

Noora Muhola

Tislausmenetelmien vertailu diesel- ja lentopetrolinäytteillä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Insinöörityö

13.5.2017

Tekijä(t) Otsikko	Noora Muhola Tislausmenetelmien vertailu diesel- ja lentopetrolinäytteillä
Sivumäärä Aika	32 sivua + 13 liitettä 13.5.2017
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Bio- ja elintarviketekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	
Ohjaaja(t)	Lehtori Mikko Halsas Laboratorioesimies Hanna Kulmala-Hanioja
<p>Insinööriyön tavoitteena oli vertailla kahta vaihtoehtoista tislausmenetelmää (mikro- ja GC-tislaus) normaaliin tislaukseen diesel- ja lentopetrolinäytteiden analysoinnissa. Tavoitteena oli myös selvittää, olisiko mikrotislaus soveltuva normaalin tislauksen korvaajaksi ja millaisia vahvuuksia ja heikkouksia sillä on suhteessa GC-tislaukseen. Lisäksi haluttiin tutkia, miten vaihtoehtoisten tislausmenetelmien muunnoskaavat toimivat eri polttoainetyypeillä ja tuottavatko biopohjaiset polttoaineet ongelmia vaihtoehtoisilla menetelmillä.</p> <p>Työssä käytiin läpi alkuperäinen, standardiin ASTM D86 perustuva automaattinen tislauslaitteisto sekä laitteet vaihtoehtoisille menetelmille, mikrotislaukselle (ASTM D7345) ja GC-tislaukselle (ASTM D2887). Tehdyn katsauksen perusteella mikrotislauslaitteisto osoittautui toimintaperiaatteeltaan varsin samankaltaiseksi alkuperäisen tislauksen kanssa. Sen tehokkuus perustuu pitkälti pienemmän näytemäärän analysointiin ja tarkempien paineanturien hyväksikäyttöön. Sen sijaan GC-tislauksen toimintaperiaate osoittautui varsin poikkeavaksi kahteen muuhun menetelmään nähden. Tarkkaan ottaen menetelmä ei käytä tislausta, vaan näytekomponenttien erottelu perustuu komponenttien erilaiseen viipymään kaasukromatografian kapillaarikolonissa.</p> <p>Kokeellinen tutkimus toteutettiin tutkimalla 13 polttoainenäytettä, joista kaksi oli lentopetroleita ja loput dieselinäytteitä. Kukin näyte analysoitiin kolmella eri analyysimenetelmällä ja mittaukset kullakin menetelmällä toistettiin vielä kolmeen kertaan. Tuloksiksi kirjattiin lämpötilat eri saantoprosenttien funktiona. Tuloksista laskettiin tämän jälkeen menetelmien sisäiset ja menetelmien väliset toistettavuuksien/uusittavuuksien arvot ja myös näytteiden vaatimustenmukaisuus polttoaineiden laatuvaatimuksia vasten tarkistettiin.</p> <p>Tuloksien perusteella voitiin todeta, että mikrotislaus soveltuu varsin hyvin kaikkien tutkittujen näytteiden analysointiin. Se ei saavuttanut aivan yhtä hyvää toistettavuutta kuin GC-tislaus, mutta keskihajontojen perusteella sen tarkkuus oli samaa suuruusluokkaa tavallisen tislauksen kanssa. Se suoriutui myös varsin hyvin biopolttoaineiden analysoinnista toisin kuin GC-tislaus, jonka muunnoskaavat eivät toimineet biodieseleillä. Täten mikrotislausta voidaan suositella tutkittujen näytteiden analysointiin, mutta laajempaa validointia vielä tarvitaan. Kaiken kaikkiaan voidaan sanoa, että työ saavutti sille asetetut tavoitteet.</p>	
Avainsanat	tislaus, mikrotislaus, kaasukromatografinen kiehumisaluejakauma, diesel, lentopetroli

Author(s) Title	Noora Muhola Comparison of Distillation Methods for Diesel and Aviation Fuel Samples
Number of Pages Date	32 pages + 13 appendices 13 May 2017
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Food Engineering
Specialisation option	
Instructor(s)	Mikko Halsas, Senior Lecturer Hanna Kulmala-Hanioja, Laboratory Manager
<p>The goal of this thesis was to compare two alternative distillation methods (micro and GC distillation) to normal distillation by analyzing diesel and aviation fuel samples. Another goal was to determine whether micro distillation would be suitable to replace normal distillation and what kind of advantages and drawbacks it has over GC distillation. In addition, it was beneficial to study how the correlation equations of alternative distillation methods are functioning with different kinds of fuel samples and whether biofuels cause problems with alternative methods.</p> <p>The original automatic distillation apparatus, based on the ASTM D86 standard, was studied in this thesis in addition to the apparatuses for alternative methods, micro distillation (ASTM D7345) and GC distillation (ASTM D2887). Based on the review made, the operating principle of the micro distillation device proved to be rather similar with the original distillation. Its efficiency is mainly based on the analysis of smaller sample size and utilization of more accurate pressure sensors. On the other hand, the operating principle of the GC distillation proved to be divergent compared to two other methods. Technically, the method does not use distillation, but instead, the separation of sample components is based on different delay times of components in the gas chromatography's capillary column.</p> <p>The empirical research was implemented by studying 13 fuel samples of which two were aviation fuels and the rest were diesels. Each sample was analyzed by three different analysis methods, and the measurements were repeated three times with each method. Temperatures as a function of percent recovered were then recorded. Thereafter, the internal and between-method repeatability and reproducibility values were calculated and the conformance of the fuel samples was also checked over the quality requirements.</p> <p>Based on the results, it could be stated that the micro distillation was fairly suitable for the analysis of all the fuel samples. It did not achieve quite as good repeatability as the GC distillation but based on the standard deviations, its accuracy was in same magnitude as for the normal distillation. It also performed rather well with the biofuels as opposed to GC distillation the correlation equations of which did not function with the biodiesels. Therefore, micro distillation can be recommended for the analysis of studied samples but a wider validation is still needed. In overall, it can be concluded that the thesis achieved its goals.</p>	
Keywords	distillation, micro distillation, boiling range distribution by gas chromatography, diesel, aviation turbine fuel

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Polttoainestandardit	3
3	Tislausmenetelmät	6
3.1	Tislaus	6
3.1.1	Käyttötarkoitus	6
3.1.2	Laitekuvaus	7
3.1.3	Laitteen kalibrointi ja tarkkuus	8
3.2	Mikrotislaus	10
3.2.1	Käyttötarkoitus	10
3.2.2	Laitekuvaus	11
3.2.3	Laitteen kalibrointi ja tarkkuus	12
3.3	Kaasukromatografinen kiehumisaluejakauma	14
3.3.1	Käyttötarkoitus	14
3.3.2	Laitekuvaus	15
3.3.3	Laitteen kalibrointi ja tarkkuus	17
4	Tutkimusmenetelmät	20
4.1	Näytteiden analysointi	20
4.2	Tulosten käsittely taulukkolaskentaohjelmassa	21
5	Tulokset	23
5.1	Tulosten tulkinta	23
5.2	Diesel	23
5.3	Biodiesel	25
5.4	Lentopetroli	26
5.5	Menetelmien tarkkuus	27
6	Yhteenveto	29
	Lähteet	31

Liitteet

Liite 1. DIR-0/7 (salainen)

Liite 2. DIR-5/15 (salainen)

Liite 3. DIR-29/38

Liite 4. DIR-5/15 PARAF (salainen)

Liite 5. DIR-15/25 PARAF (salainen)

Liite 6. DIR-29/38 PARAF (salainen)

Liite 7. DIPRO-12 (salainen)

Liite 8. DIPRO-32 (salainen)

Liite 9. DI5RSE (salainen)

Liite 10. NEXBTL-25 (salainen)

Liite 11. NEXBTL-34 (salainen)

Liite 12. JETA1 (salainen)

Liite 13. BIOJETA1 (salainen)

Lyhenteet

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials.</i> Kansainvälinen standardisoimisjärjestö.
CEN	<i>European Committee for Standardization.</i> Euroopan standardointikomitea.
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters.</i> Rasvahapon metyyliesterit.
FBP	<i>Final Boiling Point.</i> Lopullinen kiehumispiste.
FT	<i>Fischer-Tropsch.</i> Katalyyttinen kemiallinen reaktio hiilimonoksidin ja vedyn muuntamiseksi erilaisiksi nestemäisiksi hiilivedyiksi.
GC	<i>Gas Chromatography.</i> Kaasukromatografi.
HEFA	<i>Hydrotreated Esters and Fatty Acids.</i> Vetykäsittelyt esterit ja rasvahapot.
IBP	<i>Initial Boiling Point.</i> Alustava kiehumispiste.
LIMS	<i>Laboratory Information Management System.</i> Laboratorion tiedonhallintajärjestelmä.
NExBTL	<i>Neste Renewable Diesel.</i> Nesteen uusiutuva diesel.
SFS	<i>Finnish Standards Association.</i> Suomen standardisoimisliitto.
SIP	<i>Synthesized Iso-Paraffins.</i> Synteettiset Iso-parafiinit.

1 Johdanto

Öljynjalostus on tuotantoprosessi, jossa raakaöljy saadaan tislaamalla eroteltua jakeiksi, joita jalostetaan edelleen haluttuun suuntaan kemiallisten reaktioiden avulla sekä poistamalla tiettyjä alkuaineita ja yhdisteitä. Lopuksi komponentit ja mahdolliset lisäaineet sekoitetaan tuotteeksi. [1.] Jalostamolta tuodaan jatkuvasti näytteitä analysoitavaksi laadunvalvontalaboratorioon, jossa öljytuotteiden ominaisuudet testataan polttoaineiden laatustandardeissa annettuja vaatimuksia vasten [2]. Laboratoriossa saadut tulokset syötetään sähköiseen järjestelmään, josta valvomo saa tulokset välittömästi käyttöönsä.

Tislaus on yksi analysointimenetelmistä, jolla voidaan selvittää, minkälaisia komponentteja öljytuotteesta löytyy ja mitkä ovat niiden suhteelliset osuudet. Spesifikaation mukainen öljytuote käyttäytyy aina sille tyypillisellä tavalla, ja siten hyväksyttävät raja-arvot lämpötiloille eri saantopisteissä voidaan määrittää. Jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia, tulee kuitenkin myös testausmenetelmien olla polttoaineiden standardeissa hyväksytyjä. Perinteinen ja kaikille öljytuotteille hyväksytty tislausmenetelmä kuvataan kansainvälisen standardoimisliiton American Society for Testing and Materials (ASTM) standardissa D86 [3]. Sittemmin on kehitetty uudempia ja tehokkaampia tislausmenetelmiä, mutta toistaiseksi ne eivät ole vielä yhtä laajasti tuettuja [4; 5]. Lisäksi niiden tulokset tulee yleensä muuttaa vertailukelpoiseksi menetelmän D86 kanssa.

Suomalainen öljynjalostaja Neste Oyj on maailman suurin uusiutuvan dieselin tuottaja [6]. Yhtiö tekee runsaasti tutkimusta ja tuotekehitystä uusiutuvien polttoaineiden eteen ja myös viimeisimpien valmistus- ja analysointimenetelmien käyttöönotto ensimmäisten joukossa tukee yhtiön innovatiivista strategiaa. Osana tätä strategiaa Neste on kiinnostunut ottamaan käyttöön uudenlaisen mikrotislausmenetelmän, joka on huomattavasti aikaisempia menetelmiä nopeampi ja tehokkaampi analysointikeino.

