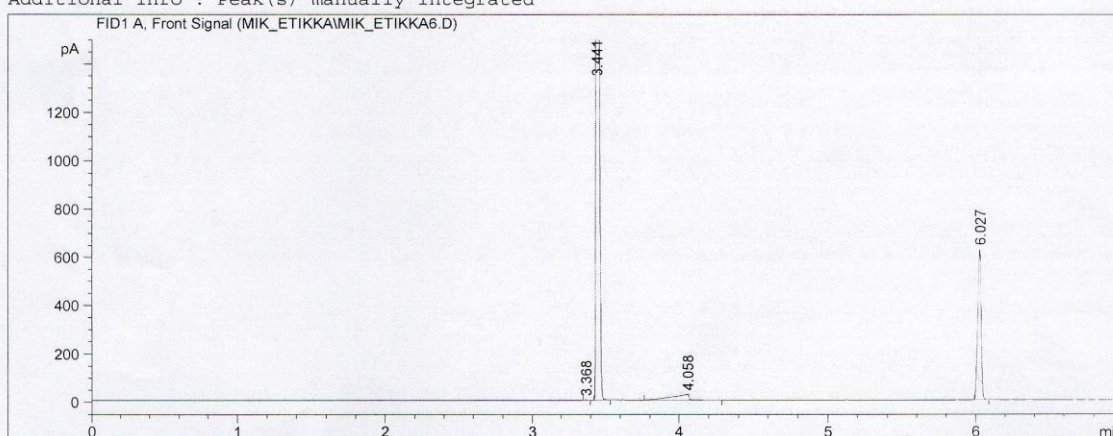
- 13 Anonyymi. 2006. Furfural Chemicals and Biofuels from Agriculture. Wondu Business and Technology Services.
- 14 Dukka, Saitak., De, Sudipta., Saha, Basudeb., Alam, Imteyaz. 2012. Artikkele. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels. Laboratory of Catalysis, Department of Chemistry.
- 15 Malinowski, Artur., Wardzinska, Dorota. 2012. Automotive industry institute, Department of Fuels and Renewable Energy, Warsaw. Catalytic conversion of furfural towards fuel biocomponents. s. 987- 990.
- 16 Anonyymi. B/R Instrument Corp. Verkkodokumentti. <<https://www.brinstrument.com/fractional-distillation/fractional-distillation-36.php>>. Luettu: 13.4.2016.
- 17 De Diego Toribio, Ivan. 2001. Insinöörityö. Vacuum batch distillation of cyclohexane from synthesis product.
- 18 Anonyymi. B/R Instrument Corp. Spinning bands. Verkkodokumentti. <http://www.solvent-recycling.com/spinning_bands.html>. Luettu: 17.3.2016.
- 19 Toivonen, Jukka. 2012. Analyttinen kemia. Opetusmateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 20 Anonyymi. Kaasukromatografia. Verkkodokumentti. <http://www03.edu.fi/oppi-materiaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_2-5_kaasukromatografia.html>. Luettu 19.4.2016.
- 21 Anonyymi. Kaasukromatografia. Verkkodokumentti. <<http://www.wikiwand.com/fi/Kaasukromatografia>>. Luettu: 27.4.2016

Syötteen kromatogrammi

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MIK_ETIKKA\MIK_ETIKKA6.D
Sample Name: Syöte

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 101
Injection Date  : 4/29/2016 1:09:25 PM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 0.5 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\MIK_ETIKKA.M
Last changed   : 4/25/2016 2:35:43 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\MIK_ETIKKA.M
Last changed   : 4/29/2016 1:34:55 PM by SYSTEM
                (modified after loading)
Additional Info : Peak(s) manually integrated
    
```



Area Percent Report

```

Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

	Retentioaika (min)
Etikkahappo	4.058
MIK	6.027

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	3.368	BB	0.0156	1.61593	1.62082	0.02297
2	3.441	BB S	0.0189	5806.32031	4558.81006	82.52461
3	4.058	BB	0.1087	204.59096	23.93720	2.90783
4	6.027	BB	0.0261	1021.80664	623.84637	14.52283
5	11.107	BB	0.0168	1.53133	1.40050	0.02176

