



VAIHTOEHTOISTEN ALKOHOLIEN KÄYTTÖ BIODIESELIN VALMISTUSPROSESSISSA

ResFuel XS -laitteisto

Neea Juvonen

Opinnäytetyö
Kesäkuu 2012
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikka
Kemiantekniikka

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tampere University of Applied Sciences

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperi-, tekstiili- ja kemiantechniikan koulutusohjelma
Kemiantechniikan suuntautumisvaihtoehto

JUVONEN, NEEA:

Vaihtoehtoisten alkoholien käyttö biodieselin valmistusprosessissa
ResFuel XS -laitteisto

Opinnäytetyö 59 sivua, josta liitteitä 0 sivua
Kesäkuu 2012

Tämän opinnäytetyön aihe liittyi Pirkanmaan ammattiopistolla sijaitsevaan ResFuel XS -laitteistoon. Laitteistoa käytetään ammattiopistolla biodieselin valmistukseen koulutus-tarkoituksessa. Tähän asti laitteistolla on valmistettu biodieseliä käyttämällä ainoastaan metanolia vaihtoesteröintiprosessin alkoholikomponenttina. Metanolin myrkyllisyyden vuoksi laitteisto kuitenkin haluttiin saada toimimaan myös muilla alkoholivaihtoehtoilla.

Työn kokeellinen osuus suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun kemian laboratorion tiloissa aikavälillä 27.3–16.5.2012. Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää mahdollisten vaihtoehtoisten alkoholien käyttöä ResFuel XS -laitteiston vaihtoesteröintiprosessissa. Työn tarkoituksena oli saada biodieselin valmistusprosessi toimimaan käyttämällä prosessin alkoholina etanolia ja propanolia.

Opinnäytetyön aikana tehdyillä testeillä tutkittiin metanolin, etanolin ja propanolin käyttöä vaihtoesteröintiprosessissa lopputuotteen kannalta. Testeissä käytettiin muina raaka-aineina kalaöljyä, sekä katalyyttinä natriumhydroksidia ja kaliumhydroksidia. Testejä tehtiin eri komponenttimäärille, käyttäen eri lämpötiloja ja vaihtelevia pesukertojen määriä valmistusprosessissa.

Testien tulosten perusteella metanoli oli edelleen paras vaihtoehto prosessin alkoholiksi. Käytettäessä metanolia vaihtoesteröintiprosessissa, saatiin valmistettua 100 prosenttista biodieseliä. Käytettäessä etanolia, biodieseliin jäi prosessin jälkeen edelleen epäpuhtauksia. Propanolin käyttö vaihtoesteröintiprosessissa osoittautui monin tavoin haasteelliseksi, muun muassa natriumhydroksidikatalyytin heikon liukenemisen takia. Propanolia käyttämällä ei saatu kunnollisia tuloksia biodieselille. Lisätestaamista sekä etanolilla että propanolilla tulisi kuitenkin suorittaa tulevaisuudessa.

Asiasanat: biodiesel, biopolttoaineet, transesteröinti, etanoli, propanoli

ABSTRACT

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

JUVONEN, NEEA:
The Use of Alternative Alcohols in Biodiesel Process
ResFuel XS

Bachelor's thesis 59 pages, appendices 0 pages
June 2012

The aim was to test alternative alcohols for ResFuel XS unit's transesterification process. The ResFuel XS is located in Pirkanmaa Vocational Institute where it is used for teaching purposes. So far the unit has been used for making biodiesel only by using methanol as the alcohol component of the process. The process has been working with methanol but other alcohol options were studied because of methanol's toxic properties.

The testing part of the thesis was performed in the chemistry laboratory in Tampere University of Applied Sciences. During the tests ethanol and propanol were studied in transesterification process as the alternative alcohols. The tests were run by using fish oil as the other main component of the reaction and sodiumhydroxide or potassium hydroxide as the catalyst.

The testing part of the thesis included tests for methanol, ethanol and propanol. The tests were done by using different amounts of fish oil, alcohol and catalyst in the reaction. Also a variety of temperatures and the effect of different wash amounts were tested.

As a result of the tests methanol was still the best alternative for the process. The use of methanol in the transesterification reaction resulted in pure biodiesel. The use of ethanol as the alcohol component of the reaction resulted in impurities in biodiesel. The use of propanol was challenging because of weak dissolution of the catalyst. That is why use of propanol did not result in proper biodiesel results. However, additional testing for both ethanol and propanol should be performed in the future.

Key words: biodiesel, biofuels, transesterification, ethanol, propanol

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	BIODIESEL.....	7
2.1	Biodiesel yleisesti	7
2.2	Standardit.....	7
2.3	Setaaniluku	10
3	BIODIESELIN VALMISTUS.....	11
3.1	Valmistusmenetelmät	11
3.2	Transesteröinti	12
3.3	Transesteröintiprosessi laboratoriomittakaavassa.....	15
3.3.1	Katalyytin tarve	15
3.3.2	Biodieselin valmistus.....	18
4	RAAKA-AINEET	23
4.1	Öljyt.....	23
4.1.1	Kasviperäiset öljyt	23
4.1.2	Eläinperäiset öljyt	24
4.2	Alkoholit.....	24
4.2.1	Metanoli	25
4.2.2	Etanoli	25
4.2.3	Propanoli	26
4.2.4	Alkoholien käyttö biodieselin valmistuksessa	27
4.3	Katalyytit	29
4.3.1	Natriumhydroksidi.....	29
4.3.2	Kaliumhydroksidi	30
5	ResFuel XS -LAITTEISTO	31
5.1	Toimintaperiaate	31
6	VAIHTOEHTOISTEN ALKOHOLIEN TESTAUS.....	33
6.1	Kokeiden suoritus	33
6.2	Biodieselin valmistus metanolilla	34
6.3	Biodieselin valmistus etanolilla	39
6.4	Biodieselin valmistus propanolilla.....	51
7	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	56
	LÄHTEET	58

LYHENTEET JA TERMIT

RME	Rypsiöljyn metyyliesteri (rapeseed oil methyl ester)
FAME	Rasvahapon metyyliesteri (fatty acid methyl ester)
CEN	European Committee of Standardization
Setaaniluku	Mittari dieselpolttoaineen syttymisherkkyydelle
ASTM International	Kansainvälinen standardisoimisjärjestö (aiemmin the American Society for Testing and Materials)
ISO	Kansainvälisen standardisoimisjärjestö
Transesteröinti	Menetelmä, jossa triglyseridi reagoi alkoholin kanssa ja muodostuu biodieseliä ja glyserolia
NExBTL-diesel	Neste Oilin omaan teknologiaan perustuva biodiesel (Next Generation Biomass to Liquid)
Fischer-Tropsch	Menetelmä, jossa biomassaa kaasuttamalla valmistetaan biodieseliä
ResFuel XS	Sybimar Oy:n valmistama laitteisto biodieselin pientuotantoon

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää vaihtoehtoisten alkoholien mahdollista käyttöä Pirkanmaan ammattiopiston Koivistontien toimipisteessä sijaitsevan ResFuel XS -laitteiston biodieselin valmistusprosessissa. Laitteiston avulla valmistetaan biodieseliä vaihtoesteröintimenetelmällä. Laitteistossa on käytetty biodieselin valmistusprosessin alkoholina metanolia. Nyt tavoitteena oli tutkia, voidaanko prosessi saada toimimaan myös käyttämällä alkoholina etanolia ja propanolia.

Biodiesel on uusiutuvista luonnon raaka-ainelähteistä valmistettua polttoainetta. Se on kehitetty korvaamaan fossiilisten polttoaineiden käyttöä. Biodieseliä voidaan käyttää sellaisenaan dieselmootoreissa, tai sitä voidaan sekoittaa tavallisen dieselin joukkoon.

Biodieseliä voidaan valmistaa monilla eri menetelmillä. Transesteröinti eli vaihtoesteröinti on käytetyistä menetelmistä tällä hetkellä yleisin. Transesteröintiprosessissa raaka-aineina käytetään kasvi- tai eläinperäistä öljyä ja tavallisesti primääristä tai sekundaarista alkoholia. Prosessi vaatii myös yleensä katalyytin läsnäolon, jotta valmistuksesta saadaan tuotannollisesti kannattavaa. Katalyytteinä käytetään tavallisesti happoja tai emäksiä. Emäskatalysoitu transesteröintiprosessi on tällä hetkellä suositumpi taloudellisuutensa takia.

Työn aikana perehdyttiin biodieselin teoriaan ja valmistusmenetelmiin. Työssä tutustuttiin myös ResFuel XS -laitteiston toimintaperiaatteeseen biodieselin valmistuksessa. Työn kokeellinen osio suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa. Kokeellisessa osiossa tehtiin testejä vaihtoehtoisille alkoholeille käyttämällä kalaöljyä ja katalyytteinä natriumhydroksidia ja kaliumhydroksidia. Testien tulosten avulla arvioitiin etanolin ja propanolin sopivuutta metanolin mahdolliseksi korvaajaksi ResFuel XS -laitteistoon.

2 BIODIESEL

2.1 Biodiesel yleisesti

Biodieseliä valmistetaan uusiutuvista energian raaka-ainelähteistä. Se on kehitetty korvaamaan dieseliä joko osittain tai kokonaan. Biodieseliä on mahdollista käyttää henkilöautojen dieselmootoreissa sekä muissa pienmoottoreissa. (Pihkala 2011, 247–248.)

Biodiesel määritellään rasvahappojen johdannaisten monoalkyyliesteriksi, joka on peräisin kasvi- tai eläinperäisistä öljyistä. Biodiesel on siis tuote, joka saadaan, kun kasvi- tai eläinperäiset öljyt reagoivat kemiallisesti alkoholin kanssa. Tällöin muodostuu uusi yhdiste, joka tunnetaan nimellä rasvahapon alkyyliesteri. Reaktion etenemiseksi tarvitaan lisäksi katalyytti, kuten natriumhydroksidi (NaOH) tai kaliumhydroksidi (KOH). Reaktion sivutuotteena muodostuu glyserolia. (Lindorfer 2010, 48.)

Biodiesel on teknisesti kilpailukykyinen raakaöljystä johdetun dieselpolttoaineen, kuten petrodieselin, kanssa. Biodieselin etuihin kuuluu biohajoavuus, turvallisempi käsiteltävyys, uusiutuvuus, useimpien pakokaasujen väheneminen ja yhteensopivuus nykyisten polttoaineiden jakeluinfrastruktuurin kanssa. Lisäksi se toimii luontaisena voiteluaineena ja sillä on hyvä kotimaisuusaste. Biodieselin teknisiin ongelmiin kuuluu hapettumisenkestävyys, matalan lämpötilan ominaisuudet ja NO_x-pakokaasujen lisääntyminen. (Hou & Shaw 2008, 3–4.)