Mikrotislausmenetelmän käyttöönottoa tukemaan Nesteen laadunvalvontalaboratorio teetti tämän insinööritoimen. Työn tarkoituksena on vastata seuraaviin tutkimuskysymyksiin:

1. Missä määrin mikrotislaus soveltuu dieselin ja lentopetrolin analysointiin?

2. Millaisia tuloksia mikrotislaus antaa suhteessa toiseen vaihtoehtoiseen menetelmään, kaasukromatografiseen kiehumisaluejakauman määrittämiseen (GC)?
3. Kuinka hyvin mikro- ja GC-tislauksen muunnoskaavat toimivat eri diesel- ja lentopetrolilaaduilla?
4. Tuottavatko biopohjaiset polttoaineet ongelmia vaihtoehtoisilla tislauksmenetelmillä?

Työn on siis tarkoitus antaa Nesteelle tietoa siitä, kuinka hyvin mikrotislaus soveltuu Nesteen toimintaympäristöön ja voitaisiinko sillä korvata tulevaisuudessa kokonaan menetelmän D86 mukainen automaattinen tislaukslaitteisto. Työssä selvitetään myös mikrotislauksen vahvuuksia ja heikkouksia suhteessa GC-tislaukseen. Käytännössä tutkimus toteutetaan analysoimalla 13 erilaista diesel- ja lentopetrolinäytettä tavallisella tislauksella, mikrotislauksella ja GC-tislauksella siten, että kullakin menetelmällä tehdään kolme toistoa. Saaduista tuloksista määritetään edelleen sekä menetelmien sisäiset että menetelmien väliset toistettavuuksien/uusittavuuksien arvot, joita verrataan standardeissa annettuihin raja-arvoihin.

Työ rajattiin siten, että näytteiksi valittiin vain diesel- ja lentopetroleita. Esimerkiksi bensiini rajattiin työn ulkopuolelle, sillä sen standardissa SFS-EN 228 [7] ei ole hyväksytty vaihtoehtoisia menetelmiä tislauksen D86 rinnalle. Sen sijaan dieselin standardissa SFS-EN 590 [8] ja lentopetrolin standardissa ASTM D1655 [9] on hyväksytty myös menetelmän D2887 (GC-tislaus) käyttö. Virallisesti menetelmää D7345 (mikrotislaus) ei ole vielä hyväksytty työssä tutkittujen polttoainenäytteiden analysointiin, mutta sen oletetaan toimivan hyvin samalla tavalla tavallisen tislauksen kanssa.

Työ on jäsennellyt siten, että ensin käydään läpi polttoaineiden standardeja ja laatuvaatimuksia ja sen jälkeen tutustutaan kuhunkin työssä käytettyyn tislauksmenetelmään teoriatasolla. Tämän jälkeen käydään läpi työssä käytetyt tutkimusmenetelmät käytännötasolla ja esitetään tehtyjen analyysien tulokset. Lopuksi kootaan yhteen vielä työn tärkeimmät johtopäätökset.

Julkisessa opinnäytetyöversiossa liitteet 1–13, pois lukien liite 3, on tarkoituksella poistettu luottamuksellisen tiedon turvaamiseksi.

2 Polttoainestandardit

Polttoainestandardeilla asetetaan polttoaineille vähimmäisvaatimukset, joilla taataan kuluttajalle päätyvän tuotteen oikeanlainen ja virheetön toimiminen. Sekä eurooppalaiset että kansalliset laatustandardit täydentävät EU:n laatuvaatimuksia. Eurooppalainen standardisoimisjärjestö CEN laatii eurooppalaiset standardit teknisissä komiteoissa, joissa eri asiantuntijaosapuolet, kuten polttoaineen tuottajat, valmistelevat näitä yhteistoimin. Suomen standardisoimisliitto SFS vastaa Suomen kansallisista laatustandardeista. Dieselpolttoaineelle vaatimukset asettaa SFS-EN 590 ja moottoribensiinille SFS-EN 228. [10; 11.] Työssä on käytetty myös ASTM international -standardeja, jotka ovat kansainvälisiä standardeja, joista esimerkkinä lentopetrolin standardi D1655 [9].

Kunakin polttoainetyypin standardissa esitetään hyväksyttävät tislusmenetelmät sekä raja-arvot lämpötiloille eri saantopisteissä ja/tai saantoprosentti tietyssä lämpötilassa. Lisäksi standardissa voidaan asettaa lisävaatimuksia hyväksyttävälle enimmäismäärälle jäännöstä ja häviötä. [7; 8; 9.] Näiden raja-arvojen perusteella tehdään myös päätös siitä, voidaanko tuote-erä tislusominaisuuksien osalta päästää eteenpäin vai tuleeko se hylätä. Joillekin polttoainetyypeille voidaan lisäksi esittää vaihtoehtoisia tislusmenetelmiä, mutta tämä edellyttää, että menetelmän on osoitettu antavan riittävän tarkkoja ja johdonmukaisia tuloksia kyseiselle polttoainetyypille.

Alun perin normaalin tislauksen standardissa D86 eri polttoaineet on jaettu neljään eri tyyppiin riippuen niiden tislusominaisuuksista (Taulukko 1). Näiden perusteella ryhmään 1 ja 2 sijoittuvat kevyemmät tisleet, kun taas keskisileet ja raskaat tisleet sijoittuvat ryhmiin 3 ja 4 (Taulukko 2). Sittenkin myös muissa vaihtoehtoisissa tislusmenetelmissä on käytetty samaa jaottelua, kun tuloksia verrataan menetelmään D86, vaikka näissä menetelmissä jaottelu ei ole välttämätön. Tämän työn polttoainenäytteet valittiin siten, että kaikki näytteet kuuluivat ryhmään 4.

Taulukko 1. Tislusryhmät näyteominaisuuksien mukaan. [4.]

Näytteen ominaisuudet	Ryhmä 1	Ryhmä 2	Ryhmä 3	Ryhmä 4
Höyrynpaine 37.8 °C:ssa, kPa	≥ 65.5	< 65.5	< 65.5	< 65.5
Tislus: alkupiste (IBP), °C	-	-	≤ 100	> 100
Tislus: loppupiste (FBP), °C	≤ 250	≤ 250	> 250	> 250

Taulukko 2. Eri polttoainelaatujen sijoittuminen tislusryhmiin. [4.]

Polttoainetyyppi	Ryhmä 1	Ryhmä 2	Ryhmä 3	Ryhmä 4
Bensiini	X	X		
Lentobensiini	X	X		
Diesel				X
Biodiesel				X
Polttoöljyt				X
Kerosiinit				X
Lentopetroli, Jet A, A1, JP8, JP5				X
Lentopetroli, Jet B			X	
Laivojen polttoöljy				X

Työssä tutkittiin kolmeatoista erilaista öljynäytettä, joista 11 oli dieselaita ja loput kaksi lentopetroleitaita. Bensiinejaita työssä ei tutkittu, sillä bensiinille ei ole tällä hetkellä hyväksytty vaihtoehtoisia tislusmenetelmiä [7].

Dieselin standardissa SFS-EN 590 on annettu yleiset laatuvaatimukset ja testausmenetelmät dieseliteille, joissa on korkeintaan 7,0 tilavuus-% rasvahappometyyliesteriä (FAME) [8]. Työssä tutkitut biodieselnäytteet eivät sisältäneet FAME:a, sillä Nesteen biodieselissä on käytetty vetykäsittelyä kasviöljyä (NExBTL) [6]. Tämä on kuitenkin sen verran uusi kehitystyon tulos, ettei tästä ole vielä dieselin standardissa mainintaa. NExBTL-teknologia on kuitenkin kehitetty siten, että sen kemiallinen koostumus on fossiilisen dieselin kaltainen ja sitä voi sekoittaa rajoituksesta fossiiliseen dieseliin tai käyttää jopa 100 %:n pitoisuuksina [12]. Siten siihen sovelletaan samoja standardeja kuin fossiiliselle dieselille. Seuraavan sivun taulukossa (Taulukko 3) on annettu dieselin tislusominaisuuksille raja-arvot muutamissa pisteissä, kuten lämpötiloissa 250 °C ja 350 °C sekä 95 %:n saantopisteen (V/V) kohdalta. Lisäksi joillekin dieselaauduille on voitu asettaa tyypikohtaisia lisävaatimuksia (Taulukko 4).

Lentopetrolin laatuvaatimukset on annettu puolestaan standardissa ASTM D1655. Tämä käsittää lentopetrolit Jet A ja Jet A-1. Lisäksi standardi listaa lisäaineet, jotka on hyväksytty käyttöön näissä lentopetroleissa. On kuitenkin huomattava, ettei tämä standardi enää kata Jet B -lentopetrolilaatua, joka on siirretty standardiin D6615. [9.] Eri-tyisvaatimukset biopohjaisille lentopetroleille (BioJet A ja BioJet A-1) on puolestaan esitetty standardissa D7566. Nämä biopohjaiset lentopetrolit (muun muassa Fischer-Tropsch (FT), hydroprosessoidut esterit ja rasvahapot (HEFA), synteettiset Iso-

parafiinit (SIP)) voivat sisältää jopa 50 tilavuus-% synteettisiä hiilivetykomponentteja lopun ollessa perinteisiä fossiilisia komponentteja. [13.] Lentopetrolin tislauksominaisuuksien raja-arvot on esitetty alla olevassa taulukossa (Taulukko 3).

Taulukko 3. Polttoaineiden tislauksvaatimukset dieselille ja lentopetrolille. [8; 9.]

Ominaisuus	Yksikkö	Raja-arvot	
		vähintään	Enintään
Diesel			
– Saanto 250 °C:ssa	% (V/V)	85	65
– Saanto 350 °C:ssa	% (V/V)		
– Lämpötila 95 %:n (V/V) saannolla	° C		360
Lentopetroli			
– Lämpötila 10 %:n (V/V) saannolla	° C		205
– Lämpötila FBP-pisteessä	° C		300
– Tislauksjännös	%		1,5
– Tislaushäviö	%		1,5

Taulukko 4. Dieselin tyyppikohtaisia lisävaatimuksia tislaukselle. [14.]

Ominaisuus	Yksikkö	Raja-arvot	
		vähintään	Enintään
DIR-0/7, DIR-5/15			
– Saanto 180 °C:ssa	% (V/V)		10
DIR-15/25, DIR-29/38			
– Saanto 180 °C:ssa	% (V/V)	95	10
– Saanto 340 °C:ssa	% (V/V)		
DIPRO-12			
– Lämpötila 95 %:n (V/V) saannolla	° C		340
– Lämpötila FBP-pisteessä	° C		350
DIPRO-32			
– Saanto 180 °C:ssa	% (V/V)	95	10
– Saanto 340 °C:ssa	% (V/V)		
– Lämpötila 95 %:n (V/V) saannolla	° C		340
– Lämpötila FBP-pisteessä	° C		350
DI5RSE			
– Lämpötila IBP-pisteessä	° C	180	
– Lämpötila 95 %:n (V/V) saannolla	° C		340

3 Tislausmenetelmät

Tässä luvussa perehdytään automaattisiin tislausmenetelmiin, joita käytettiin insinööri-työn kokeellisessa osuudessa analyysimenetelminä. Nämä ovat tislaus, mikrotislaus ja kaasukromatografinen kiehumisaluejakauma (GC-tislaus). Jokaisesta menetelmästä kerrotaan sen periaatteet, kalibrointi, luotettavuus sekä vertaillaan näitä kolmea eri menetelmää toisiinsa.

3.1 Tislaus

Tislaus sen perusmuodossaan on yksi vanhimmista analyysimenetelmistä, josta on ollut olemassa standardoimisjärjestö American Society for Testing and Materials (ASTM) laatima standardi. Sitä on käytetty niin kauan kuin polttoaineteollisuutta on ollut olemassa. Tislauksesta on olemassa monia erilaisia käyttösovelluksia, mutta tässä kappaleessa keskitytään automaattiseen tisluslaitteistoon, joka sisältyy standardiin ASTM D86. [3.]