Totals : 7035.86518 5209.61494

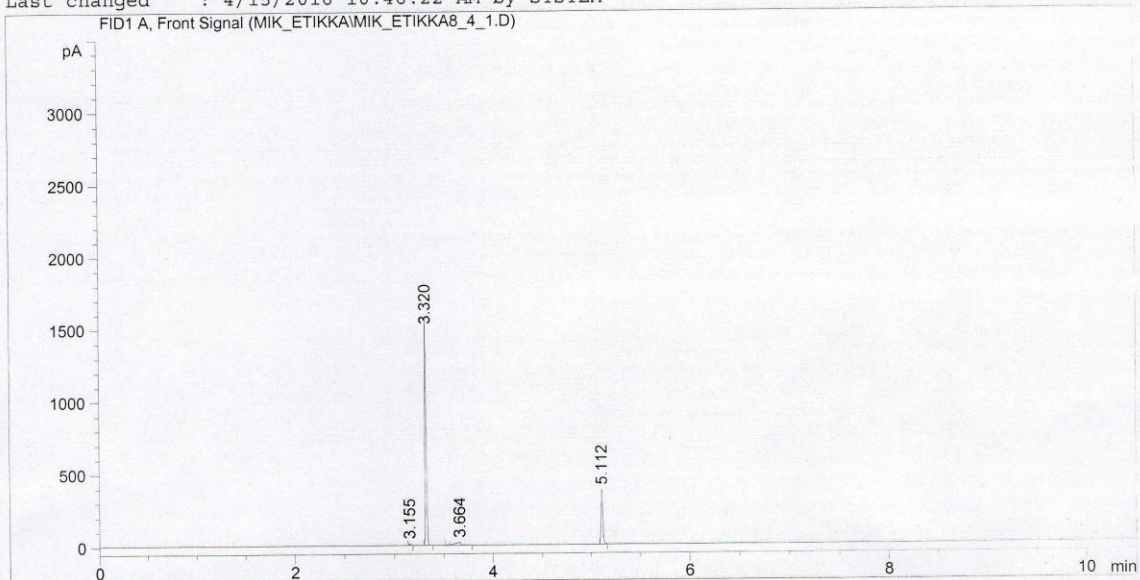
*** End of Report ***

Tisleen 1 kromatogrammi

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MIK_ETIKKA\MIK_ETIKKA8_4_1.D
 Sample Name: Tisle 1

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 103
Injection Date  : 4/15/2016 12:03:02 PM      Inj       :    1
                                                Inj Volume: 1 µl
                                                Actual Inj Volume: 0.1 µl
Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File   : C:\CHEM32\1\SEQUENCE\MIK_ETIKKA_4.S
Method          : C:\CHEM32\1\METHODS\MIK_ETIKKA.M
Last changed    : 4/15/2016 10:46:22 AM by SYSTEM
    
```



Area Percent Report

```

Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

	Retentioaika (min)
Etikkahappo	3.664
MIK	5.112

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	3.155	BB	0.0153	12.52531	12.97615	0.60543
2	3.320	BB S	0.0158	1504.68494	1492.72668	72.73167
3	3.664	BB	0.0556	83.56792	18.90901	4.03941
4	5.112	BB	0.0196	468.03864	375.08063	22.62349