2.2 Standardit

Biodieselin käyttöönotto dieselmootoreiden polttoaineena edellytti standardien kehittämistä. Standardien avulla varmistetaan, että käyttäjille toimitetaan luotettavaa ja yhdenmukaista polttoainetta. (Lindorfer 2010, 66.)

Euroopassa biodieseliä valmistetaan lähinnä rypsiöljystä, joten suurin osa saatavilla olevasta tiedosta käsittelee käytännön kokemuksia rypsiöljyn metyyliesterin käytöstä (RME, rapeseed oil methyl ester). Ensimmäinen standardi RME:lle otettiin käyttöön vuonna 1991 Itävallassa. Viime vuosikymmenen aikana myös muut maat, kuten Saksa,

Tšekki, Ranska, Italia, Ruotsi, Yhdysvallat ja Australia ovat asettaneet biodieselstandardit voimaan. (Lindorfer 2010, 66.)

Euroopan yleinen standardi EN 14214, kehitettiin rasvahapon metyyliestereille (FAME, fatty acid methyl ester) eli biodieselille. EN 14214 on kansainvälinen standardi, joka määrittää FAME-biodieselin markkinointiin ja toimitukseen liittyvät vaatimukset ja testausmenetelmät. EN 14214 -standardi hyväksyttiin CEN:ssä (European Committee of Standardization) 14. helmikuuta vuonna 2003. Standardi tuli voimaan Suomessa 8. maaliskuuta 2004. (Mäihäniemi 2008, 4; Lindorfer 2010, 66–67.)

Standardien avulla huolehditaan siitä, että tietyt tärkeät tekijät täyttyvät polttoaineen valmistusprosessissa. Standardien avulla tarkkaillaan esimerkiksi polttoaineen valmistuksen täydellistä reaktiota, glyseriinin poistoa, katalyytin poistoa, alkoholin poistoa ja vapaiden rasvahappojen puuttumista. (Lindorfer 2010, 67.)

Nykyinen standardi on voimassa rasvahapon metyyliestereille yleisesti. Ensimmäinen standardi määritteli vain rypsiöljyn metyyliesterin. Tällä hetkellä voimassa olevat standardit määrittelevät ainoastaan taulukossa 1 näkyvät ominaisuudet. Standardit rajaavat raaka-aine valintaa merkittävästi rajoittavien arvojensa takia. (Lindorfer 2010, 67.)

TAULUKKO 1. Standardin SFS EN 14214 raja-arvot biodieselille (Tuukkanen 2007, 9; Biodiesel Standards 2010; Biofuel specifications 2012, muokattu)

Ominaisuus	Yksikkö	Raja-arvo	Testimenetelmä
Esteripitoisuus	m-%	96,5 min	EN 14103
Tiheys 15 °C	g/cm ³	0,86-0,90	EN ISO 3675 / EN ISO 12185
Viskositeetti 40 °C	mm ² /s	3,5-5,0	EN ISO 3104
Leimahduspiste	°C	101 min	ISO 3679
Rikkipitoisuus	mg/kg	10 max	-
Hiilijäännös	m-%	0,3 max	EN ISO 10370
Setaaniluku		51 min	EN ISO 5165
Sulfonoidun tuhkan pitoisuus	m-%	0,02 max	ISO 3987
Vesipitoisuus	mg/kg	500 max	EN ISO 12937
Kiinteiden epäpuhtauksien pitoisuus	mg/kg	24 max	EN 12662
Kuparikorroosiotesti	Luokitus	Luokka 1	EN ISO 2160
Hapetuskestävyys, 110 °C	h	6 min	EN 14112
Happoluku	mgKOH/g	0,5 max	EN 14104
Jodiarvo	gjodia/100g	120 max	EN 14111
Linoleenihapon metyyliesteri	m-%	12 max	EN 14103
Polytyydyttymättömät metyyliesterit (yli 4)	m-%	1 max	-
Metanolipitoisuus	m-%	0,20 max	EN 14110
Monoglyseridipitoisuus	m-%	0,80 max	EN 14105
Diglyseridipitoisuus	m-%	0,20 max	EN 14105
Triglyseridipitoisuus	m-%	0,20 max	EN 14105
Vapaa glyseroli	m-%	0,02 max	EN 14105 / EN14106
Kokonaisglyseroli	m-%	0,25 max	EN 14105
Alkalimetallit (Na, K)	mg/kg	5 max	EN 14108 / EN 14109
Maa-alkalimetallit (Ca, Mg)	mg/kg	5 max	EN 14538
Fosforipitoisuus	mg/kg	4 max	EN 14107

Eri maanosilla on hieman vaihtelevat biodieselstandardit. Euroopassa standardit ovat tiukemmat kuin Yhdysvalloissa. Australian standardit taas on kehitetty sekä Euroopan että Yhdysvaltojen standardien pohjalta. (Lindorfer 2010, 69.)

2.3 Setaaniluku

Setaaniluku toimii mittarina dieselpolttoaineen syttymisherkkyydelle. Se kuvastaa käsitteellisesti samaa asiaa kuin oktaaniluku, josta puhutaan bensiinin yhteydessä. Yleensä yhdisteellä, jolla on korkea setaaniluku, on matala oktaaniluku ja toisin päin. Dieselpolttoaineen setaaniluku on kytköksissä sytytysviiveeseen. Sytytysviive on aika, joka kuluu sillä välillä, kun polttoaine ruiskutetaan sylinteriin ja syttyminen alkaa. Lyhyt sytytysviive vastaa korkeaa setaanilukua ja päinvastoin. Näin ollen dieselpolttoaineelta edellytetään korkeaa setaanilukua ja alhaista oktaanilukua. Dieselmoottori ei toimi tavallisella bensiinillä, sillä bensiinillä nämä ominaisuudet ovat päinvastoin. (Hou & Shaw 2008, 5.)

Setaaniluku määritellään ASTM Internationalin (aiemmin the American Society for Testing and Materials) standardissa D 613 ja kansainvälisen standardisointijärjestön ISO standardissa 5165. Heksadekaanin ($C_{16}H_{34}$) eli setaanin setaaniluvuksi on määritetty 100. Tämä kuvastaa laadukkainta yhdistettä setaanilukuasteikolla. Erittäin haarautunut yhdiste 2,2,4,4,6,8,8,-heptametyylinonaani ($C_{16}H_{34}$) on heksadekaanin isomeeri. Yhdisteellä on huonot syttymisominaisuudet, ja sen setaaniluvuksi on määritetty 15. Setaanilukuasteikolla nämä kaksi yhdistettä osoittavat, että setaaniluku laskee lyhenevän ketjupituuden ja lisääntyvän haarautuneisuuden myötä. Setaanilukuasteikko on mielivaltainen, sillä on tunnistettu yhdisteitä, joiden setaaniluku on yli 100 tai alle 15. Esimerkiksi 1-metyyliinaftaleenin setaaniluku on 0. Käytettävää polttoainetta verrataan setaanin ja 1-metyyliinaftaleenin seokseen setaaniluvun määrittämiseksi. (Tähtinen 2007, 12; Hou & Shaw 2008, 5.)

ASTM Internationalin standardi D 6751 määrää biodieselin setaaniluvuksi vähintään 47. CEN (European Committee for Standardization) määrää vastaavaksi luvuksi 51 standardissa EN 14214. Suurin osa biodieselpolttoaineiden setaaniluvuista sijoittuu välille 48–60. (Hou & Shaw 2008, 6–7.)

3 BIODIESELIN VALMISTUS

3.1 Valmistusmenetelmät

Biodieseliä on mahdollista valmistaa useilla eri tekniikoilla erilaisista uusiutuvista hiilipitoisista raaka-aineista. Tavat ovat kehittyneet vuosien aikana, ja nyt biodieseliä valmistetaan jo kolmannessa sukupolvessa. Eri sukupolvien biopolttoaineet eroavat toisistaan valmistustavaltaan ja osin raaka-aineiltaan. (Biodiesel 2009.)

Ensimmäisen sukupolven biodieseliä kutsutaan 2000-luvun sukupolven biodieseliksi. Puhuttaessa ensimmäisen sukupolven biopolttoaineista tarkoitetaan bioetanolia ja vaihtoesteröintimenetelmällä valmistettua biodieseliä. Toisen sukupolven tekniikkaa kuvaa Neste Oilin omaan teknologiaan perustuva uusiutuvista raaka-aineista valmistettu NExBTL-diesel (Next Generation Biomass to Liquid). Tässä menetelmässä tuotetaan biopolttoainetta vetykäsittelyllä. Raaka-ainevaihtoehdot ovat monipuoliset, sillä tuotannossa voidaan käyttää kaiken tyyppisiä kasviöljyjä ja eläinrasvoja. Kolmannen sukupolven biodieseliä valmistetaan kaasuttamalla biomassaa, jolloin saadaan synteettistä kaasua. Menetelmää kutsutaan Fischer-Tropsch -menetelmäksi. Synteesikaasusta voidaan valmistaa biodieseliä, metanolia ja dimetyylieetteriä käyttämällä erilaisia biomassalähteitä tai maakaasua ja kivihiihtä. (Mähäniemi 2008, 18; Colpaert 2011, 22; NExBTL-diesel 2012.)