3.1.1 Käyttötarkoitus

Tislauksella pyritään saamaan tietoa tislattavan näytteen koostumuksesta, ominaisuuksista ja käyttäytymisestä varastoinnin ja käytön aikana. Polttoaineet ja liuottimet koostuvat useista eri hiilivety-pohjaisista komponenteista, joilla on erilaiset kiehumispisteet. Selvittämällä kiehumispistejakauma saadaan selville näytteessä olevat komponentit ja niiden suhteelliset osuudet. Mikäli polttoaineessa esiintyy runsaasti helposti haihtuvia ja syttyviä komponentteja, ne aiheuttavat merkittävän räjähdysriskin.

Menetelmässä 100 ml näytettä kuumennetaan ennalta määrättyissä olosuhteissa ja normaalissa ilmanpaineessa. Lämpötilalukemat ja tisleen tilavuus kirjataan järjestelmällisesti, myös jäännös ja häviöt kirjataan ylös. Tulokset tulee lisäksi tarkastaa standardeissa olevia vaatimuksia vasten, ja muun muassa tislusnopeuden tulee olla vaatimusten sisällä. Menetelmä sopii öljytuotteille, joiden tislusalue on noin 0–400 °C. [3.]

Menettelytavat ja vaatimukset riippuvat lisäksi siitä, mihin ryhmään näyte kuuluu. Polttoainenäytteet voidaan jakaa neljään eri ryhmään riippuen niiden koostumuksesta, höyrynpaineesta sekä arvioidusta alkukiehumispisteestä (Initial Boiling Point, IBP) ja/tai

loppukiehumispisteestä (Final Boiling Point, FBP). Tämän perusteella määritetään laitteen järjestelyt (muun muassa laiteohjelma ja kolvin alustan reiän koko), lämmönvaihtimen lämpötila ja muut operatiiviset muuttujat. [3.] Bensiinit kuuluvat pääasiassa ryhmään 1–3, kun taas dieselit, lentopetrolit ja laivojen polttoöljyt kuuluvat ryhmään 4. Näytteet, jotka sisältävät huomattavasti vettä, eivät sovi tähän määrittelyyn.

3.1.2 Laitekuvaus

Työssä käytetään sähkölämmitteistä tisluslaitteistoa, jonka peruskomponentit ovat tislaukolvi (1), lauhdutin, jäähdytysastia, kolvin suojakotelo (2), lämmönlähde (tässä tapauksessa sähkövastus) (3), kolvin alusta (4), lämpötilan mittauslaite (5) ja tisleen keräilyastia eli mittalasi (6) (katso Kuva 1). Lisäksi automaattiset tislusyksiköt on varustettu automaattisella mittaus- ja dokumentointijärjestelmällä (7), joka tallentaa lämpötilat sekä tisleen määrän. [3.]



Kuva 1. Työssä käytetty sähkölämmiteinen tisluslaitteisto.

Lämpötilamittauksen voi tehdä elohopealämpömittarilla, mutta myös jotkin sähköiset mittaussensorit ovat hyväksytyjä, mikäli ne noudattavat samanlaista lämpötilaviivettä ja upotussyvyydestä riippuvaa korjausvaikutusta kuin elohopealämpömittari sekä yltyvät samaan tarkkuuteen. Keskittäjä ohjaa lämpötila-anturin mekaanisesti optimaaliseen kohtaan kolvin kaulan keskiosaan kolvin sivuhaaran alapuolelle. Yleisimmät automaattiset tisluslaitteistot on myös varustettu painemittarilla, jotta tulokset voidaan korjata vertailukelpoisiksi standardi-ilmanpaineeseen. [3.]

3.1.3 Laitteen kalibrointi ja tarkkuus

Laitteen kalibrointi suoritetaan tislamalla riittävän puhdasta tolueenia tai heksadekaania tislusryhmän 1 mukaan. Puhtausvaatimuksella varmistetaan, etteivät epäpuhtaudet vaikuta määrittelyn tarkkuuteen. Kalibroinnissa verrataan lämpötilaa, kun 50 % tisleestä on saatu kerättyä, standardissa ASTM D86 annettuun taulukkoon. Automaattisen tisluslaitteen tapauksessa lämpötilan tulee olla tolueenille 108,5–109,7 °C ja heksadekaanille 277,0–280,0 °C. Mikäli lämpötila ei ole tällä alueella, laite on viallinen, eikä sitä voida käyttää. Koska heksadekaanin kiehumispiste on korkeampi, sitä käytetään kalibrointiin, kun halutaan tislata korkeammilla lämpötila-alueilla. [3.]

Automaattisissa tisluslaitteistoissa on lisäksi pinnankorkeusanturi, joka tulee myös kalibroida valmistajan ohjeiden mukaisesti vähintään kolmen kuukauden välein ja aina, kun laite on vaihdettu tai huollettu. Anturin resoluution tulee olla vähintään 0,1 % ja sen virhe saa olla maksimissaan 0,3 % tilavuuspisteiden 5 % ja 100 % välillä. Tyypillisesti kalibrointi suoritetaan tarkastamalla anturin lukema, kun keräilyastiassa on 5 % ja 100 % näytettä. Lisäksi laitteistossa oleva painemittari tulee kalibroida vähintään kuuden kuukauden välein tai aina laitteen vaihdon tai huollon jälkeen. Tämä tehdään vertaamalla laitteiston antamaa barometristä lukemaa toisen, erillisen painemittarin lukemaan. [3.]

Testimenetelmän tarkkuutta on selvitetty laboratorioden välisellä yhteistyöttestiohjelmalla, jossa eri laboratoriot analysoivat tiettyihin tislusryhmiin kuuluvia polttoaineita ja tuloksia verrattiin toisiinsa tilastollisilla menetelmillä. Tislusryhmään 4 kuuluvien polttoaineiden tapauksessa kokeeseen osallistui 16 laboratoriota vuonna 2005. Laboratoriot analysoivat testinäytteitä, joihin kuuluivat spesifikaation mukainen diesel, mukaan lukien biodieselit sekä spesifikaatioiden mukaiset lämmitysöljy, lentokerosiini, laivojen polttoöljy, mineraalitärpätti ja tolueeni. Tarkasteltava lämpötila-alue oli 145–365 °C. [3.]

Testiohjelman perusteella saatiin määritettyä toistettavuudelle ja uusittavuudelle raja-arvot, jotka on annettu standardissa ASTM D86 (Taulukko 5). Toistettavuus kertoo eron onnistuneiden mittaustulosten välillä, kun määriykset on tehnyt sama henkilö, samalla laitteella, vakio-olosuhteissa ja identtisellä testimateriaalilla. Uusittavuus taas kertoo eron yksittäisten ja riippumattomien mittaustulosten välillä, kun määriyksissä on käytetty eri henkilöitä, jotka työskentelevät eri laboratorioissa, eri laitteilla ja käyttäen samaa näytemateriaalia. Standardissa sanotaan, että pitkällä tähtäimellä, normaalilla ja oikealla testimenetelmän käytöllä, onnistuneista mittaustuloksista joka kahdeskymmenes mittaus ylittää taulukon määrittämät raja-arvot. [3.] Tämä tarkoittaa, että saatujen mittaustulosten ollessa raja-arvojen sisällä mahdolliset pienet erot mittauksissa ovat tilastollisesti merkityksettömiä merkitsevyystasolla 0,05.

Taulukko 5. Toistettavuus ja uusittavuus tislausryhmälle 4 (automatisoitu tislauslaitteisto). [3.]

Saanto	Toistettavuus °C	Uusittavuus °C	Lämpötila-alue °C
IBP	0,02 <i>T</i>	0,055 <i>T</i>	145-220
10 %	0,009 <i>T</i>	0,0022 <i>T</i>	160-265
50 %	1,0	3,0	170-295
90 %	0,004 <i>T</i>	0,015 <i>T</i>	180-340
95 %	0,013 (<i>T</i> -140)	0,041 (<i>T</i> -140)	260-360
FBP	2,2	7,1	195-365

T = rinnakkaisten mittaustoistojen keskilämpötila

Taulukosta nähdään, että toistettavuus ja uusittavuus on joko vakio tai ne riippuvat saantoprosentin kohdalla vallitsevasta lämpötilasta. Huomattavaa on, että tislausryhmissä 1–3 nämä riippuvat sen sijaan lämpötilan kulmakertoimesta eli kuinka nopeasti lämpötila muuttuu suhteessa saantoprosenttiin. Tislausryhmien 1–3 toistettavuus ja uusittavuus taulukko löytyy standardista ASTM D86 [3].

Testimenetelmän systemaattisen virheen selvittämiseksi ei ole olemassa hyväksyttyä referenssimateriaalia, joten systemaattista virhettä ei voida tälle menetelmälle selvittää. Usein tätä testimenetelmää käytetäänkin referenssinä muille testimenetelmille ja muiden testimenetelmien tulokset muunnetaan vertailukelpoiseksi tämän menetelmän tulosten kanssa. [3.]

3.2 Mikrotislaus

Mikrotislaus on varsin uusi menetelmä, ja sitä käytetään samaan tarkoitukseen kuin tavallistakin tislausta. Mikrotislauksen menetelmäohje on esitetty standardissa ASTM D7345 [4].

3.2.1 Käyttötarkoitus

Nimensä mukaisesti mikrotislain on pienikokoinen laite ja sen voi tarvittaessa siirtää paikasta toiseen sekä käyttää kenttäkokeissa. Sillä pystytään tekemään määrittäminen myös nopeammin, ja siinä tarvittava näytemäärä on pienempi kuin tavallisessa tislauksmenetelmässä ASTM D86. Ajansäästöä syntyy myös tislaustarvikkeiden puhtaanapidossa, sillä käytettävät lasiastiat ovat pienempiä eikä tislaimen jäähdytinputkea tarvitse kuivata. Lisäksi tisleen keräilyastia tyhjennetään ja puhdistetaan vain astian tullessa täyteen. Laiteohjelmaa tai kolvin aluslevyä ei myöskään tarvitse vaihtaa riippuen näytteen tislauksryhmästä. [4.] Edellä mainituista syistä esimerkiksi Neste on kiinnostunut siirtymisestä mikrotislauksen käyttöön tavallisen tislauksen sijaan.

Tätä testimenetelmää voidaan soveltaa polttoaineisiin, joiden kiehumisalue on normaalissa ilmanpaineessa 20–400 °C. Näihin kuuluvat suurin osa kevyt- ja keskitisleistä sekä biopohjaiset polttoaineet, joilla on kapea kiehumisalue. Se ei kuitenkaan sovellu tuotteille, jotka sisältävät havaittavia määriä jäännösmateriaalia, kuten vettä. [4.]

Samoin kuin tavallisessa tislauksmenetelmässä, näyte (10 ml) laitetaan tislaukskolviin, tislaukskolvi asetetaan laitteeseen ja lämpöä syötetään kolvin pohjaan. Tällöin mikrotislain mittaa ja tallentaa automaattisesti höyryn ja nesteen lämpötilan sekä tislaukskolvin paineen tasaisin määräajoin, kun näyte tislautuu normaalissa ilmanpaineessa. Lopuksi laite käsittelee kerätyt tiedot ja muuntaa tulokset samanlaiseen standardijärjestykseen kuin ASTM D86 mukainen tislaukslaite. [4.]

Huomattavaa on kuitenkin se, ettei mikrotislain mittaa keräilyastiaan kertyneen tisleen tilavuutta, kuten tavallinen tislaukslaitteisto. Sen sijaan se sisältää mittarit kolvissa olevan höyrynpaineen ja nesteen lämpötilan mittaamiseen. [4.] Näiden avulla se pystyy määrittämään sekä haihtuneen nesteen ja kerätyn tisleen suhteelliset osuudet huomattavasti pienemmästä näytemäärästä. Pienempi näytemäärä mahdollistaa edelleen näytteen nopeamman tislautumisen.