Totals : 2068.81680 1899.69248

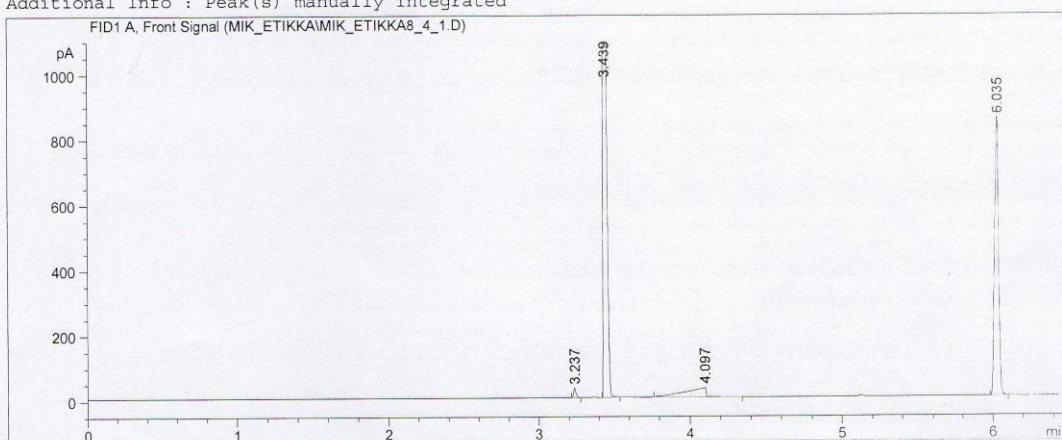
*** End of Report ***

Tisleen 2 kromatogrammi

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MIK_ETIKKA\MIK_ETIKKA8_4_1.D
Sample Name: Tisle 2

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 101
Injection Date  : 4/25/2016 2:37:52 PM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence ! Actual Inj Volume : 0.5 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\METHODS\MIK_ETIKKA.M
Last changed   : 4/25/2016 2:35:43 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\MIK_ETIKKA.M
Last changed   : 4/25/2016 3:20:02 PM by SYSTEM
                (modified after loading)
Additional Info : Peak(s) manually integrated
    
```



Area Percent Report

```

Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

	Retentioaika (min)
Etikkahappo	4.097
MIK	6.035

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	3.237	BB	0.0168	31.46812	28.72582	0.45232
2	3.439	BB S	0.0176	5068.54150	4352.34619	72.85517
3	4.097	BB	0.1163	266.36606	28.44411	3.82874
4	6.035	BB	0.0308	1590.63428	849.92780	22.86376

Totals : 6957.00996 5259.44392

*** End of Report ***

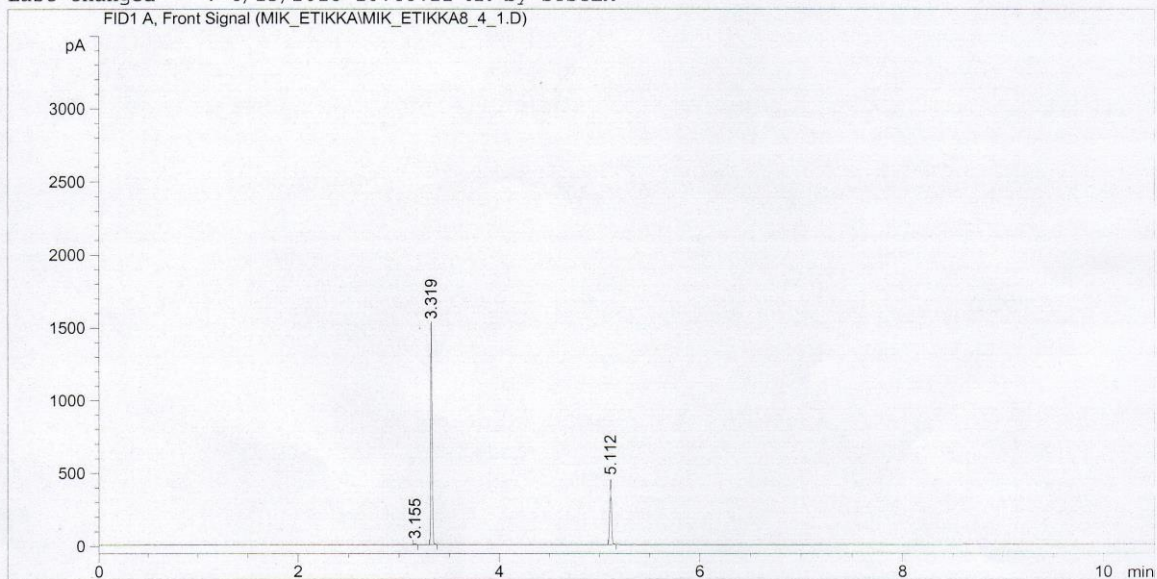
Puhtaan MIK:n kromatogrammi

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MIK_ETIKKA\MIK_ETIKKA8_4_1.D
Sample Name: Puhdas MIK