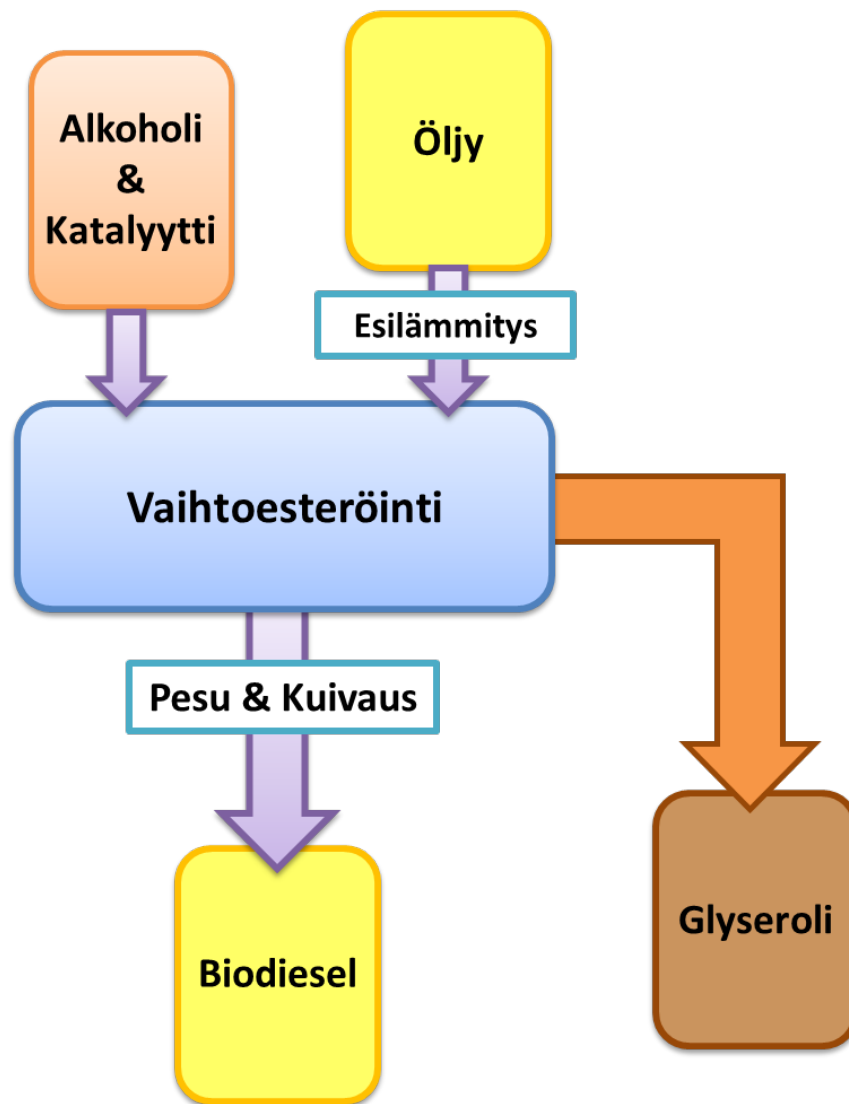
Ensimmäisen sukupolven biodieselin valmistuksessa yleisimmin käytetty menetelmä on vaihtoesteröinti, jota kutsutaan myös transesteröinniksi. Seuraavassa kappaleessa kerrotaan tarkemmin vaihtoesteröintimenetelmästä.

3.2 Transesteröinti

Erilaisia transesteröintimenetelmiä on useita. Esimerkkejä näistä ovat emäskatalysoitu transesteröinti, happokatalysoitu transesteröinti, entsyymaattinen transesteröinti, katalysoimaton ylikriittisen alkoholin transesteröinti, ultraäänitransesteröinti sekä mikroaaltoavusteinen transesteröinti. Lähes kaikki biodiesel tuotetaan käyttämällä emäskatalysoitua transesteröintimenetelmää, koska se on taloudellinen vaihtoehto. Menetelmä ei vaadi korkeaa lämpötilaa eikä painetta, ja sen konversioaste on jopa 98 %. Tämän takia tässä opinnäytetyössä keskitytään ainoastaan emäskatalysoituun transesteröintiprosessiin tuottaessa biodieseliä. (Biodiesel Production 2007; Ohtonen 2011, 12–13.)

Triglyserideiksi kutsutaan kaikkia kasvi- ja eläinrasvoja sekä öljyjä. Triglyseridit ovat rasvoja, jotka ovat muodostuneet yhdestä glyserolimolekyylistä ja siihen esteröityneistä kolmesta pitkäketjuisesta rasvahaposta. Rasvojen ominaisuudet määräytyvät glyseroliin kiinnittyneiden rasvahappojen perusteella. Rasvahappojen luonne voi puolestaan vaikuttaa biodieselin ominaisuuksiin. (Biodiesel Production 2007; Mäihäniemi 2008, 19.)

Transesteröintireaktiossa eli vaihtoesteröintireaktiossa triglyseridi, joko kasvi- tai eläinperäinen, reagoi alkoholin kanssa. Reaktion seurauksena muodostuu rasvahapon alkyylilisteriä sekä sivutuotteena raakaglyserolia. Reaktiossa käytetään lisäksi katalyyttinä joko natriumhydroksidia (NaOH) tai kaliumhydroksidia (KOH). Kuvio 1 esittää yksinkertaistettua kuvaa vaihtoesteröintiprosessista ja prosessiin osallistuvista komponenteista. Kuviossa 1 näkyy vaihtoesteröintireaktion syöttökomponentit, joina toimivat esilämmitetty öljy, alkoholi ja katalyytti. Reaktion seurauksena saadaan biodieseliä, joka tulee lisäksi kuivata ja pestä. Sivutuotteena saadaan glyserolia, joka voidaan tarvittaessa jatkokäsitellä myyntiä varten. (Mäihäniemi 2008, 19.)



KUVIO 1. Yksinkertaistettu kuva biodieselin valmistuksesta (Kuvio: Piia Soili 2012)

Kuvassa 1 näkyy transesteröinti-reaktion reaktioyhtälö. Reaktioyhtälöstä nähdään, että yksi mooli triglyseridiä vaatii reagoidakseen kolme moolia alkoholia (yhtälössä metanoli). Reaktiotuotteena muodostuu kolme moolia rasvahapon alkyyliliesteriä (biodieseliä) ja yksi mooli glyserolia. Käytetystä alkoholista riippuu, muodostuuko reaktiossa rasvahapon metyyli-, etyyli- vai propyyliesteriä. Suurin osa biodieselin valmistajista lisää 1,6–2,0 kertaisen alkoholiylimäärään varmistaakseen reaktion etenemisen loppuun asti. Transesteröinti-reaktio on tasapainoreaktio, jolloin alkoholiylimäärä siirtää reaktion tasapainoa tuotteiden puolelle ja reaktion konversioaste paranee. Käytettäessä alkoholia moolisuhteessa 6:1 reaktio tapahtuu nopeammin, ja saanto nousee jopa yli 98 prosentin. (Takala & Valkama 2006, 3; Lindorfer 2010, 49; Kannisto 2012, 20.)

jälleen alkyyliesteri, mikä johtaa monoglyseridin muodostumiseen. Reaktiosta 4 nähdään, että muodostunut monoglyseridi muuntuu alkyyliesteriksi ja päättää reaktion etenemisen. Jäljelle jää rasvahapon alkyyliesteri (biodiesel) ja glyseroli. (Rees 2009, 59–60.)

3.3 Transesteröintiprosessi laboratoriomittakaavassa

3.3.1 Katalyytin tarve

Ennen biodieselin valmistusta transesteröintimenetelmällä, tulee selvittää, paljonko katalyyttiä tarvitaan prosessiin. Katalyytin määrä selvitetään titrausmenetelmällä. Tällä menetelmällä nähdään, paljonko katalyyttiä tarvitaan neutralisoimaan vapaat tyydyttämättömät rasvahapot. Vapaiden rasvahappojen määrä on tärkeää selvittää, sillä raaka-aineessa olevat vapaat rasvahapot reagoivat emäskatalyytin kanssa. Tällöin muodostuu vettä ja rasvahappojen alkalisuoloja eli saippuaa. Tämä kuluttaa käytettävää katalyyttiä, minkä seurauksena reaktion saanto voi pienentyä. (Kannisto 2012, 22.)

Titrauksen suorittamista varten tulee valmistaa 0,1 massaprosenttinen natriumhydroksidiliuos (NaOH). NaOH-liuos valmistetaan punnitsemalla 0,1 grammaa natriumhydroksidia 100 millilitran mittapulloon. Mittapullo täytetään merkkiin asti milliQ-vedellä. Kun natriumhydroksidi on liuennut veteen, voidaan byretti täyttää NaOH-liuoksella ja titraus aloittaa.

Titraus aloitetaan pipetoimalla kymmenen millilitraa käytettävää alkoholia ja yksi millilitra käytettävää öljyä erlenmeyerpulloon (250 ml). Öljy tulee sekoittaa hyvin alkoholin joukkoon magneettisekoittajaa apuna käyttäen. Kun öljy ja alkoholi ovat sekaisin, titraataan liuos 0,1 massaprosenttisella NaOH-liuoksella koko ajan sekoittaen. Titrauksessa käytetään indikaattorina kolme tippaa fenoliftaleiinia. Titrausta jatketaan niin kauan, kunnes liuos muuttuu vaaleanpunaiseksi ja väri pysyy vähintään 15 sekuntia. Tämän jälkeen luetaan byretistä NaOH-kulutus millilitroina. Opinnäytetyössä käytetty titrauslaitteisto näkyy kuvassa 2.



KUVA 2. Vapaiden rasvahappojen määrittämiseen käytettävä titrauslaitteisto

Taulukossa 2 näkyy, kuinka paljon titraustuloksen perusteella natriumhydroksidia tarvitaan grammoina yhteen litraan öljyä. Taulukossa on omat arvot kasviperäisille ja eläinperäisille öljyille. Kun titraus on suoritettu, etsitään taulukosta oikean öljyn kohdalta lähin titraustulos (ml). Titraustuloksen perusteella katsotaan, paljonko tarvitaan NaOH-katalyyttiä yhteen litraan (1000 ml) öljyä.

TAULUKKO 2. NaOH-määrä titraustuloksen perusteella yhteen litraan öljyä (ResFuel XS 2011, 24–25)

Kasvipohjaiset		1000 ml:n		Eläinperäiset	
Titraus- tulos (ml)	NaOH (g)			Titraus- tulos (ml)	NaOH (g)
0	3,5			0	5,5
0,1	3,6			0,1	5,6
0,2	3,7			0,2	5,7
0,3	3,8			0,3	5,8
0,4	3,9			0,4	5,9
0,5	4			0,5	6
0,6	4,1			0,6	6,1
0,7	4,2			0,7	6,2
0,8	4,3			0,8	6,3
0,9	4,4			0,9	6,4
1	4,5			1	6,5
1,1	4,6			1,1	6,6
1,2	4,7			1,2	6,7
1,3	4,8			1,3	6,8
1,4	4,9			1,4	6,9
1,5	5			1,5	7
1,6	5,1			1,6	7,1
1,7	5,2			1,7	7,2
1,8	5,3			1,8	7,3
1,9	5,4			1,9	7,4
2	5,5			2	7,5
2,1	5,6			2,1	7,6
2,2	5,7			2,2	7,7
2,3	5,8			2,3	7,8
2,4	5,9			2,4	7,9
2,5	6			2,5	8
2,6	6,1			2,6	8,1
2,7	6,2			2,7	8,2
2,8	6,3			2,8	8,3
2,9	6,4			2,9	8,4
3	6,5			3	8,5
3,1	6,6			3,1	8,6
3,2	6,7			3,2	8,7
3,3	6,8			3,3	8,8
3,4	6,9			3,4	8,9
3,5	7			3,5	9

3.3.2 Biodieselin valmistus

Varsinainen biodieselin valmistus aloitetaan sekoittamalla alkoholi ja katalyytti. Punnittavan katalyytin massa luetaan edellä esitetystä taulukosta (taulukko 2). Katalyytin punnitsemisessa tulee toimia nopeasti, käytettäessä natriumhydroksidia. Natriumhydroksidi sitoo itseensä ilmasta kosteutta, ja liika vesi prosessissa estää sen etenemisen loppuun asti. Kun katalyytti on punnittu, pipetoidaan tiiviiseen astiaan 20 millilitraa käytettävää alkoholia. Tämän jälkeen katalyytti sekoitetaan hyvin alkoholin joukkoon. Sekoituksessa voi käyttää apuna magneettisekoittajaa ja lämpöä. Sekoitus tulee tehdä suljetussa astiassa, jotta alkoholin haihtuminen olisi mahdollisimman vähäistä. Katalyytin liukenemisen alkoholin sekaan havaitsee lähes välittömästi, sillä reaktio on eksoterminen. Vapautuvan lämmön vaikutuksesta reaktioastia lämpenee hieman. Kuvassa 3 näkyy menetelmä katalyytin sekoittamiseksi alkoholin joukkoon.