3.2.2 Laitekuvaus

Työssä käytettävän mikrotislauslaitteen peruskomponentit ovat tislaukolvi (1), lauhteen keräysalue sisältäen dekantterilasın jäteneesteille (2), kolvin suojakotelo (3), lämmön lähde (4), kolvin alusta (5), näytteen nesteen ja höyryn lämpötilan mittauslaite (6) ja tislaukolvin sisäisen höyrynpaineen ja ympäristön paineen mittauslaite (7) (katso Kuva 2). Lisäksi laitteisto sisältää seurantalaitteen tislauksen säätelyä varten sekä datan käsittelylaitteen (8), joka muuttaa tallennetut tiedot teollisuuden käyttämään standardimuotoon. [4.]



Kuva 2. Työssä käytetty mikrotislauslaite.

3.2.3 Laitteen kalibrointi ja tarkkuus

Mikrotislaimen lämpötilan ja paineen mittauslaitteet tulee kalibroida vähintään kuuden kuukauden välein tai mikäli laite on huollettu tai vaihdettu. Lämpötila-anturi kalibroidaan tislamalla puhtaita yhdisteitä, kuten tolueenia tai n-heksadekaania. Kuten tavallisella tisluslaitteistolla, lämpötilalukema otetaan, kun 50 % aineesta on tislautunut. Tolueenilla lukeman tulee olla $109,3\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ ja n-heksadekaanilla $278,6\text{ °C} \pm 1,0\text{ °C}$. Myös muita kaupallisia referenssejä voidaan käyttää ja silloin tulee käyttää aineen sertifikaatissa mainittuja rajoja. Ulkoisen paineen mittari puolestaan kalibroidaan vertaamalla laitteen antamaa ilmanpainelukemaa erilliseen elohopeabarometrin tai kalibraattorin lukemaan. Paine-eron tulee olla tällöin alle 4 mbar. Sisäisen paineen anturi kalibroidaan laitevalmistajan ohjeiden mukaan. [4.]

Mikrotislaukselle on tavallisen tislauksen tapaan määritetty toistettavuus ja uusittavuus laboratorioden välisellä testiohjelmalla, jossa tilastollisten menetelmien avulla määritettiin testitulosten raja-arvot käyttäen 95 %:n luottamusväliä (Taulukko 6).

Taulukko 6. Toistettavuus ja uusittavuus tislusryhmälle 4 (mikrotisluslaitteisto). [4.]

Saanto	Toistettavuus °C	Uusittavuus °C	Lämpötila-alue °C
IBP	3,9	6,0	145-195
10 %	0,00954 <i>T</i>	0,0177 <i>T</i>	160-265
50 %	0,00614 <i>T</i>	0,0103 <i>T</i>	170-295
90 %	0,0041 <i>T</i>	0,0081 <i>T</i>	180-340
95 %	2,03	3,23	260-360
FBP	3,93	7,7	195-365

T = rinnakkaisten mittaustoistojen keskilämpötila

Yllä olevaan taulukkoon on taulukoitu tislusryhmälle 4 pätevät toistettavuus ja uusittavuus eri saantopisteissä. Huomattavaa on kuitenkin se, ettei mikrotislaus vaadi tislattavien aineiden jaottelua eri tislusryhmiin, sillä sama laiteohjelma ja -järjestely sopivat kaikille ryhmille. Jaottelu on kuitenkin tehty menetelmien välisten uusittavuuksien vertailua varten samaan tapaan kuin tavallisessa tislauksessa (ASTM D86). [4.] Aineiden jaottelusta eri tislusryhmiin on kerrottu enemmän luvussa 2.

Mikrotislauksen systemaattisen virheen selvittämiseksi ei ole tavallisen tislauksen tapaan olemassa hyväksyttyä referenssimateriaalia, joten systemaattista virhettä ei voida

tälle menetelmälle selvittää. Sille voidaan kuitenkin määrittää menetelmien välinen poikkeama, kun mikrotislauksen (D7345) antamia pitkänajan keskimääräisiä tuloksia verrataan testimenetelmään D86 (automatisoitu) käyttäen menetelmässä D6708 kerrottuja proseduureja. [4.] Tehtyjen määrityksien perusteella saatiin määritettyä seuraavat muunnoskaavat tislousryhmälle 4:

T10:

$$\textit{Poikkeamakorjattu } X = \textit{arvioitu } Y = 1,09X - 16,4 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

T50:

$$\textit{Poikkeamakorjattu } X = \textit{arvioitu } Y = X - 2,015 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

T90:

$$\textit{Poikkeamakorjattu } X = \textit{arvioitu } Y = X - 0,67 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3)$$

FBP:

$$\textit{Poikkeamakorjattu } X = \textit{arvioitu } Y = 1,02X - 5,90 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4)$$

Yllä olevissa kaavoissa 1–4 X on testimenetelmällä D7345 saatu tulos (mikrotislaus) ja *poikkeamakorjattu* $X = \textit{arvioitu } Y$ vastaa tulosta, joka olisi saatu testimenetelmällä D86 (automatisoitu) käyttäen samaa näytettä. [4.]

Muunnoskaavojen avulla mainituissa saantopisteissä saadaan poikkeamakorjatun D7345:n tulosten ja D86:n tulosten erot ylittämään standardin ASTM D7345 liitteessä A3 annetut menetelmien välisen uusittavuuden R_{xy} raja-arvot 5 %:ssa tapauksista. Muissa saantopisteissä todettiin, ettei poikkeamakorjaus paranna menetelmien antamien tulosten välistä vastaavuutta niillä materiaalityypeillä ja ominaisuusalueilla, jotka olivat tutkimuksen kohteena. Näytekohtaisia poikkeamia, kuten on määritelty menetelmässä D6708, kuitenkin havaittiin joillain näytteillä. [4.]

3.3 Kaasukromatografinen kiehumisaluejakauma

Kaasukromatografinen kiehumisaluejakauma (GC-tislaus) eroaa menetelmänä merkittävästi kahdesta muusta tislauksesta, sillä siinä näytekomponenttien erottelu tapahtuu eri periaatteella. Sen menetelmäohje on esitetty standardissa ASTM D2887 [5].

3.3.1 Käyttötarkoitus

Kaasukromatografinen kiehumisaluejakauma -menetelmä soveltuu tuotteille, joiden loppukiehumispiste on korkeintaan 538 °C ja joiden kiehumisalue on laajempi kuin 55,5 °C. Täten se sopii öljytuotteille, jotka eivät sovellu tislauksella ja mikrotislauksella määritettäväksi (yläraja 400 °C). [5.]

Menetelmä perustuu kaasukromatografiseen hiilivetyjen erotteluun käyttäen kolonnia, jossa hiilivetyjen komponentit eluoituvat niiden kiehumispistejärjestyksessä. Kuumenttaessa kolonnia hallitulla lineaarisella nopeudella, kromatogrammin pinta-alalukema tallennetaan järjestelmään säännöllisin väliajoin koko analyysin ajan. Lopuksi eri komponenttien kiehumispisteet asetetaan aika-akselille käyttäen kalibrointikäyrää, jossa tunnetun hiilivety-yhdistelmän kiehumispisteet on esitetty retentioajan funktiona. Hiilivety-yhdistelmänä käytetään yleensä n-parafiinia, joka on analysoitu samoilla kromatografien säädöillä ja samalla kiehumislämpötila-alueella kuin tutkittava näyte. [5.]

Käytännössä laitteeseen asetetaan pieni määrä näytettä, syötetään laitteeseen tarvittavat asetukset ja tiedot näytteestä ja tämän jälkeen analyysi käynnistetään. Tällöin laitteesta tuleva mikrolitraruisku ottaa näytettä ja ruiskuttaa sen injektoriin, jossa näyte höyrystetään riittävän korkeassa lämpötilassa ja sekoitetaan inerttiin kantokaasun (esim. helium) joukkoon. Kantokaasu kuljettaa edelleen höyrystyneen näytteen kolonniin, joka erottelee näytteen komponentit toisistaan. Kolonnin päässä on detektori, joka reagoi sähköisesti kolonnista ulos tulevaan höyryyn. Tämä sähköinen tieto tämän jälkeen vahvistetaan ja tallennetaan tiedonkeruulaitteistoon. [15.] Koko analysointiin menee aikaa noin 14–60 minuuttia [5].

Huomattavaa tässä menetelmässä on se, ettei sitä ole standardissa hyväksytty bensiininäytteiden tai bensiinikomponenttien analysointiin. Tällaiset näytteet tulee analysoida käyttäen menetelmää D86, josta on kerrottu luvussa 3.1. Sen sijaan GC-tislaus soveltuu tislauksryhmän 4 öljytuotteille, mukaan lukien biodiesel B20:een asti. GC-tislaus

antamat tulokset eivät ole kuitenkaan suoraan vertailukelpoisia menetelmän D86 antamien tuloksien kanssa ja tämän johdosta tulee käyttää muunnoskaavaa muuttamaan tulokset vertailukelpoiseksi. [5.]

3.3.2 Laitekuvaus

Kaasukromatografien (Kuva 3) peruskomponentteihin kuuluvat annostelulaite, injektor, uuni, kolonni ja detektori. Lisäksi laite tarvitsee toimiakseen lämpötila-, paine- ja virtaussäätimet sekä laiteautomaatiikan, joka ottaa talteen ja prosessoi saadun raakadatan. [15; 16.]

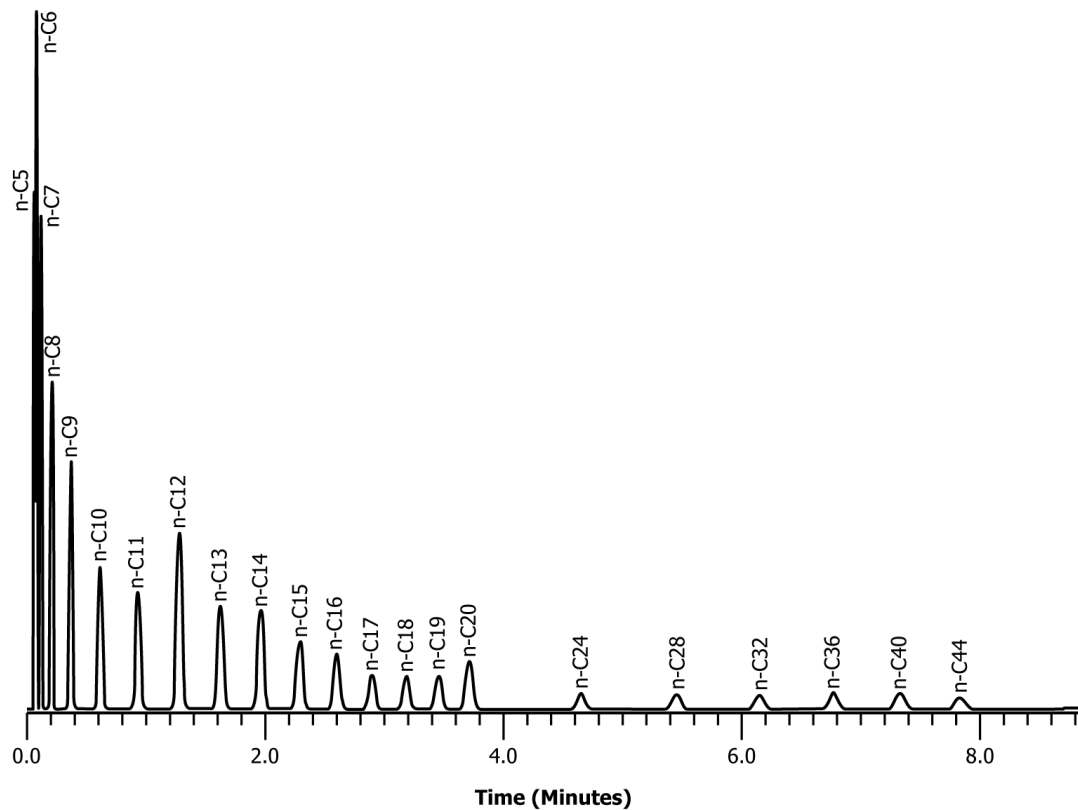


Kuva 3. Työssä käytetty kaasukromatografi.