=====

Acq. Operator	: SYSTEM	Seq. Line	: 1
Acq. Instrument	: 7890A	Location	: Vial 101
Injection Date	: 4/15/2016 1:22:29 PM	Inj	: 1
		Inj Volume	: 1 µl
		Actual Inj Volume	: 0.1 µl

Different Inj Volume from Sequence !
Sequence File : C:\CHEM32\1\SEQUENCE\MIK_ETIKKA_1.S
Method : C:\CHEM32\1\METHODS\MIK_ETIKKA.M
Last changed : 4/15/2016 10:46:22 AM by SYSTEM



=====
Area Percent Report
=====

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	3.155	BB	0.0153	9.92129	10.19874	0.48388
2	3.319	BB	0.0154	1477.80530	1516.22583	72.07505
3	5.112	BB	0.0198	562.64362	443.17795	27.44107

Totals : 2050.37020 1969.60252

=====
*** End of Report ***

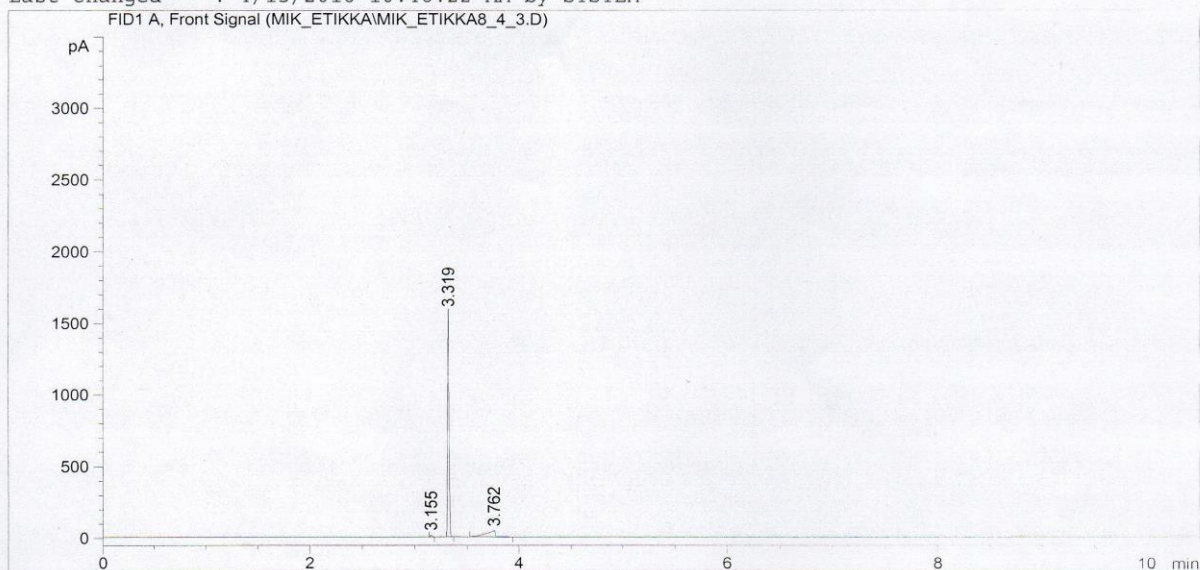
Puhtaan etikkahapon kromatogrammi

Data File C:\CHEM32\1\DATA\MIK_ETIKKA\MIK_ETIKKA8_4_3.D
Sample Name: Puhdas etikkahappo

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : 7890A                      Location  : Vial 102
Injection Date  : 4/15/2016 11:32:39 AM      Inj       :    1
                                           Inj Volume: 1 µl
Different Inj Volume from Sequence !      Actual Inj Volume : 0.1 µl
Sequence File   : C:\CHEM32\1\SEQUENCE\MIK_ETIKKA_3.S
Method          : C:\CHEM32\1\METHODS\MIK_ETIKKA.M
Last changed    : 4/15/2016 10:46:22 AM by SYSTEM
=====

```



Area Percent Report

```

=====
Sorted By      :      Signal
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

Signal 1: FID1 A, Front Signal

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	3.155	BB	0.0155	12.24594	12.46322	0.66891
2	3.319	BB	0.0155	1546.66638	1574.33386	84.48298
3	3.762	BB	0.0782	271.83090	42.76778	14.84812

Totals : 1830.74323 1629.56486

*** End of Report ***