KUVA 3. Katalyytin sekoitus alkoholin joukkoon

Biodieselin valmistuksessa käytettävä öljy (kasvi- tai eläinperäinen) tulee lämmittää ennen varsinaista prosessia. Öljyä mitataan 100 millilitraa dekantterilasiin, ja lämmitetään lämpölevyllä. Lämmitys alentaa öljyn viskositeettia, jolloin katalyyttialkoholiseos sekoittuu siihen paremmin ja vaihtoesteröintireaktio nopeutuu. Öljy tulee lämmittää 45–55 °C:een välille. Kyseinen lämpötilaväli määräytyy opinnäytetyössä käytetyn kalaöljyn mukaan. Kalaöljyä käytettäessä parhain saanto saavutetaan lämpötilavälillä 45–55 °C. Öljyä ei tule lämmittää liian kuumaksi, sillä silloin sen rakenne kärsii ja alkoholi haih-

tuu pois. Tällöin biodieselin tuotanto epäonnistuu. Kuitenkin käytettävästä öljystä riippuen on öljy mahdollista lämmittää lähelle alkoholin kiehumispistettä. Kuvassa 4 havainnollistetaan öljyn lämmitystä. (Rees 2009, 82.)



KUVA 4. Biodieselin valmistusprosessissa käytettävän öljyn lämmitys

Esilämmitetty öljy kaadetaan erotussuppiloon, jonka jälkeen öljyn sekaan kaadetaan katalyyttialkoholiseos. Erotussuppilon korkki suljetaan ja suppiloa ravistellaan noin 15 minuutin ajan. Tämä aika on esteröinti-aika, jolloin varsinainen vaihtoesteröityminen tapahtuu. Sekoituksen jälkeen annetaan erotussuppilossa olevien nesteiden asettua, jolloin faasit lähtevät erottumaan. Tämä aika on glyserolin laskeutumisaika, ja se voi kestää vajaasta tunnista jopa 24 tuntiin. Tänä aikana erotussuppiloon muodostuu kaksi eri faasia. Faasien erottuminen perustuu lopputuotteiden, eli biodieselin ja glyserolin, tiheyseroihin. Glyseroli raskaampana aineena painuu erotussuppilon pohjalle ja biodiesel erottuu pinnalle. Glyserolin ja biodieselin erottuminen on havaittavissa kuvassa 5.



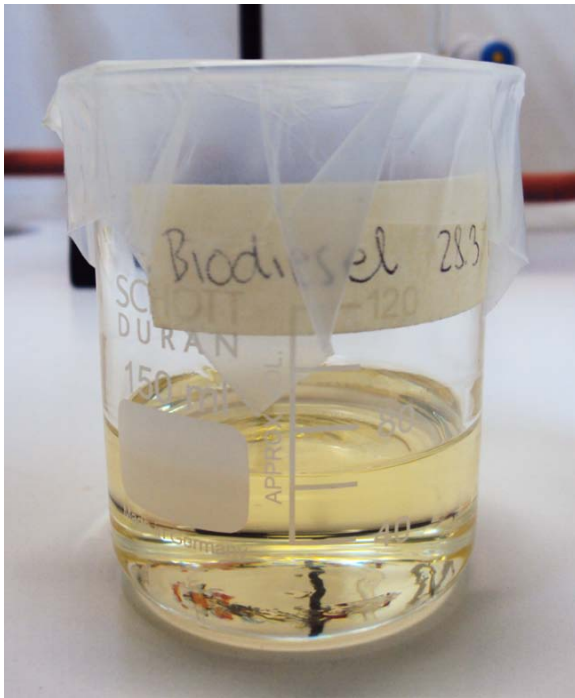
KUVA 5. Biodieselin ja glyserolin erottuminen (Kuva: Piia Soili 2012)

Faasien erottumisen jälkeen voidaan pohjalle laskeutunut glyseroli poistaa helposti erotussuppilon alakautta. Poistettu raakaglyseroli voidaan tarvittaessa jatkokäsitellä ja myydä eteenpäin. Erotussuppiloon jäänyt biodiesel saattaa sisältää vielä katalyyttijäämiä ja saippuaa. Tämän takia biodiesel tulee pestä lämpimällä vedellä. Pesu tapahtuu suihkuttamalla sumutepullolla vettä erotussuppiloon. Tämän jälkeen suppiloa tulee ravistella muutaman minuutin ajan, jonka jälkeen annetaan jälleen faasien erottua. Pesuvesi laskeutuu raskaampana erotussuppilon pohjalle ja biodiesel erottuu pinnalle. Pesuvesi poistetaan erotussuppilon alakautta, jolloin biodieseliin mahdollisesti jääneet epäpuhtaudet poistuvat. Pesu toistetaan, kunnes pesuveden pH on noin 7. Tämä saattaa vaatia useamman pesukerran. pH:n mittauksella varmistetaan, että valmistettu biodiesel on neutraalia. Valmistettu biodiesel ei saa olla liian hapanta tai liian emäksistä. Kuvassa 6 näkyy tilanne, kun pesuvesi on erottunut erotussuppilon pohjalle ja pesty biodiesel pinnalle.



KUVA 6. Tilanne biodieselin valmistuksessa pesun jälkeen

Pesty biodiesel voidaan ottaa talteen ja kuivata. Kuivauksen avulla biodieselistä saadaan poistettua mahdolliset alkoholi- ja vesijäämät. Kuivaus suoritetaan lämmittämällä biodieseliä lämpölevyllä noin 50 °C lämpötilaan tai niin kauan kunnes biodieselin väri kirkastuu. Kuivatun biodieselin viskositeetti on suunnilleen sama kuin petrodieselillä (Mäihäniemi 2008, 21). Kuvassa 7 näkyy edellä mainitulla tavalla kalaöljystä ja metanolista valmistettua biodieseliä.



KUVA 7. Kalaöljyllä ja metanolilla valmistettua biodieseliä

Laboratoriomittakaavassa valmistetun biodieselin laadun voi varmistaa useilla eri menetelmillä. Jo silmämääräisesti tarkastelemalla pystyy näkemään, onko valmistettu biodiesel kelvollista. Laadun voi lisäksi varmistaa yksinkertaisella vesi- ja alkoholitestillä. Näiden testien avulla pystyy nopeasti määrittämään valmistetun biodieselin laadun, jos kyseessä on omaan käyttöön valmistettu tuote. Alkoholitesti kertoo, kuinka paljon valmiissa tuotteessa on biodieseliä ja kuinka paljon muita epäpuhtauksia. Tavoitteena on valmistaa 100 prosenttista biodieseliä.

Suuremmissa mittakaavassa valmistetun biodieselin laatu tulee aina varmistaa, jotta se täyttää sille asetetut laatuvaatimukset. Biodieselin laadun varmistamiseen on olemassa monenlaisia standardien mukaisia laitteita. Nämä laitteet määrittävät tarkasti biodieselin laadun. Eri laitteilla mitattavat laadun arvot tulevat asetettua biodieselille määritettyihin raja-arvoihin, jotta valmistettu tuote olisi kelvollista myytäväksi.

4 RAAKA-AINEET

4.1 Öljyt

Öllyjen ja rasvojen käyttö biodieselin raaka-aineena perustuu niiden kemialliseen rakenteeseen. Sekä kasviperäiset että eläinperäiset öljyt ovat usein rakenteeltaan triglyseridejä. Triglyseridillä tarkoitetaan esteriyhdistettä, joka muodostuu glyserolista ja kolmesta rasvahaposta. Biodieselin valmistusprosessin transesteröinti-reaktiossa triglyseridi muutetaan eri vaiheiden jälkeen alkyylisteriksi ja glyseroliksi. (Tähtinen 2007, 9.)

4.1.1 Kasviperäiset öljyt

Biodieselin transesteröintiprosessissa voidaan käyttää raaka-aineena useita eri kasveista saatavia öljyjä. Raaka-aineina tunnetaan eri puolilla maailmaa lukuisia eri kasviperäisiä öljyjä. Ylivoimaisesti suosituin kasviperäinen öljy biodieselin valmistuksessa on tällä hetkellä rapsiöljy. Myös esimerkiksi auringonkukkaöljyä voidaan käyttää biodieselin valmistukseen. (Mäihäniemi 2008, 4–5.)

Kasviperäisten öljyjen käyttö on yleistä myös biodieselin valmistuksen ohella lukuisissa muissa käyttötarkoituksissa. Periaatteessa monia kasviperäisiä öljyjä voidaan käyttää sellaisenaankin polttoaineena. Kasviöljy soveltuu sitä paremmin polttoaineeksi mitä lähempänä sen setaaniluku on dieselin vastaavaa. Kasviöljyjen käyttöön liittyy myös ongelmia. Kasviöljyt haihtuvat heikosti, ja niiden viskositeetti on suurempi kuin perinteisellä dieselillä. Monesti eri kasviperäisten öljyjen suosio perustuu maantieteelliseen sijaintiin. Esimerkiksi Amerikassa suosituin on soijaöljy kun päiväntasaajan alueella puolestaan suosituin on palmuöljy. Euroopassa yleisesti käytössä ovat muun muassa rapsi- ja rypsiöljyt. (Tähtinen 2007, 9, 12, 13.)

4.1.2 Eläinperäiset öljyt

Kasviperäisten öljyjen ohella myös eläinperäisiä öljyjä tai rasvoja voidaan käyttää biodieselin valmistuksen raaka-aineena. Eläinperäisistä raaka-aineista voidaan käyttää esimerkiksi naudanlihan talia, sian ihraa, siipikarjan rasvaa tai kalaöljyä. Eläinperäiset raaka-aineet ovat kasviperäisiä raaka-aineita halvempi vaihtoehto biodieselin valmistukselle, osittain sen vuoksi, että eläinperäisiä öljyjä ja rasvoja ei juuri käytetä ihmisten ruokavaliossa. (Animal Fats for Biodiesel Production 2012.)

Eläinperäisten öljyjen ja rasvojen käyttö johtaa biodieselin valmistuksessa verrattain korkeaan setaanilukuun. Korkean setaaniluvun on huomattu myös vaikuttavan pienentävästi typpioksidipäästöihin. Toisaalta eläinperäisistä raaka-aineista valmistetun biodieselin lopputuotteen kylmäominaisuudet ovat huonot, mikä osaltaan rajoittaa eläinperäisten raaka-aineiden käyttöä valmistusprosessissa. (Animal Fats for Biodiesel Production 2012.)