Automaattinen näytteen annostelulaite koostuu pyörivästä makasiinista, johon näytteet asetetaan ampulleissa sekä mikrolitraruiskusta, jolla näyte imetään ja ruiskutetaan injektoriin. Injektorin lämpötila on säädetty korkeammaksi kuin näyteseoksen komponenttien kiehumispisteet, jolloin seos höyrystyy välittömästi. Höyrystynyt seos sekoitetaan tämän jälkeen kantokaasun sekaan ja johdetaan tämän avulla kolonniin. Injektorin yhteydessä olevat massavirtaussäätimet pitävät huolen, että kantokaasun virtaus pidetään tarkoin vakiona ± 1 % koko kolonnin käyttölämpötilan alueella. [15.]

Kapillaarityyppinen kolonni valmistetaan yleensä lasista tai joustavasta silikasta ja sen pituus on tavallisesti 10–100 m ja läpimitta 2–6 mm. Kolonni on yleensä kierretty spiraalin muotoon tilan säästämiseksi ja se on asetettu uuniin, jolla säädetään kolonnin lämpötilaa. Näyteseoksen komponenttien perusteella lämpötila säädetään joko vakioksi tai valitaan lämpötilaohjelmointi, mikäli näyteseoksessa on sekä helposti että vaikeasti haihtuvia komponentteja. [15.] Kapillaarityyppisen kolonnin erottelukyky perustuu siinä olevaan liikkuvaan faasiin (kantokaasu) ja stationaariseen faasiin (neste). Tämä paikallaan pysyvä ja haihtumaton neste (esim. hiilivetyrasva, silikoniöljy) toimii siten, että sen ja virtaavan kantokaasun kesken tapahtuu näytekomenttien jakautuminen kunkin näytekomentin nesteeseen kohdistuvan affiniteetin mukaisesti. Jotkin komponentit liukenevat nesteeseen helpommin kuin toiset ja siten huonommin liukenevat kulkevat kantokaasun mukana kolonnin läpi nopeammin. [16; 17.]

Tässä työssä detektorina käytettiin liekki-ionisaatiodektoria, mutta myös esimerkiksi lämmönjohtokykydetektoria voidaan käyttää. Liekki-ionisaatiodektorissa seurataan vetyliekkikammion sähköjohtokykyä, kun kammion liekkiin osuvat orgaaniset yhdisteet hajoavat sähköä johtaviksi partikkeleiksi. Kammion sähköjohtokyvyssä tapahtuvat muutokset rekisteröidään tietokoneelle ja siitä piirretään kromatogrammi (Kuva 4), jossa kukin sen piikki aika-akselilla edustaa yhtä höyrystä erotettua komponenttia. Näytteen sisältämien komponenttien suhteelliset määrät saadaan selville vertaamalla piikkien pinta-aloja toisiinsa ja piikkien kokonaispinta-alaan. [17.] Detektorin tulee olla riittävän tarkka huomatakseen 1 % dodekaanin siten, että resoluutioksi tulee vähintään 10 % piikin korkeudesta täydessä skaalassa [5].



Kuva 4. Tyypillinen kromatogrammi referenssimateriaalilla. [5.]

3.3.3 Laitteen kalibrointi ja tarkkuus

Jotta kaasukromatografia voidaan käyttää näytteiden määrittäykseen, sille tulee tehdä joukko esivalmisteluja, kuten pohjaviivan kompensointi (tyhjäajo) ja retentioajan vs. kiehumispisteen kalibrointi (piikkikalibrointi). Lisäksi kromatografian ja laskuprosessien moitteettoman toiminnan voi varmistaa tunnetun referenssiöljynäytteen koeajoilla. [5.]

Pohjaviivan kompensointi tulee tehdä vähintään kerran päivässä, ja se tehdään aivan kuten tavallinen analyysikin, mutta ilman mitään näytettä. Tämä analyysi on tarpeellinen kromatografissa usein esiintyvän pohjaviivan epävakauden takia. Tämän takia viimeisin pohjaviiva tulee aina selvittää, jotta se voidaan vähentää näytteiden tuloksista ja saadaan jäljelle vain näytteestä riippuva pinta-ala. Tarvittaessa pohjaviivan kompensointi voidaan tehdä useamminkin, jos halutaan esimerkiksi varmistaa, etteivät edellisten näyteanalyysien jäljiltä laitteeseen jääneet jäännökset vaikuta seuraavien analyysien tuloksiin. Säännölliset määrittäykset tulisi tehdä standardissa määritellyn analyysiprotokollan mukaisesti pohjaviivan stabiliteetin määrittämiseksi. [5.]

Laitteelle tehtävä piikkikalibrointi suoritetaan analysoimalla kaupallista tai itse tehtyä referenssikaliibrointiainetta (esim. n-parafiini) käyttäen samanlaista analyysisekvenssi-protokollaa kuin muihinkin analyysihin. Analyysistä tulee tallentaa normaaliin tapaan piikkien retentioajat, lämpötilat sekä pinta-alat. Saatu kromatogrammi tulee tarkastaa vinoumien varalta, sillä vinoumat ovat yleensä merkki kolonnin näytekapasiteetin ylittämistä. Tämä aiheuttaa piikkien siirtymisen kromatogrammissa ja voi johtaa virheisiin kiehumispistelämpötilan määrittämisessä. Käytännössä vinoumat tarkastetaan tekemällä tuloksista taulukko ja vertaamalla taulukon arvoja standardeista löytyviin raja-arvoihin. Mikäli vinoumaa havaitaan, tulee näytteen määrää pienentää tai vastaavasti laimennusaineen määrää suurentaa. [5.]

GC-tislaukselle on edellisten tislauksen tapaan määritetty toistettavuus ja uusittavuus laboratorioden välisellä testiohjelmalla, jossa tilastollisten menetelmien avulla määritettiin testitulosten raja-arvot käyttäen 95 %:n luottamusväliä (Taulukko 7).

Taulukko 7. Toistettavuus ja uusittavuus tislauksryhmälle 4 (GC-tislaus). [5.]

Saanto	Toistettavuus °C	Uusittavuus °C	Lämpötila-alue °C
IBP	0,011 T	0,066 T	112-213
5 %	0,0032($T+100$)	0,015($T+100$)	133-286
10 %	0,8	0,015($T+100$)	139-312
20 %	0,8	0,015($T+100$)	151-341
30 %	0,8	0,015($T+100$)	161-358
40 %	0,8	4,3	171-370
50 %	1,0	4,3	182-381
60 %	1,0	4,3	196-390
70 %	1,0	4,3	206-401
80 %	1,0	4,3	219-412
90 %	1,0	4,3	233-426
95 %	1,2	5,0	241-437
FBP	3,2	11,8	274-475

T = rinnakkaisten mittaustoistojen keskilämpötila

Systemaattista virhettä tälle testimenetelmälle ei voida määrittää, sillä kiehumispistejakauma voidaan määrittellä vain tämän testimenetelmän perusteella. Sille voidaan kuitenkin määrittää menetelmien välinen poikkeama, kun GC-tislauksen (D2887) antamia pitkänajan keskimääräisiä tuloksia verrataan testimenetelmään D86 (automatisoitu)

käyttäen menetelmässä D6708 kerrottuja proseduureja. Tulokset eivät kuitenkaan ole vertailukelpoisia ilman testimenetelmän D2887 tuloksille tehtäviä korrelaatiokorjauksia. [5.] Nämä korrelaatiokaavat on saatu aikaan laboratorioiden välisellä testiohjelmalla ja ne ovat voimassa dieseleille ja lentopetroleille:

$$t_n = a_0 + a_1 \cdot T_{n-1} + a_2 \cdot T_n + a_3 \cdot T_{n+1}, \quad (5)$$

jossa $t_n = n$:s kiehumispistelämpötila korreloituna testimenetelmälle D86, $a_i = i$:s kerroin (Taulukko 8) ja $T_n = n$:s testimenetelmän D2887 kiehumispistelämpötila [5].

Taulukko 8. Korrelaatiokertoimet kaavalle 5. [5.]

t_n °C	a_0	a_1	a_2	a_3	T_{n-1} °C	T_n °C	T_{n+1} °C
IBP	25.351	0.32216	0.71187	-0.04221	T_{IBP}	T_5	T_{10}
5 %	18.822	0.06602	0.15803	0.77898	T_{IBP}	T_5	T_{10}
10 %	15.173	0.20149	0.30606	0.48227	T_5	T_{10}	T_{20}
20 %	13.141	0.22677	0.29042	0.46023	T_{10}	T_{20}	T_{30}
30 %	5,7766	0.37218	0.30313	0.31118	T_{20}	T_{30}	T_{50}
50 %	6,3753	0.07763	0.68984	0.18302	T_{30}	T_{50}	T_{70}
70 %	-2.8437	0.16366	0.42102	0.38252	T_{50}	T_{70}	T_{80}
80 %	-0.21536	0.25614	0.40925	0.27995	T_{70}	T_{80}	T_{90}
90 %	0.09966	0.24335	0.32051	0.37357	T_{80}	T_{90}	T_{95}
95 %	0.89880	-0.09790	1.03816	-0.00894	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}
FBP	19.444	-0.38161	1.08571	0.17729	T_{90}	T_{95}	T_{FBP}

Huomattavaa on, että testimenetelmän D2887 korjaamattomien ja korjattujen tulosten uusittavuuksissa ei ole eroa; toisin sanoen muunnoskaavat eivät vaikuta uusittavuuden raja-arvoihin. [5.] Menetelmien D2887 ja D86 väliset uusittavuuden raja-arvot R_{xy} on esitetty alla olevassa taulukossa.

Taulukko 9. Menetelmien D2887 ja D86 välinen uusittavuus. [5.]

	IBP	5 %	10 %	20 %	30 %	50 %	70 %	80 %	90 %	95 %	FBP
R_{xy} °C	13,71	11,80	10,73	8,83	7,39	6,96	7,03	7,62	8,85	17,32	12,94

4 Tutkimusmenetelmät

Tutkimusmenetelmiin kuuluivat näytteiden analysointi tisluslaitteistoilla sekä saatujen tulosten käsittely taulukkolaskentaohjelmassa.

4.1 Näytteiden analysointi

Työssä käytettiin kolmeatoista erilaista öljynäytettä, joista kaksi oli lentopetroleita ja loput dieselaita. Kustakin näytteestä tehtiin kolme rinnakkaista määrittystä kullakin analysointimenetelmällä. Näytteet olivat litran lasipulloissa, joista jokainen kolmetoista näytettä suodatettiin kvalitatiivisen suodatinpaperin läpi uuteen litran lasipulloon. Jokaisesta pullosta kaadettiin pienempiin, 100 ml:n lasipulloihin näytteitä, joita käytettiin mikro- ja GC-tislauksissa. Normaalisissa tislauksissa näytettä kaadettiin suoraan litran pullosta 100 ml:n mittalasiin.

Normaali tislus toteutettiin käyttämällä satunnaisesti laboratoriossa kulloinkin vapaana olevaa laitetta, sillä kokeet tuli sovittaa muiden analyysien joukkoon. Tämän vuoksi normaalin tislauksen tulosten vertailussa käytettiin uusittavuutta. Tislaukset toteutettiin menetelmäohjeen mukaisesti. Näytettä mitattiin 100 ml:n mittalasiin, josta näyte kaadettiin 125 ml:n kolviin, jonne laitettiin myös muutama kiehumakivi. Määrittämiseksi jäädytysputki kuivattiin metallilankaan kiinnitetyllä kankaanpalasella ja tarkistettiin, että kolvin alustan reikä on oikean kokoinen. Elohopealämpömittari asetettiin keskittäjän avulla kolviin, niin että se lukittui tiukasti kiinni, minkä jälkeen kolvi asetettiin tisluslaitteeseen. Tässä vaiheessa käytettiin viiltosuojahansikkaita työturvallisuuden takaamiseksi. Mittalasi asetettiin laitteeseen keräämään tisle. Lisäksi valittiin laiteohjelma tutkittavan näytteen mukaisesti. Tämän jälkeen tislus suoritettiin standardoiduissa olosuhteissa. Määrittämisen jälkeen kolvi ja mittalasi pestiin liav-liuottimella ja asetonilla. Lisäksi petrolimäärittämissä tislauksen jälkeen kolviin jäänyt jäännös mitattiin 10 ml:n mittalasiin ja tulos syötettiin laiteelle.

Mikrotislauksissa kaikkiin määrittämissä käytettiin yhtä mikrotisluslaitetta, minkä vuoksi tuloksissa käytettiin toistettavuutta. Mikrotislaukset suoritettiin mittamalla ruiskuun 10 ml näytettä, joka laitettiin kolviin. Kolviin laitettiin myös muutama kiehumakivi, niin kuin normaalissa tislauksessakin. Laitteen anturi puhdistettiin joka tislauksen alussa saippuavillalla, jotta mittauksista ei tulisi vääristymiä. Käytännössä vääristymät ilmenivät

siten, että peräkkäisissä määrittelyissä lämpötilalukemat alkoivat systemaattisesti nousta, kun saantopisteiden lämpötiloja verrattiin keskenään. Mikäli vääristymiä havaittiin, tehtiin mittaukset niiltä osin uudelleen. Puhdistuksen jälkeen anturi kiinnitettiin kolviin ja kolvi asetettiin laitteeseen, minkä jälkeen kolvin alusta vapautettiin ja kolvin suojakotelo laskettiin alas. Lopuksi tislauksen tiedot syötettiin vielä laitteelle ja tislauksen voitiin käynnistää. Tislauksen jälkeen kolvi otettiin laitteesta ja pestiin liav-liuottimella ja asetonilla. Lisäksi tuli tarkistaa, onko jäteastia täynnä ja tarpeen mukaan tämä tuli tyhjentää ja pestä. Tulokset tulivat automaattisesti tietokoneelle, josta raportti voitiin tulostaa.

GC-tislauksen kaikkiin määrittelyihin käytettiin yhtä GC-tislauslaitetta. Määrittelyt suoritettiin laittamalla kutakin näytettä muovipipetillä kolmeen 1 ml:n ampulliin ja korkittamalla sekä merkitsemällä ne näytteiden mukaan. Ampulleita laitettiin määrittelyyn kolmesta kuuteen kappaletta kerrallaan, jolloin laite teki määrittelyt automaattisesti peräkkäin. Ennen määrittelyä ajettiin pohjaviivan kompensatio, mikäli se katsottiin tarpeelliseksi. Myös pesupullossa olevan nestemäisen rikkihiilen määrä tuli tarkistaa ja täyttää tarvittaessa, mikäli ainetta oli jäljellä sallittua rajaa vähemmän. Lisäksi jäteastia tuli tarkistaa ja tyhjentää tarvittaessa. Kun määrittelyt olivat valmiit, tarkistettiin laboratorio-ohjelmasta, ettei loppupisteen jälkeen tullut piikkejä. Tämä oli tärkeää, jotta voitiin varmistua siitä, että analyysissä käytetty lämpötila-alue oli riittävän laaja. Muutoin analyysin ulkopuolelle olisi voinut jäädä osa raskaammista hiilivetykomponenteista. Lopuksi tulokset siirrettiin laboratorion tiedonhallintajärjestelmään ja tuloksista ajettiin raportti.

4.2 Tulosten käsittely taulukkolaskentaohjelmassa

Kolmella automaattisella tisluslaitteella tehtiin määrittelyt, joista mikrotislauksen ja tislauksen tulokset saatiin paperisena ja ne siirrettiin käsin LIMS-tiedonhallintajärjestelmään (Laboratory Information Management System). GC-tislauksen tulokset saatiin siirrettyä sähköisesti LIMS-järjestelmään. LIMS:istä tulokset siirrettiin edelleen taulukkolaskentaohjelmaan, jossa niitä käsiteltiin.

Taulukoissa tulokset esitettiin tisleen lämpötilana eri saantopisteiden funktiona. Saantopisteinä olivat tislauksen alku (IBP), 5, 10, 20, ..., 90, 95 ja tislauksen loppu (FBP). Lisäksi otettiin talteen myös jäännökset kustakin mittauksesta. Kunkin näytteen mittaukset eri tislusmenetelmillä käsiteltiin omana taulukkonaan, jossa rinnakkaiset toistot kirjattiin vierekkäisiin sarakkeisiin. Näistä kolmesta rinnakkaisesta mittauksesta lasket-

tiin tämän jälkeen keskiarvo, jota käytettiin toistettavuuden/uusittavuuden arvon laskennassa, mikäli tämä oli standardissa ilmoitettu lämpötilan funktiona (Taulukko 5, Taulukko 6 ja Taulukko 7). Toistojen välistä eroa (suurin arvo – pienin arvo) verrattiin tällöin saatuihin toistettavuuden/uusittavuuden arvoihin kussakin saantopisteessä, jotta voitiin varmistua siitä, ettei mittauksiin tullut tilastollisesti merkittävää virhettä. Huomatavaa kuitenkin on, että normaalissa tislauksessa ja mikrotislauksessa toistettavuudet ja uusittavuudet on annettu vain pisteissä IBP, 10, 50, 90, 95 ja FBP, kun taas GC-tislauksessa ne on annettu joka pisteelle. Lopuksi saadut lämpötilalukemien keskiarvot ja jäännökset tarkastettiin vielä polttoainestandardeissa annettuja laatuvaatimuksia vasten (Taulukko 3 ja Taulukko 4).

Menetelmien välinen uusittavuuden tarkastelu (D86 vs. D7345 ja D86 vs. D2887) toteutettiin vertailemalla kustakin menetelmästä saatuja keskiarvoja keskenään. Mikrotislauksen ja GC-tislauksen arvot tuli kuitenkin ensin muuntaa vertailukelpoiseksi normaalin tislauksen kanssa niille annettujen muunnoskaavojen avulla (kaavat 1–5). Tämän jälkeen pystyttiin määrittämään menetelmien välinen keskiarvo ja edelleen menetelmien välinen uusittavuus (mikrotislaukselle standardin ASTM D7345 liite A3 ja GC-tislaukselle Taulukko 9). Vertailemalla menetelmien eroa tähän uusittavuuden arvoon pystyttiin selvittämään, antoivatko eri menetelmät tilastollisesti merkittävästi erilaisia tuloksia suhteessa toisiinsa.

5 Tulokset

5.1 Tulosten tulkinta

Tulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteissä 1–13. Tulokset taulukoitiin kolmeen eri taulukkoon käytetyn tislusmenetelmän mukaan. Käytetty menetelmä näkyy päämenetelmä sarakkeessa. Ominaisuussarake kertoo näytteen saantoprosentin. Taulukoihin on kirjattu vierekkäisiin sarakkeisiin kolme toistoa, joista on laskettu edelleen keskiarvo. ΔT_{max} -sarakeeseen on laskettu toistojen suurimman ja pienimmän arvon erotus. Tällä tavalla saadaan selville toistojen suurin mahdollinen ero, jota verrataan toistettavuuden/uusittavuuden raja-arvoon. Sarakkeessa r (= toistettavuus) ja R (= uusittavuus) on käytetty kunkin menetelmän standardista saatuja kaavoja, joilla saatiin määritettyä raja-arvot toistojen eroille. Näiden raja-arvojen kuuluu olla suurempia kuin ΔT_{max} , jotta tulokset ovat luotettavia 95 %:n luottamustasolla. OK-sarake havainnollistaa liikennevalosymboleilla, ovatko toistettavuudet sallittujen rajojen sisällä. Vihreä ympyrä kertoo tulosten olevan rajoissa ja punainen ympyrä ilmoittaa, ettei 95 %:n luottamustasoa kyseisessä kohdassa saavutettu.

Mikrotislausta sekä GC-tislausta on vertailtu normaaliin tislaukseen omissa taulukoissaan. Kummin keskenään vertailtavan menetelmän keskiarvolämpötilat kussakin saantoprosentissa on taulukoitu omiin sarakkeisiin. Lisäksi GC- tai mikrotislaukseen on käytetty muunnoskaavaa niissä saantoprosenteissa, joihin kaava oli annettu. Nämä kohdat on merkitty punaisella värillä taulukossa. Muunnoskaavalla korjattujen tulosten ja vastaavien normaalin tislauksen tuloksien erotukset on laskettu ΔT_{max} -sarakeeseen. R_{XY} -sarakeeseen puolestaan on määritetty menetelmien välisen uusittavuuden arvot ja OK-sarakkeessa on havainnollistettu, meneekö menetelmien välinen ero tämän uusittavuuden sisään.

5.2 Diesel

Työssä tutkittuja diesellaatuja olivat Neste Futura Dieselit (DIR) 0/-7, -5/-15, -29/-38, -5/-15 parafiininen, -15/-25 parafiininen ja -29/-38 parafiininen sekä Neste Pro Dieselit (DIPRO) -12/-22 ja -32/-37. Mallinimissä ensimmäinen luku kertoo diesellaadun samepisteen eli alimman varastointilämpötilan. Vastaavasti jälkimmäinen kertoo suodatettavuuden eli alimman käyttölämpötilan. Parafiininen polttoainelaatu tarkoittaa tässä yh-

teydessä polttoainetta, jossa on osittain käytetty synteettisiä tai uusiutuvista raaka-aineista vetykäsittelyllä tuotettuja hiilivetykomponentteja [18]. Lisäksi tutkittiin Ruotsissa käytettävää MK-1-diesellaatua (DI5RSE), jolla samepiste on -16 °C ja suodatettavuus -26 °C. Näiden diesellaatujen tulokset on esitetty kokonaisuudessaan liitteissä 1–9.

Tuloksista huomataan, että kukin menetelmä antaa johdonmukaisia tuloksia ja pääsääntöisesti tulokset mahtuvat toistettavuuksien/uusittavuuksien raja-arvojen sisään. Muutamilla näytteillä on kuitenkin tullut mikrotislauksen yhteydessä satunnaista virhettä yksittäisissä saantopisteissä normaalia enemmän. Toisaalta tulee kuitenkin muistaa, että määritelmän perusteella keskimäärin joka kahdeskymmenes onnistunut mittaus menee raja-arvon yli, joten yksi yksittäinen ylitys ei vielä kerro mitään. Näytteellä DIR-5/15 PARAF on kuitenkin tullut kaksi raja-arvon ylitystä mikrotislauksessa, joten mikrotislauksen soveltuvuutta tälle diesellaadulle olisi syytä tarkastella tarkemmin.