4.2 Alkoholit

Biodieselin valmistusprosessissa käytetään öljyn tai rasvan ohella toisena pääraaka-aineena alkoholia. Alkoholit ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät happea. Alkoholien funktionaalinen ryhmä on hydroksyyli-ryhmä (OH-ryhmä). Tämä hydroksyyli-ryhmä on todella tärkeä biodieselin valmistuksen kannalta.

Biodieselin valmistuksessa alkoholina voidaan käyttää lukuisia eri vaihtoehtoja. Primaariset ja sekundaariset alkoholit ovat selvästi yleisimpiä. Eläinrasvoista valmistetun biodieselin kylmävirtaominaisuuksia ajatellen sekundaaristen alkoholien käyttö olisi suotavampaa. Metanolin käyttö on kuitenkin yleisintä, kun valmistetaan biodieseliä vaihtoesteröintimenetelmällä. Myös etanolin sekä 1- ja 2-propanolin käyttö vaihtoesteröintireaktiossa on mahdollista. Tällöin kuitenkin reaktion konversioaste laskee pidemmän ketju-pituuden vuoksi. (Lindorfer 2010, 55.)

4.2.1 Metanoli

Metanoli eli metyylialkoholi on rakenteeltaan yksinkertaisin alkoholi, joka on normaaliolosuhteissa veteen ja useimpiin liuottimiin liukeneva väritön neste. Metanolia voidaan valmistaa muun muassa puuta kuivatamalla ja puhdistamalla, hiilimonoksidista ja vedystä suuressa lämpötilassa ja paineessa katalysaattorien avulla, metaania hapettamalla tai esimerkiksi sulfaattiselluloosateollisuuden sivutuotteena. Metanolille tyypillisiä ominaisuuksia on esitetty taulukossa 3. (Methanol 2012.)

TAULUKKO 3. Metanolin ominaisuuksia (Methanol 2012, muokattu)

Molekyylikaava	CH ₃ OH
Sulamispiste	-97,8 °C
Kiehumispiste	64,7 °C
Tiheys	0,79 g/cm ³
Ulkomuoto	Väritön neste
Moolimassa	32,04 g/mol

Metanoli on tärkeä kemikaali, jonka käyttö teollisuudessa on yleistä. Metanolia käytetään muun muassa liuottimena, puhdistus- ja polttoaineena sekä formaldehydin ja monien lääkeaineiden valmistukseen. Metanolin myrkyllisten ominaisuuksien vuoksi sitä käytetään myös etanolia sisältävien teollisuusaineiden denaturointiin. (Methanol 2012.)

Metanolia käytetään yleisesti myös yhtenä raaka-aineena biodieselin valmistusprosessissa. Metanolin käyttöä puoltavat sen edullisuus, rakenteen lyhytketjuisuus ja poolisuus. Vaihtoesteröinti-reaktiossa metanolin käyttö on suosituinta, koska sillä saavutetaan lyhyt reaktioaika. (Tähtinen 2007, 16; Lindorfer 2010, 55.)

4.2.2 Etanoli

Etanoli eli etyylialkoholi on metanolin tavoin normaaliolosuhteissa ulkomuodoltaan väritön neste. Yhdisteenä etanoli on lievästi polaarinen, minkä vuoksi etanoli liukenee hyvin veteen ja useimpiin orgaanisiin liuottimiin. Etanolia valmistetaan pääasiassa sokeripitoisista aineista käymisreaktion avulla. Etanolia voidaan valmistaa myös esimer-

kiksi synteettisesti eteenistä. Etanolille tyypillisiä ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4. (Ethanol 2012.)

TAULUKKO 4. Etanolin ominaisuuksia. (Ethanol 2012, muokattu)

Molekyylikaava	C_2H_5OH
Sulamispiste	$-114,1\text{ °C}$
Kiehumispiste	$78,5\text{ °C}$
Tiheys	$0,79\text{ g/cm}^3$
Ulkomuoto	Väritön neste
Moolimassa	$46,07\text{ g/mol}$

Etanolin tunnetuinta sovellusta kutsutaan yleisesti alkoholiksi, jota myydään ja käytetään sen päihdyttävän vaikutuksen vuoksi. Etanolia käytetään myös säilöntäaineena, raaka-aineena asetaldehydin ja etikkahapon valmistuksessa sekä esimerkiksi liuottimena. Etanolia käytetään lisäksi polttoaineena ja muiden polttoaineiden osakomponenttina. Etanolin käyttö biodieselin valmistuksessa on tällä hetkellä suosittua sen helpon saatavuuden vuoksi. Kuitenkin etanolin käyttö vaihtoesteröintiprosessissa on vähäistä. (Bansal 2003, 402.)

4.2.3 Propanoli

Propanoli (C_3H_7OH) on alkoholi, josta esiintyy kaksi isomeeristä muotoa: primaarinen 1-propanoli ja sekundaarinen 2-propanoli. Työssä käytettyä 2-propanolia eli isopropanolia voidaan valmistaa epäsuoran hydraatioprosessin avulla kaksivaiheisesti, käyttäen prosessissa propeenaa ja rikkihappoa. Toinen yleinen valmistusmenetelmä on hapolla katalysoitu suora hydraatioreaktio, jossa käytetään myös propeenaa lähtöaineena. Suora hydraatioreaktio voidaan suorittaa joko kaasui- tai neste-faasissa. 2-propanolin tyypillisiä ominaisuuksia on esitetty taulukossa 5. (2-Propanol 2012.)

TAULUKKO 5. 2-propanolin tyypillisiä ominaisuuksia (2-Propanol 2012, muokattu)

Molekyylikaava	C_3H_8O
Sulamispiste	$-88,5\text{ °C}$
Kiehumispiste	$82,5\text{ °C}$
Tiheys	$0,79\text{ g/cm}^3$
Ulkomuoto	Väritön neste
Moolimassa	$60,1\text{ g/mol}$

2-propanolia käytetään teollisuudessa esimerkiksi asetonin ja sen johdannaisten valmistukseen. 2-propanolia käytetään sen ominaisuuksien vuoksi myös liuottimena. Teollisuudessa 2-propanolin käyttö on tyypillistä myös lääketieteellisuuden eri käyttökohteina ja polttoaineiden lisäaineena. (2-Propanol 2012.)

4.2.4 Alkoholien käyttö biodieselin valmistuksessa

Metanoli on maailmanlaajuisesti käytetyin alkoholi valmistettaessa biodieseliä transesteröintimenetelmällä. Metanoli käyttöä puoltavat lukuisat eri asiat. Metanoli on lyhytrakenteinen ja poolinen yhdiste. Siten käyttämällä metanolia biodieselreaktion lähtöaineena, päästään laadultaan hyvään lopputuotteeseen ja hyvään saantoon. Metanolia käyttämällä saavutetaan lisäksi lyhyt reaktioaika. Biodieselin valmistus kaupallisessa tarkoituksessa on kannattavaa silloin, kun transesterifikaatio tapahtuu lyhyessä ajassa. Metanoli on myös edullinen raaka-aine, jolloin sen käyttö on taloudellisesti kannattavaa. Periaatteessa vain metanolin myrkylliset ominaisuudet rajoittavat sen käyttöä. (Lindorfer 2010, 55.)

Metanolin lisäksi myös useita muita alkoholeja on mahdollista käyttää biodieselin valmistuksessa raaka-aineena. Rakenteeltaan yksinkertaisempia primäärisiä alkoholeja suositellaan yleisesti. Näistä metanolin ohella etanoli on jossain määrin käytössä. Etanolin käyttöä puoltaa sen helppo saatavuus. Etanolia käyttämällä biodieselin valmistusprosessi on huomattavasti hankalampi. Etanolin vesi-tasapainopiste on matalampi kuin metanolilla, joten se absorboi itseensä enemmän vettä tasapainon saavuttamiseksi. Transesteröintireaktiossa suuri vesipitoisuus estää reaktion etenemisen loppuun asti. Polttoaineen suuri vesipitoisuus on myös haitaksi moottorille. (Mäihäniemi 2008, 22.)

Käytetyn alkoholin rakenne vaikuttaa myös lopullisen tuotteen ominaisuuksiin, laatuun ja saantoon. Tämän vuoksi rakenteeltaan pidempiketjuisia tai haaroittuneita alkoholeja, kuten sekundaarista 2-propanolia, ei käytetä yleisesti biodieselprosessin raaka-aineena varsinkaan teollisuudessa. Pidemmän ketjurakenteen seurauksena biodieselreaktion reaktioaika pitenee ja konversioaste laskee.

Valtaosassa laboratoriotesteistä, moottorien testauksista ja kenttätesteistä käytetään biodieselinä rasvahapon metyyliesteriä (FAME). Syynä metanolin käyttöön on sen edullisuus. Esimerkiksi Yhdysvalloissa metanolin käyttö on puolet edullisempaa verrattaessa metanolin lähimpään kustannuskilpailijaan etanoliin. Joillakin alueilla, etenkin Brasiliassa, saatavilla olevat raaka-aineet ja teknologia mahdollistavat etanolin taloudellisen tuotannon fermentaatiolla. Fermentaatiolla tuotettu etanoli on edullisempaa kuin metanoli. Tällaisilla alueilla etyyliesteri-biodiesel on potentiaalinen kilpailija metyyliesteri-biodieselille. (Knothe, Van Gerpen & Krahl 2005, 43.)

Pidempiketjuisten alkoholien joko suorien tai haaroittuneiden käyttö biodieselin valmistuksessa on mahdollista. Same- ja jähmepiste ovat pitkällä ja haaroittuneilla estereillä huomattavasti alhaisemmat verrattaessa metyyli- ja etyyliestereihin. Pidempiketjuisten alkoholien rasvahapon estereillä on alhaisempi jäätymispiste kuin metyyliestereillä. Alhaisen lämpötilan ominaisuuksien paraneminen on toivottavaa, sillä se helpottaa biodieselin käyttöä alhaisissa lämpötiloissa. Tällöin vältetään polttoaineen jähmettyminen ja moottoriviat. Polttoaineen jähmettyminen on kuitenkin hoidettavissa taloudellisemmin saatavilla olevien polttoaineeseen lisättävien lisäaineiden avulla. Pidempiketjuisten alkoholien käyttö valmistettaessa biodieseliä on kallista. Tämä vähentää niiden käyttöä kaupalliseen tarkoitukseen valmistetussa biodieselissä. On siis todella epätodennäköistä, että metanoli korvataan käytetyimpänä alkoholina biodieselin valmistuksessa. (Knothe ym. 2005, 43; Lindorfer 2010, 55.)