Vertailemalla tuloksia menetelmien välillä voidaan havaita, että kaikki kolme menetelmää antavat riittävän tarkkoja tuloksia, kun tuloksista tehdään vertailukelpoisia korrelaatiokaavojen avulla. Näytteellä DIR-5/15 PARAF kuitenkin toinen mikrotislauksessa tapahtunut raja-arvon ylitys heijastuu edelleen menetelmien väliseen vertailuun siten, että myös menetelmien välisen uusittavuuden raja-arvo ylittyy samassa saantopisteessä. Kaiken kaikkiaan kaikki kolme menetelmää näyttäisivät kuitenkin soveltuvan varsin hyvin tutkittujen diesellaatujen analysointiin. Alla olevasta taulukosta 10 voidaan vielä todeta, että kaikki näytteet itsessään täyttivät niille asetetut tislauksivaatimukset.

Taulukko 10. Dieselien tulosten tarkistaminen tislauksivaatimuksia vasten.

Näyte	Lämpötila saantopisteessä (°C) / Saanto-% lämpötilassa (%)						
	IBP	180 °C	250 °C	340 °C	350 °C	95 %	FBP
DIR-0/7	-	0,8 ●	26,0 ●	-	92,8 ●	355,1 ●	-
DIR-5/15	-	0,6 ●	32,4 ●	-	95,2 ●	349,6 ●	-
DIR-29/38	-	2,0 ●	-	100,0 ●	-	307,6 ●	-
DIR-5/15 PARAF	-	0,0 ●	44,0 ●	-	99,3 ●	342,1 ●	-
DIR-15/25 PARAF	-	0,0 ●	-	100,0 ●	-	306,0 ●	-
DIR-29/38 PARAF	-	0,0 ●	-	100,0 ●	-	315,9 ●	-
DIPRO-12	-	-	30,1 ●	-	100,0 ●	338,6 ●	347,9 ●
DIPRO-32	-	0,0 ●	-	100,0 ●	-	300,6 ●	314,6 ●
DI5RSE	180,7 ●	-	-	-	-	305,6 ●	-

Edellisen sivun taulukossa vihreä liikennevalo tarkoittaa, että kyseinen kohta täyttää sille asetetun vaatimuksen (Taulukko 3 ja Taulukko 4). Mikäli jossain kohdassa on merkattu pelkkä viiva, tarkoittaa se, ettei kyseisessä kohdassa kyseiselle näytteelle ole annettu vaatimusta. Saantoprosentit tietyssä lämpötilassa on laskettu liitteenä olevista normaalin tislauksen (D86) taulukoista lineaarisesti interpoloimalla.

5.3 Biodiesel









Työssä tutkitut biodieselit olivat NExBTL-teknologiaan perustuvia Neste My -dieseleitä, jotka on tehty 100-prosenttisesti vetykäsitellyistä kasvi-/eläinrasvoista. Näytteitä oli kah-
ta laatua NExBTL -25 ja NExBTL -34, joissa tavallisten dieselien tavoin mallinimen perässä olevalla numerolla tarkoitetaan samepistettä eli alinta varastointilämpötilaa. Tutkittujen biodiese-
leiden tulokset löytyvät kokonaisuudessaan liitteistä 10 ja 11.

Tuloksien perusteella voidaan sanoa, ettei eri menetelmillä toistojen välillä ollut merkittävä vaihtelua eli kukin menetelmä antoi johdonmukaisia tuloksia. Tosin NExBTL -25:n mikrotislauksessa alkupiste ei mennyt toistettavuuden rajojen sisälle, mutta tämän perusteella ei voida vielä tehdä johtopäätöksiä johtuen toistettavuuden määritelmästä. Merkittävä havainto voidaan kuitenkin tehdä tulosten vertailusta menetelmien D86 ja D2887 välillä. Sekä NExBTL -25:lla että -34:lla nähdään monta peräkkäistä uusittavuuden raja-arvon ylitystä tislauksen keskivaiheilla. Tästä voidaan tehdä selkeä johtopäätös, että GC-tislauksen korrelaatiokaavat eivät sovellu sellaisenaan NExBTL-biodieseleille. Tulosten varmistamiseksi tehtiin vielä toinen erillinen kolmen toiston analyysi GC-tislauksella, mutta tämä ei tehnyt merkittävää muutosta lopputuloksiin. Sen sijaan mikrotislaus näyttäisi antavan riittävän samankaltaisia tuloksia normaalin tislauksen kanssa, joten mikrotislaus vaikuttaisi soveltuvan biodiese-
leiden analysointiin.

Seuraavan sivun taulukosta voidaan nähdä, että biodieselit itsessään täyttivät kaikki niille asetetut laatuvaatimukset, kun arvot otettiin menetelmällä D86 saaduista tuloksista.

uksen kanssa. Alla olevasta taulukosta 12 voidaan vielä nähdä, että molemmat tutkitut lentopetrolinäytteet täyttivät kaikki niille asetetut laatuvaatimukset tislaukselle.

Taulukko 12. Lentopetrolien tulosten tarkistaminen tislauksivaatimuksia vasten.

Näyte	Lämpötila saanto- pisteessä (°C)		Jäännös	Häviö
	10 %	FBP		
JETA1	163,1 	239,0 	1,1 	0,0 
BIOJETA1	196,3 	293,1 	1,3 	0,1 

5.5 Menetelmien tarkkuus

Edellisissä luvuissa tarkasteltiin saatuja tuloksia toistettavuuksien/uusittavuuksien valossa. Nämä eivät kuitenkaan kerro suoraan menetelmien absoluuttisesta tarkkuudesta, sillä toistettavuuksien/uusittavuuksien raja-arvot riippuvat käytetystä menetelmästä. Alla olevassa taulukossa 13 on esitetty kullekin menetelmälle lasketut keskihajonnat eri polttoainenäytteillä.

Taulukko 13. Menetelmien keskihajonnat eri näytteillä.

Näyte	Keskihajonta (°C)		
	D86	D7345	D2887
DIR-0/7	0,51	0,36	0,07
DIR-5/15	0,39	0,38	0,07
DIR-29/38	1,32	0,45	0,10
DIR-5/15 PARAF	0,33	0,44	0,11
DIR-15/25 PARAF	0,54	0,49	0,14
DIR-29/38 PARAF	0,36	0,45	0,06
DIPRO-12	0,37	0,48	0,06
DIPRO-32	0,34	0,65	0,06
DI5RSE	0,30	0,49	0,20
NEXBTL-25	0,22	0,38	0,05
NEXBTL-34	0,42	0,17	0,20
JETA1	0,23	0,34	0,13
BIOJETA1	0,50	0,41	0,17
Keskiarvo	0,45	0,42	0,11

Taulukon perusteella voidaan laskea, että normaalin tislauksen keskihajontojen keskiarvo 0,45 °C (keskihajonta = 0,27 °C, n = 13) poikkesi mikrotislauksen keskihajontojen keskiarvosta 0,42 °C (keskihajonta = 0,11 °C, n = 13). Ero osoittautui kuitenkin riip-

pumattomien otosten t-testillä merkityksettömäksi: $t(16) = 0,326$, $p = 0,749$, 2-suuntainen. Normaalin tislauksen suuremman keskiarvon voi käytännössä selittää myös sillä, että normaalille tislaukselle tuli DIR-29/38:n tapauksessa todella suuri keskihajonta, joka siten nostaa koko otoksen keskiarvoa. Tehdyn tilastollisen testin perusteella voidaan siis todeta, että molemmat menetelmät antavat yhtä tarkkoja tuloksia ja siten mikrotislaus näyttäisi soveltuvan hyvin tavallisen tislauksen korvaajaksi.

Sen sijaan mikrotislauksen ja GC-tislauksen ero osoittautui riippumattomien otosten t-testillä merkitseväksi: $t(18) = 9,600$, $p = 0,000$, 2-suuntainen, kun mikrotislauksen keskihajontojen keskiarvo on $0,42\text{ °C}$ (keskihajonta = $0,11\text{ °C}$, $n = 13$) ja GC-tislauksen keskihajontojen keskiarvo on $0,11\text{ °C}$ (keskihajonta = $0,05\text{ °C}$, $n = 13$). GC-tislauksen pienempi hajonta selittyy todennäköisesti sillä, että laite on pitkälle automatisoitu ja se hoitaa puhdistuksensa itsenäisesti. Sen sijaan tavallisen tislauksen ja mikrotislauksen laitteet on puhdistettava käsin. Varsinkin mikrotislauslaitteen puutteellinen puhdistus näkyi käytännössä lämpötilojen nousuna peräkkäisissä mittauksissa. Tämän johdosta laitteen perusteellinen puhdistus mittausten välillä on tärkeää, jottei mittauksiin tule vääristymää.

6 Yhteenveto

Tämän insinööriyön tavoitteena oli tutkia mikrotislauksen soveltuvuutta dieselin ja lentopetrolin laadun analysointiin. Mikrotislaus on menetelmänä varsin uusi, eikä sitä ole vielä virallisesti hyväksytty polttoainenäytteiden analysointiin. Lisäksi sitä verrattiin toiseen vaihtoehtoiseen analysointimenetelmään, GC-tislaukseen, ja selvitettiin niiden välisiä vahvuuksia ja heikkouksia suhteessa normaaliin tislaukseen. Myös näiden menetelmien muunnoskaavojen toimivuutta eri diesel- ja lentopetrolilaaduilla selvitettiin.

Työssä käytiin läpi alkuperäinen, standardiin ASTM D86 perustuva automaattinen tislauslaitteisto sekä laitteet vaihtoehtoisille menetelmille, mikrotislaukselle (ASTM D7345) ja GC-tislaukselle (ASTM D2887). Tehdyn katsauksen perusteella mikrotislauslaitte osoittautui toimintaperiaatteeltaan varsin samankaltaiseksi alkuperäisen tislauksen kanssa. Sen tehokkuus perustuu pitkälti pienemmän näytemäärän analysointiin ja tarkempien paineanturien hyväksikäyttöön. Sen sijaan GC-tislauksen toimintaperiaate osoittautui varsin poikkeavaksi kahteen muuhun menetelmään nähden. Tarkkaan ottaen menetelmä ei käytä tislausta, vaan näytekomponenttien erottelu perustuu komponenttien erilaiseen viipymään kaasukromatografian kapillaarikolonissa.

Kokeellinen tutkimus toteutettiin tutkimalla 13 polttoainenäytettä, joista kaksi oli lentopetroleita ja loput dieselitä. Kukin näyte analysoitiin kolmella eri analyysimenetelmällä ja mittaukset kullakin menetelmällä toistettiin vielä kolmeen kertaan. Tuloksiksi kirjattiin lämpötilat eri saantoprosenttien funktiona. Tuloksista laskettiin tämän jälkeen menetelmien sisäiset ja menetelmien väliset toistettavuuksien/uusittavuuksien arvot ja myös näytteiden vaatimustenmukaisuus polttoaineiden laatuvaatimuksia vasten tarkistettiin.

Tulokset osoittivat, että mikrotislaus soveltuu pääasiassa kaikkien tutkittujen näytteiden analysointiin. Menetelmän sisäinen toistettavuus pysyi suurimmaksi osaksi raja-arvojen sisällä ja raja-arvojen ylityksiä tuli vain muutamilla näytteillä ja yksittäisissä pisteissä. Keskihajontojen tarkastelu myös osoitti, että sekä tavallisen tislauksen että mikrotislauksen tuloksien keskimääräinen hajonta oli samaa suuruusluokkaa. Lisäksi mikrotislauksen tulokset vertautuivat varsin hyvin tavallisen tislauksen tuloksiin. Pisteille 10 %, 50 %, 90 % ja FBP oli lisäksi annettu muunnoskaavat, joilla tuloksien vertailukelpoisuutta tavalliseen tislaukseen voidaan parantaa. Vaikka joissain pisteissä muunnoskaava saattoi siirtää mikrotislauksen tulosta kauemmaksi tavallisen tislauksen tuloksesta, ei tämä kuitenkaan välttämättä tarkoita, ettei kaava toimisi näissä pisteissä. Laa-

jemmalla otannalla on todettu, että nämä kaavat parantavat tuloksien vastaavuutta ja siten mikrotislauksen lämpötila-arvo jossain pisteessä voi tarkoittaa hiukan eriävää lämpötilaa normaalilla tislauksella. Tärkeämpää oli siten todeta, että menetelmien väliset uusittavuudet pysyivät raja-arvojen sisällä. Tämä onnistuikin varsin hyvin lukuun ottamatta muutamia yksittäisiä pisteitä.