4.3 Katalyytit

Biodieselin transesteröintiprosessissa käytetään monesti reaktiossa katalyyttiä. Katalyytti kasvattaa kemiallisen reaktion nopeutta ja näin ollen parantaa sen tuotannollista kannattavuutta. Katalyytin avulla ei kuitenkaan voida saada aikaan reaktiota, joka ei tapahtuisi ilman katalyytin läsnäoloa. (Biodiesel-fuel 2012.)

Transesteröintiprosessissa voidaan käyttää katalyyttinä monia eri yhdisteitä. Vaihtoesteröintimenetelmällä biodieseliä voidaan valmistaa rasvoista esimerkiksi happo- tai emäskatalysoimalla. Näistä vaihtoehdoista emäskatalysointi on suositumpi taloudellisuutensa takia. Emäskatalysoitu reaktio voidaan toteuttaa alhaisemmassa lämpötilassa ja paineessa. Reaktio on myös nopeampi kuin happokatalysoitu reaktio. (Colpaert 2011, 19; Lindorfer 2010, 51–52.)

Seuraavissa kappaleissa kerrotaan tyypillisistä emäskatalyyteistä, joita ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja kaliumhydroksidi (KOH).

4.3.1 Natriumhydroksidi

Natriumhydroksidi (NaOH) on vahva emäs, joka tunnetaan myös nimellä lipeä. Natriumhydroksidia voidaan valmistaa muun muassa natriumkloridista (NaCl) elektrolyysin avulla tai esimerkiksi kalsiumhydroksidin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ja natriumkarbonaatin (Na_2CO_3) metateesi-prosessin avulla. Natriumhydroksidille tyypillisiä ominaisuuksia on esitetty taulukossa 6. (Sodium Hydroxide 2012.)

TAULUKKO 6. Natriumhydroksidin tyypillisiä ominaisuuksia (Sodium Hydroxide 2012, muokattu)

Molekyylikaava	NaOH
Sulamispiste	323 °C
Kiehumispiste	1388 °C
Tiheys	2,13 g/cm ³
Ulkomuoto	Kiinteä, väritön-valkea
Moolimassa	40,0 g/mol

Natriumhydroksidia käytetään esimerkiksi monien happojen neutralointiin ja natriumkloridin valmistukseen. Natriumhydroksidin käyttö teollisuudessa on laaja-alaista. Natriumhydroksidia käytetään suuria määriä esimerkiksi kemianteollisuudessa, metalliteollisuudessa, paperin ja sellun valmistuksessa sekä petrokemikaalien, saippuoiden ja tekstiilien tuotannossa. (Sodium Hydroxide 2012.)

4.3.2 Kaliumhydroksidi

Kaliumhydroksidi (KOH) muodostaa veteen liuetessaan vahvan emäksisen liuoksen. Kaliumhydroksidia valmistetaan pääasiassa teollisuusmittakaavassa kaliumkloridista (KCl) elektrolyysillä. Toisena yleisenä valmistusmenetelmänä tunnetaan kalsiumhydroksidin ja kaliumkarbonaatin reaktio. Taulukossa 7 on esitetty kaliumhydroksidin tyypillisiä ominaisuuksia. (Potassium Hydroxide 2012.)

TAULUKKO 7. Kaliumhydroksidin tyypillisiä ominaisuuksia (Potassium Hydroxide 2012, muokattu)

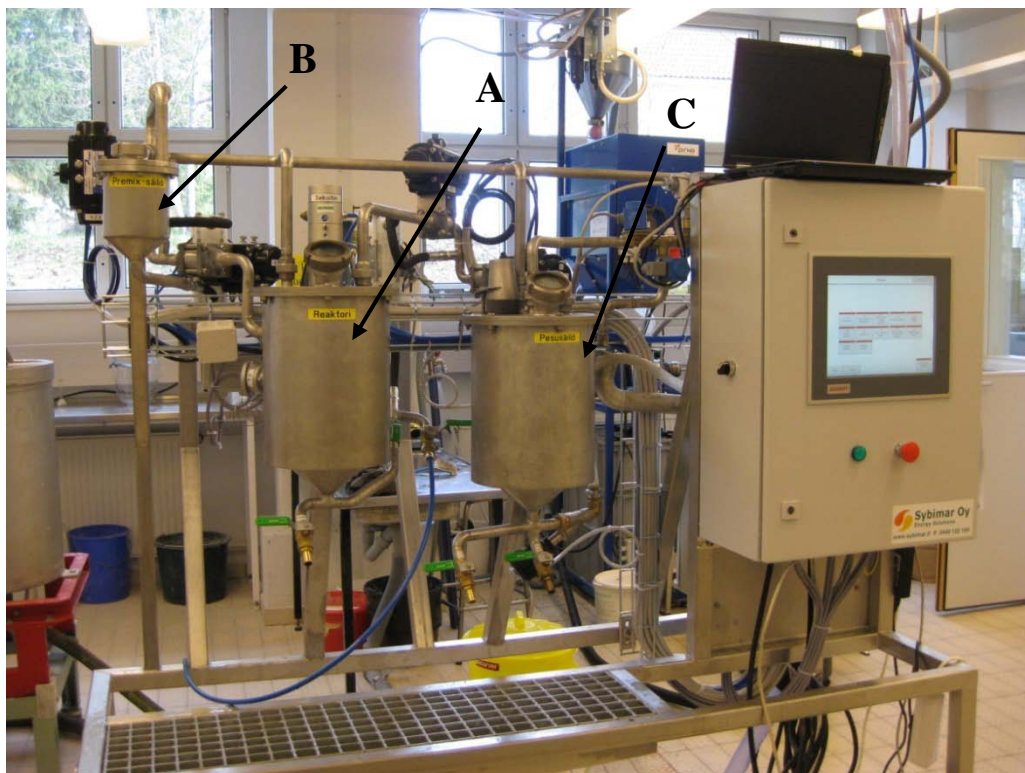
Molekyylikaava	KOH
Sulamispiste	380 °C
Kiehumispiste	1327 °C
Tiheys	2,04 g/cm ³
Ulkomuoto	Kiinteä, valkoinen
Moolimassa	56,1 g/mol

Kemianteollisuudessa kaliumhydroksidin käyttö on yleistä. Natriumhydroksidin tuotantomäärät ovat kuitenkin huomattavasti kaliumhydroksidin tuotantomääriä suurempia. Kaliumhydroksidia käytetään esimerkiksi muiden kaliumyhdisteiden ja saippuan valmistukseen. (Potassium Hydroxide 2012.)

5 ResFuel XS -LAITTEISTO

5.1 Toimintaperiaate

ResFuel XS -laitteiston on valmistanut Sybimar Oy. Laitteisto koostuu kolmesta säiliöstä, jotka ovat prosessisäiliö (A), premix-säiliö (B) ja biodieselin pesu- ja kuivaussäiliö (C). Prosessin valvonta ja ohjaus tehdään laitteistoon kuuluvan kosketusvärinäytön avulla. ResFuel XS -laitteisto ja sen osat näkyvät kuvassa 8. (ResFuel XS 2011, 6.)



KUVA 8. ResFuel XS -laitteisto biodieselin valmistusta varten

Laitteiston prosessisäiliön tilavuus on 6000 ml, ja säiliössä voidaan prosessoida maksimissaan 4200 ml öljyä. Tätä suuremman öljyerän valmistaminen ei ole mahdollista käytetyllä laitteella. Öljyinä voidaan käyttää monia eri vaihtoehtoja, esimerkiksi rypsi- tai kalaöljyä. Prosessisäiliössä on myös eristetty vaippa, jota lämmitetään lämmityselementin avulla. (ResFuel XS 2011, 6.)

Prosessisäiliön täyttö tapahtuu pumppaamalla öljyä säiliöön. Prosessisäiliö on kaasutiivis. Kaasut ja höyryt johdetaan prosessisäiliöstä lähtevää putkea pitkin pois laitteen

käyttötilasta, esimerkiksi ulos tai EX-suojattuun vetokaappiin. Prosessisäiliössä on myös mekaaninen sekoitin ja lämpötila-anturi. (ResFuel XS 2011, 6.)

Prosessin aikana prosessisäiliössä sekoitetaan öljyä, kunnes öljy on riittävän kuumaa. Tämän jälkeen premixiä, eli katalyyttialkoholiseosta, sekoitetaan öljyyn, jolloin reaktio käynnistyy. Reaktion päättymisen jälkeen odotetaan glyserolin laskeutumista säiliön pohjalle, jotta glyseroli voidaan poistaa säiliön alaosassa olevan käsiventtiilin kautta. (ResFuel XS 2011, 6.)

Prosessissa käytettävä premix-liuos (alkoholi ja katalyytti) valmistetaan erillisessä premix-säiliössä. Premix-säiliö on kaasutiivis, ja siellä muodostuvat kaasut ja höyryt johdetaan pois kuten prosessisäiliössä. Premix-säiliön yläosassa on aukko, josta annostellaan metanolia ja natriumhydroksidia. Aukko suljetaan metallikorkin avulla. Metanolin lisäys säiliöön tapahtuu aukon kautta käsin annostelemalla. Myös natriumhydroksidi annostellaan aukon kautta käsin, metanolipumpun kierrättäessä lisättyä metanolia. (ResFuel XS 2011, 7.)

Glyserolin poistamisen jälkeen tehtävä kuitataan valmiiksi kosketusnäytöltä ja prosessisäiliössä oleva biodiesel pumpataan pumpun avulla prosessisäiliöstä pesu- ja kuivaussäiliöön. Säiliössä on lämpötila-anturi, pesusuuttimet ja paineilmaan perustuva kuplitusmahdollisuus. Biodieselin pesua varten tarvitaan sekä kuuma- että kylmävesiliitäntä. Näistä vesi johdetaan sekoittajan kautta säiliön yläosassa oleviin pesusuuttimiin. (ResFuel XS 2011, 7.)

Pesuun käytettävä aika voidaan valita kosketusnäytöltä, jolloin pesuajan täytyttyä pesu päättyy automaattisesti. Pesuvesi poistuu joutsenkaulan kautta viemäriin. Pesun jälkeen veden ja saippuan annetaan laskeutua rauhassa, jonka jälkeen ne poistetaan säiliön alaosassa olevan käsiventtiilin kautta viemäriin. Biodieselin kuivumista ja kirkastumista voidaan nopeuttaa johtamalla sen joukkoon paineilmaa. Kuivumisen jälkeen valmis biodiesel poistetaan säiliöstä jo mainitun käsiventtiilin kautta. (ResFuel XS 2011, 7.)

6 VAIHTOEHTOISTEN ALKOHOLIEN TESTAUS

6.1 Kokeiden suoritus

Opinnäytetyön aikana suoritettujen testien tavoitteena oli selvittää mahdollisten vaihtoehtoisten alkoholien käyttöä, valmistettaessa biodieseliä ResFuel XS -laitteistolla. Laitteisto sijaitsee Pirkanmaan ammattiopiston Koivistontien toimipisteessä. Sen avulla valmistetaan biodieseliä vaihtoesteröintimenetelmällä. Tästä johtuen Tampereen ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa suoritettujen biodieselisten tehtiin vaihtoesteröintimenetelmää käyttäen. Biodieseliä on valmistettu ResFuel XS -laitteistolla, käyttämällä prosessin alkoholina metanolia. Metanolin myrkyllisyyden takia prosessi haluttaisiin toimimaan myös muilla alkoholivaihtoehdoilla. Kirjallisuudessa (Lindorfer 2010, 55) on ilmoitettu, että vaihtoesteröintimenetelmällä valmistettua biodieseliä olisi mahdollista valmistaa käyttämällä prosessin alkoholina etanolia, isopropanolia ja monia muita alkoholeja. Tämän takia opinnäytetyössä suoritettujen testien tehtiin käyttämällä metanolin lisäksi etanolia ja isopropanolia biodieselin valmistusprosessissa.

Opinnäytetyön testeissä biodieseliä valmistettiin kappaleessa 3.3 Transesteröintiprosessin valmistusvaiheet esitetyn ohjeen mukaisesti. Etanolin ja isopropanolin kohdalla testattiin natriumhydroksidin lisäksi katalyyttinä myös kaliumhydroksidia. Testeissä käytetty alkoholin suhde öljyyn on 1:5. Tämä suhde on ohjelmoitu ResFuel XS -laitteistoon, joten sitä käytettiin myös valmistettaessa biodieseliä laboratoriomittakavassa. Näin ollen laboratoriossa suoritettujen testien perusteella olisi ollut helppo valmistaa biodieseliä ResFuel XS -laitteistoa käyttämällä. Testit suoritettiin aikavälillä 27.3.2012–16.5.2012. Suoritettujen testien tulokset on esitelty seuraavissa kappaleissa.

6.2 Biodieselin valmistus metanolilla

Biodieseliä valmistettiin käyttämällä prosessin raaka-aineena metanolia. ResFuel XS -laitteella suoritettujen ajojen perusteella tiedettiin, että biodieselin valmistus transesteröintimenetelmällä metanolia käyttämällä onnistuu. Kuitenkin ensimmäiset testit suoritettiin metanolilla, jotta saatiin selville, toimiiko prosessi oikein ja ovatko käytettävä kalaöljy ja katalyytti (NaOH) kelvollisia prosessiin. Samalla tutkittiin, ovatko taulukossa 2 ilmoitetut NaOH-määrät toimivia.

Biodieseliä valmistettiin taulukossa 8 olevien arvojen perusteella. Taulukosta 8 nähdään, että molemmissa testeissä (1 ja 2) metanolia käytettiin 20 millilitraa, kalaöljyä 100 millilitraa ja natriumhydroksidia 0,77 grammaa. Testien erona oli käytetyn öljyn lämmitys ja pesukerrat. Testissä 1 käytetty kalaöljy lämmitettiin 45 °C lämpötilaan, ja testissä kaksi vastaava lämpötila oli 50 °C. Testin 1 näytettä pestiin kahdeksan kertaa ja testin 2 näytettä neljä kertaa.

TAULUKKO 8. Biodieselin valmistuksen lähtöarvot käytettäessä metanolia

	Metanoli	Kalaöljy	NaOH	Öljyn lämmitys	Pesukerrat
Testi 1	20 ml	100 ml	0,77 g	45 °C	8
Testi 2	20 ml	100 ml	0,77 g	50 °C	4

Ensimmäisessä testissä kalaöljy lämmitettiin 45 °C lämpötilaan, koska tätä lämpötilaa oli käytetty ResFuel XS -laitteistolla. Testissä 1 faasit erottuivat toisistaan selkeästi, ja saippuan muodostuminen oli vähäistä. Kuvassa 9 näkyy testin 1 mukaisesti valmistuvaa biodieseliä. Kuvassa 9 on havaittavissa erottunut glyseroli, joka on valutettu pois. Muodostunut biodiesel on erottunut pinnalle.



KUVA 9. Biodieselin valmistus metanolia käyttämällä (testi 1)

Testissä 2 käytetty kalaöljy lämmitettiin 50 °C lämpötilaan, muuten biodieselin valmistusprosessi eteni samalla tavalla kuin testissä 1. Korkeammalla lämpötilalla testattiin, tapahtuisiko reaktio eri tavalla verrattaessa testiin 1. Reaktion etenemisessä ei kuitenkaan ollut havaittavissa muutoksia. Biodiesel- ja glyserolifaasin erottumisen jälkeen oli havaittavissa, että saippuaa muodostui hieman vähemmän kuin testissä 1. Tämä saattoi johtua korkeammasta öljyn lämpötilasta. Toisaalta ero saippuan muodostumisessa oli niin vähäinen, että siitä ei voi suoraan tehdä johtopäätöksiä. Testejä 1 ja 2 ei toistettu, mikä osaltaan vaikuttaa johtopäätösten muodostamiseen. Testien 1 ja 2 toistettavuutta ei koettu aiheelliseksi, koska niiden tarkoituksena oli vain määrittää vaihtoesteröintiprosessin ja käytettävien raaka-aineiden toimivuus.

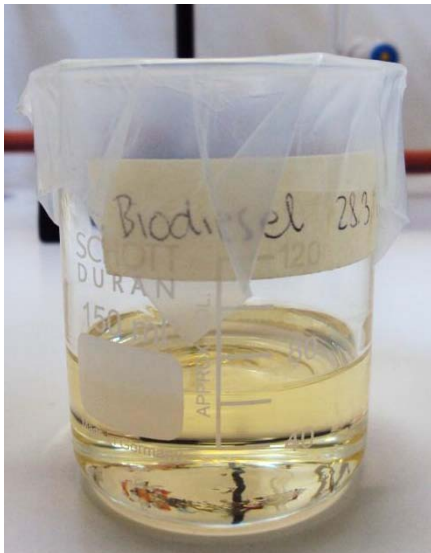
Glyserolin poistamisen jälkeen testin 1 biodiesel pestiin kahdeksan kertaa, sillä tämän jälkeen erotussuppilon pohjalle laskeutunut pesuvesi oli lähes kirkasta, ja sen pH oli noin 7. Pesuv veden kirkkaus kertoo, että biodieselistä on lähtenyt suurin osa epäpuhtauksista. Kuvassa 10 näkyy testin 1 mukaan valmistettua biodieseliä, pesuv eden laskeuduttua.



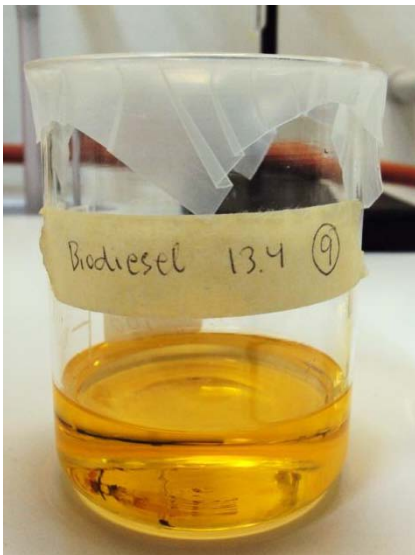
KUVA 10. Pesuveden ja biodieselin erottuminen (testi1)

Testissä 2 biodieseliä pestiin neljä kertaa. Tämän jälkeen pesuveden pH oli noin 7. Testissä 1 olisi luultavasti riittänyt vähempikin pesukertojen määrä, jotta olisi saavutettu pH 7. Testissä 1 tarkkailtiin pesuveden kirkkautta, jolloin pH:ta ei mitattu joka pesun välissä.

Pestyt biodieselit valutettiin erotussuppilosta dekantterilasiin, ja niitä lämmitettiin lämpölevyllä noin 50 °C:een. Lämmityksen vaikutuksesta biodieselnäytteistä haihtui ylimääräinen vesi, jolloin näytteiden väri kirkastui. Testissä 1 valmistettu biodiesel näkyy kuvassa 11. Kuvassa 12 näkyy testin 2 tulos. Kuvista on havaittavissa, miten pesukertojen määrä vaikuttaa biodieselin väriin. Testin 1 biodieselille suoritettiin useampi pesu, joten sen väri on vaaleampi kuin testin 2 biodieselin.



KUVA 11. Metanolilla valmistettu biodiesel (testi 1)



KUVA 12. Metanolilla valmistettu biodiesel (testi 2)

Valmiiden biodieseiden laatu testattiin metanolitestillä. Näin saatiin selville biodieselin määrä prosentteina valmiissa tuotteessa. Testissä sekoitetaan metanolia ja biodieseliä, jotka kaadetaan erotussuppiloon. Biodiesel sisältää epäpuhtauksia, jos erotussuppiloon muodostuu kaksi eri faasia. Epäpuhtaudet laskeutuvat raskaampana aineksena erotussuppilon pohjalle. Alempi faasi poistetaan, jonka jälkeen mitataan sen tilavuus millilitroina. Alemman faasin tilavuutta verrataan testissä käytetyn biodieselin määrään, ja määritetään valmiissa tuotteessa oleva biodieselin määrä prosentteina. Kuvista 13 ja 14 havaitaan, että testeissä 1 ja 2 valmistetut biodieselit olivat 100 prosenttista biodieseliä, sillä faasien erottumista ei tapahtunut.



KUVA 13. Metanolitestin tulos testin 1 biodieselillä



KUVA 14. Metanolitestin tulos testin 2 biodieselillä

Biodieselin valmistus käyttämällä prosessissa metanolia ei tuottanut ongelmia. Testeissä 1 ja 2 reaktiot lähtivät välittömästi käyntiin, kun öljy ja katalyyttialkoholiseos yhdistettiin. Molemmassa testeissä biodiesel- ja glyserolifaasin muodostuminen oli selkeää ja

suhteellisen nopeaa. Muodostunut glyseroli laskeutui tunnin kuluessa reaktion alkamisesta. Taulukon 2 mukaan määritetty NaOH-määrä on toimiva, kun valmistetaan biodieseliä käyttämällä prosessissa metanolia.

6.3 Biodieselin valmistus etanolilla

Biodieseliä valmistettiin taulukossa 9 olevien arvojen perusteella. Taulukosta 9 nähdään, että kaikissa testeissä (1, 2, 3, 4 ja 5) etanolia käytettiin 20 millilitraa ja kalaöljyä 100 millilitraa. Natriumhydroksidin määrä selvitettiin titraamalla käytettävää öljyä, jolloin NaOH-määrät vaihtelevat hieman eri testeissä. Testissä 5 on käytetty kaliumhydroksidia (KOH) natriumhydroksidin (NaOH) sijasta. Eroja on myös käytetyn öljyn lämpötilassa ja pesukerroissa. Testeissä 1–4 käytettiin alkoholina etanoli A:ta, joka sisältää etanolia 94,0 massaprosenttia. Testissä 5 käytettiin etanolilaatua AaS, joka sisältää etanolia 99,5 massaprosenttia.