Kokonaisuutena mikrotislaus soveltui tutkittujen näytteiden analysointiin paikoin jopa paremmin kuin GC-tislaus. GC-tislauksessa menetelmien välinen toistettavuus pysyi kyllä hiukan paremmin raja-arvojen sisällä ja sen keskihajonta oli myös näistä kolmesta menetelmästä pienin. Biodieseleillä tulokset kuitenkin osoittivat, että kaasukromatografian muunnoskaavat eivät toimineet mittauksen keskivaiheilla. Ylitykset olivat niin selkeitä, etteivät ne voineet olla sattumaa. Lisäksi erillinen uusintamittauskaan ei tuonut asiaan parannusta. Mikrotislaus sen sijaan selvisi biodieseleistä varsin hyvin.

Kaiken kaikkiaan työn tavoitteet saavutettiin hyvin. Mikrotislaus osoittautui pääasiassa paremmaksi vaihtoehdoksi biopolttoaineiden analysointiin. Vaikka sen tulokset eivät ole aivan yhtä hyvin toistettavia kuin GC-tislauksen tulokset, on mikrotislaimen koon pienuus ja määrityksen nopeus merkittävä etu kaasukromatografiin nähden. Näiden seikkojen vuoksi mikrotislausta voidaan suositella tutkittujen näytteiden analysointiin. Laajemman käytön aloittamiseksi olisi kuitenkin suositeltavaa tehdä vielä toinen laajempi testiohjelma, sillä tähän työhön oli otettu vielä varsin rajallinen näyteotanta.

Lähteet

- [1] Öljynjalostus. 2016. Verkkodokumentti. Öljy ja biopolttoaineala ry. <<http://www.oil.fi/fi/oljytuotteet/oljynjalostus>>. Luettu 25.1.2017.
- [2] Laadunvalvonta. 2017. Verkkodokumentti. Neste Oyj. <<https://www.neste.com/fi/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/tutkimus-ja-kehitys/laadunvalvonta>>. Luettu 25.1.2017.
- [3] ASTM D86-16A. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure. 2016. West Conshohocken, United States: ASTM International.
- [4] ASTM D7345-16. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure (Micro Distillation Method). 2016. West Conshohocken, United States: ASTM International.
- [5] ASTM-D2887-16a. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. 2016. West Conshohocken, United States: ASTM International.
- [6] Uusiutuvat polttoaineet. 2017. Verkkodokumentti. Neste Oyj. <<https://www.neste.com/fi/fi/puhtaammat-ratkaisut/tuotteet/uusiutuvat-polttoaineet>>. Luettu 25.1.2017.
- [7] SFS-EN 228. Lyijytön moottoribensiini. 2012. Moottoripolttonesteet. Vaatimukset ja testausmenetelmät. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto.
- [8] SFS-EN 590. Dieselpolttoaine. 2013. Moottoripolttonesteet. Vaatimukset ja testausmenetelmät. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto.
- [9] ASTM D1655-16C. Standard Specification for Aviation Turbine Fuels. 2016. West Conshohocken, United States: ASTM International.
- [10] Liikennepolttoaineet. 2016. Verkkodokumentti. Öljy ja biopolttoaineala ry. <<http://www.oil.fi/fi/liikenne/liikennepolttoaineet>>. Luettu 25.1.2017.
- [11] Liikennepolttonesteiden standardisointi. 2016. Öljy ja biopolttoaineala ry. <http://www.oil.fi/sites/default/files/sivut/sisaltosivu/liitetiedostot/liikennepolttonesteiden_standardointi_tammi2016_0.pdf>. Luettu 15.2.2017.
- [12] NEXBTL-teknologia. 2017. Verkkodokumentti. Neste Oyj. <<https://www.neste.com/fi/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/tutkimus-ja-kehitys/nexbtl-teknologia>>. Luettu 20.2.2017.

- [13] ASTM D7566-16B. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. 2016. West Conshohocken, United States: ASTM International.
- [14] Tuote- ja käyttöturvallisuustiedotteet. 2017. Verkkosivusto. Neste Oyj. <<https://www.neste.fi/tuotetiedotteet>>. Luettu 5.3.2017.
- [15] Karttunen, Irmeli. Simonen, Tapio. 2012. Orgaanisen kemian synteessimenetelmät ja mikrokemialliset työtavat. Helsinki: Opetushallitus.
- [16] Heinonen, Ville. 2015. Kaasukromatografisen menetelmän kehittäminen ja alustava validointi polymeerimateriaalien laktidipitoisuuden määrittämiseksi. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto.
- [17] Mälkönen, Pentti. 1989. Orgaaninen kemia. Keuruu: Otava.
- [18] Aakko-Saksa, Päivi. Nylund, Nils-Olof. Mäkinen, Tuula. Sipilä, Kai. 2010. Polttoaineiden laatuvarmistuksen kehittäminen. Espoo: VTT.

DIR-29/38

Päämenetelmä	Ominaisuus (%)	DIR-29/38 (°C)				ΔT_{\max} (°C)	R (°C)	OK?
		Toisto 1	Toisto 2	Toisto 3	Keskiarvo			
D86	IBP	175,0	172,2	174,8	174,0	2,8	9,57	●
D86	5	189,1	188,7	188,6	188,8	0,5	-	-
D86	10	193,6	193,0	193,3	193,3	0,6	4,25	●
D86	20	200,6	200,5	201,0	200,7	0,5	-	-
D86	30	208,3	208,4	208,6	208,4	0,3	-	-
D86	40	216,6	216,5	216,7	216,6	0,2	-	-
D86	50	225,8	225,4	225,3	225,5	0,5	2,97	●
D86	60	235,8	235,3	235,3	235,5	0,5	-	-
D86	70	247,8	274,1	247,2	256,4	26,9	-	-
D86	80	262,5	262,2	262,0	262,2	0,5	-	-
D86	90	286,2	285,4	285,5	285,7	0,8	4,29	●
D86	95	308,5	307,2	307,1	307,6	1,4	7,08	●
D86	FBP	326,4	325,1	324,3	325,3	2,1	7,10	●

Päämenetelmä	Ominaisuus (%)	DIR-29/38 (°C)				ΔT_{\max} (°C)	r (°C)	OK?
		Toisto 1	Toisto 2	Toisto 3	Keskiarvo			
D7345	IBP	178,0	177,8	176,2	177,3	1,8	3,90	●
D7345	5	188,9	188,9	187,6	188,5	1,3	-	-
D7345	10	192,6	191,7	193,1	192,5	1,4	1,84	●
D7345	20	202,8	202,5	202,7	202,7	0,3	-	-
D7345	30	211,7	211,0	209,8	210,8	1,9	-	-
D7345	40	220,0	219,7	220,2	220,0	0,5	-	-
D7345	50	227,7	228,4	227,6	227,9	0,8	1,40	●
D7345	60	237,4	238,1	237,5	237,7	0,7	-	-
D7345	70	250,1	249,6	249,0	249,6	1,1	-	-
D7345	80	264,3	263,9	263,7	264,0	0,6	-	-
D7345	90	283,3	281,9	282,1	282,4	1,4	1,16	●
D7345	95	306,9	306,4	306,5	306,6	0,5	2,01	●
D7345	FBP	329,0	329,7	330,2	329,6	1,2	3,93	●

Päämenetelmä	Ominaisuus (%)	DIR-29/38 (°C)				ΔT_{\max} (°C)	r (°C)	OK?
		Toisto 1	Toisto 2	Toisto 3	Keskiarvo			
D2887	IBP	123,8	124,0	124,2	124,0	0,4	1,36	●
D2887	5	161,2	161,2	161,2	161,2	0,0	0,84	●
D2887	10	174,2	174,0	174,2	174,1	0,2	0,80	●
D2887	20	190,4	190,4	190,6	190,5	0,2	0,80	●
D2887	30	203,8	203,6	203,8	203,7	0,2	0,80	●
D2887	40	217,0	217,0	217,2	217,1	0,2	0,80	●
D2887	50	229,2	229,2	229,2	229,2	0,0	1,00	●
D2887	60	241,6	241,4	241,6	241,5	0,2	1,00	●
D2887	70	256,8	256,8	256,8	256,8	0,0	1,00	●
D2887	80	274,2	274,0	274,2	274,1	0,2	1,00	●
D2887	90	302,4	302,4	302,6	302,5	0,2	1,00	●
D2887	95	324,2	324,4	324,6	324,4	0,4	1,20	●
D2887	FBP	379,2	379,8	380,0	379,7	0,8	3,20	●

Menetelmien vertailu	Ominaisuus (%)	DIR-29/38 (°C)				ΔT_{\max} (°C)	R_{xy} (°C)	OK?
		D86	D7345	D7345 _{corr}	Keskiarvo			
D86 vs. D7345	IBP	174,0	177,3	177,3	175,7	3,3	9,24	●
D86 vs. D7345	5	188,8	188,5	188,5	188,6	0,3	-	-
D86 vs. D7345	10	193,3	192,5	193,4	193,3	0,1	5,08	●
D86 vs. D7345	20	200,7	202,7	202,7	201,7	2,0	-	-
D86 vs. D7345	30	208,4	210,8	210,8	209,6	2,4	-	-
D86 vs. D7345	40	216,6	220,0	220,0	218,3	3,4	-	-
D86 vs. D7345	50	225,5	227,9	225,9	225,7	0,4	3,95	●
D86 vs. D7345	60	235,5	237,7	237,7	236,6	2,2	-	-
D86 vs. D7345	70	256,4	249,6	249,6	253,0	6,8	-	-
D86 vs. D7345	80	262,2	264,0	264,0	263,1	1,7	-	-
D86 vs. D7345	90	285,7	282,4	281,8	283,7	3,9	4,82	●
D86 vs. D7345	95	307,6	306,6	306,6	307,1	1,0	3,87	●
D86 vs. D7345	FBP	325,3	329,6	330,3	327,8	5,1	7,51	●

Menetelmien vertailu	Ominaisuus (%)	DIR-29/38 (°C)				ΔT_{\max} (°C)	R_{xy} (°C)	OK?
		D86	D2887	D2887 _{corr}	Keskiarvo			
D86 vs. D2887	IBP	174,0	124,0	172,7	173,4	1,3	13,71	●
D86 vs. D2887	5	188,8	161,2	188,1	188,5	0,7	11,80	●
D86 vs. D2887	10	193,3	174,1	192,8	193,1	0,5	10,73	●
D86 vs. D2887	20	200,7	190,5	201,7	201,2	1,0	8,83	●
D86 vs. D2887	30	208,4	203,7	206,0	207,2	2,5	7,39	●
D86 vs. D2887	40	216,6	217,1	-	-	-	-	-
D86 vs. D2887	50	225,5	229,2	225,5	225,5	0,0	6,96	●
D86 vs. D2887	60	235,5	241,5	-	-	-	-	-
D86 vs. D2887	70	256,4	256,8	249,7	253,0	6,7	7,03	●
D86 vs. D2887	80	262,2	274,1	265,2	263,7	2,9	7,62	●
D86 vs. D2887	90	285,7	302,5	284,9	285,3	0,8	8,85	●
D86 vs. D2887	95	307,6	324,4	304,7	306,1	2,9	17,32	●
D86 vs. D2887	FBP	325,3	379,7	323,5	324,4	1,7	12,94	●