TAULUKKO 9. Biodieselin valmistuksen lähtöarvot käytettäessä etanolia

	Etanoli	Kalaöljy	NaOH	KOH	Öljyn lämmitys	Pesukerrat
Testi 1	100 ml	20 ml	0,75 g	-	45 °C	5
Testi 2	100 ml	20 ml	0,75 g	-	55 °C	5
Testi 3	100 ml	20 ml	0,78 g	-	55 °C	6
Testi 4	100 ml	20 ml	0,67 g	-	55 °C	5
Testi 5	100 ml	20 ml	-	0,79 g	55 °C	2

Testissä 1 kalaöljy lämmitettiin 45 °C lämpötilaan. Kyseinen lämpötila valittiin, koska sitä oli suositeltu käytettäväksi ResFuel XS -laitteistolla. Muissa testeissä käytettiin 55 °C:sta öljyä, sillä tämä lämpötila toimi paremmin kalaöljyä käytettäessä.

NaOH-määrä määritettiin titraamalla ja taulukon 2 perusteella. Testeissä 1, 2 ja 3 öljynä käytettiin lohenperkuujätteistä puristettua öljyä. Testeissä 4 ja 5 öljynä käytettiin siianperkuujätteistä puristettua öljyä. Natriumhydroksidin tarve on hieman pienempi siianperkuujätteistä puristetulla öljyllä kuin lohen perkuujätteistä puristetulla öljyllä. Testissä 5 titraus katalyyttimäärän selvittämiseksi suoritettiin normaalisti käyttämällä natriumhydroksidia, mutta titraustulos muutettiin vastaamaan 85-prosenttista kaliumhydroksidia.

Testeissä 1–4 biodieselin valmistusprosessi eteni samalla tavalla. Vaihtoesteröitymisreaktio ei edennyt loppuun asti, kun öljyn ja katalyyttialkoholiseoksen sekoitti keskenään. Vähäistä glyserolin erottumista oli havaittavissa. Täysin glyserolin erottuminen tapahtui vasta, kun seoksen sekaan sumutti lämmintä pesuvettä ja erotussuppiloa ravisteli. Tällöin glyseroli erottui erotussuppilon pohjalle pesuveden mukana. Kuvissa 15–29 on havainnollistettu testien 1–4 vaiheita.



KUVA 15. Testien 1 ja 2 alkutilanne

Kuvasta 15 on nähtävissä, että glyserolin muodostuminen on käynnistynyt, sillä erotussuppilossa oleva seos on muuttunut tummemman väriseksi. Glyseroli ei kuitenkaan erotu omaksi faasikseen. Erottuminen on havaittavissa vasta ensimmäisen pesun jälkeen, mikä nähdään kuvassa 16. Testin 1 biodieseliä pestiin viisi kertaa, jolloin sen väri muuttui selkeästi puhtaammaksi ja kirkkaammaksi. Myös erotussuppilon pohjalle laskeutunut pesuvesi oli kirkkaampaa. Tämä on havaittavissa kuvassa 17. Testissä 1 saippuan muodostuminen oli vähäistä.

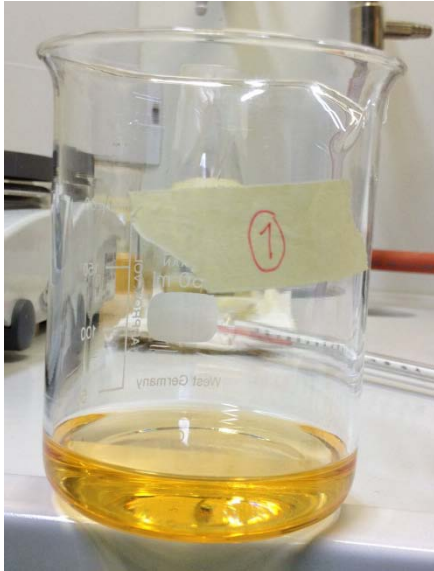


KUVA 16. Testin 1 biodiesel ensimmäisen pesun jälkeen



KUVA 17. Testin 1 biodiesel viimeisen pesun jälkeen

Pesujen jälkeen testin 1 biodiesel kuivattiin lämmittämällä sitä lämpölevyllä 30 °C lämpötilaan. Tässä lämpötilassa näyte kirkastui välittömästi, jolloin se näytti biodieseliltä. Kuvassa 18 näkyy testin 1 biodiesel kuivauksen jälkeen.



KUVA 18. Testin 1 biodiesel kuivauksen jälkeen

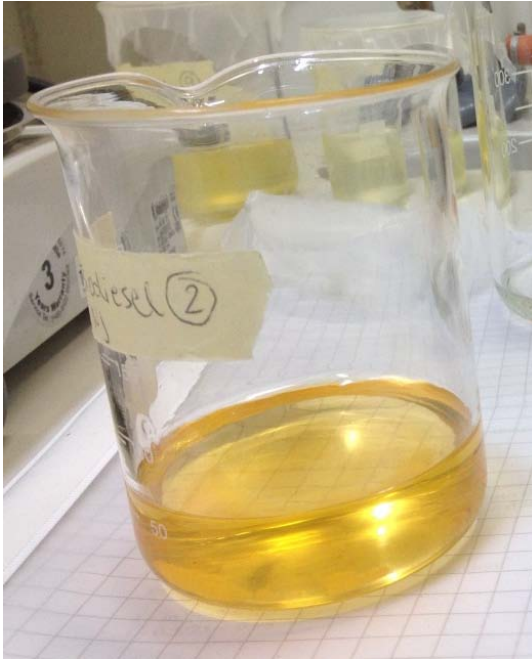
Testin 2 biodieselin valmistusprosessi eteni samalla tavalla kuin testin 1. Kuvat 19–21 havainnollistavat testin 2 biodieselin valmistusprosessin etenemisvaiheita. Testissä 2 biodieselin pesu suoritettiin viisi kertaa, jonka jälkeen biodiesel kuivattiin lämmittämällä se noin 50 °C lämpötilaan. Tässä lämpötilassa testin 2 näyte kirkastui, mikä näkyy kuvassa 21.



KUVA 19. Testin 2 biodiesel ensimmäisen pesun jälkeen



KUVA 20. Testin 2 biodiesel viimeisen pesun jälkeen



KUVA 21. Testin 2 biodiesel kuivauksen jälkeen

Kuvan 19 perusteella näyttäisi siltä, että biodieselin valmistusprosessi olisi epäonnistunut. Kuitenkin kuvasta 21 nähdään, että pesujen ja kuivauksen jälkeen testin 2 näyte näyttää aivan biodieseliltä. Myös testissä 2 saippuan muodostuminen oli vähäistä.

Testin 3 lähtötilanne näkyy kuvassa 22. Tästäkin on havaittavissa, että glyserolin erottumista ei ole tapahtunut, niin kuin vaihtoesteröinti-reaktiossa kuuluisi. Testin 3 biodiesel pestiin lämpimällä vedellä kuusi kertaa. Kuvassa 23 näkyy testin 3 biodiesel ensimmäisen pesun jälkeen. Tästä kuvasta nähdään, miten glyseroli on laskeutunut erotussupilon pohjalle pesuveden mukana.



KUVA 22. Testin 3 lähtötilanne



KUVA 23. Testin 3 biodiesel ensimmäisen pesun jälkeen

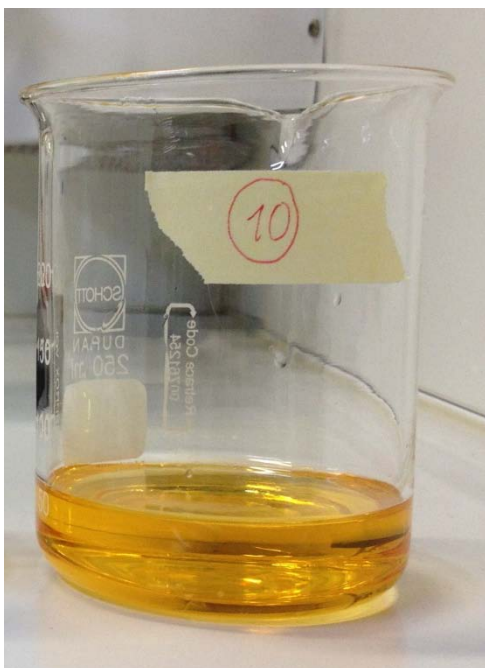
Kuvassa 24 näkyy testin 3 biodiesel viimeisen pesun jälkeen. Tästä kuvasta on havaittavissa, miten biodieselin väri on muuttunut pesujen myötä vaaleammaksi. Glyserolille

ominainen tumma väri on poistunut. Kuvasta 24 on myös havaittavissa, että testissä 3 muodostui jonkin verran saippuaa. Saippua on muodostanut oman kerroksensa biodieselin ja pesuveden väliin. Saippuan muodostuminen johtuu siitä, että testissä 3 käytettiin enemmän NaOH-katalyyttiä, kuin muissa etanolilla valmistetuissa testeissä. Usean pesukerran jälkeen saippuaa muodostui edelleen ja alempi faasi oli epäpuhtaampi kuin muissa etanolilla valmistetuissa testeissä.



KUVA 24. Testin 3 biodiesel viimeisen pesun jälkeen

Pesujen jälkeen testin 3 biodieselnäyte otettiin pois erotussuppilosta ja lämmitettiin noin 70 °C lämpötilaan. Vasta tässä lämpötilassa biodieselnäyte kirkastui, mikä näkyy kuvassa 25.



KUVA 25. Testin 3 biodiesel kuivauksen jälkeen

Testin 4 lähtötilanne näkyy kuvassa 26. Testin 4 raaka-aineena käytettiin siianperkuujätteistä puristettua öljyä. Tämä öljy on väriltään vaaleampaa kuin lohenperkuujätteistä puristettu öljy. Väriero näkyy testin 4 mukaan valmistetussa biodieselissä. Siianperkuujätteistä puristettua öljyä käytettäessä NaOH-katalyytin määrä on vähäisempi. Testin 4 biodieselin valmistusprosessi eteni samalla tavalla kuin muissakin etanolilla tehdyissä testeissä. Kahden faasin erottuminen saatiin aikaiseksi vasta pesun yhteydessä, mikä on havaittavissa kuvasta 27. Kuitenkaan täydellistä glyserolin muodostumista ei tapahtunut myöskään testissä 4. Testin 4 biodiesel pestiin lämpimällä vedellä viisi kertaa, jolloin saatiin kuvassa 28 näkyvä tulos. Kuvasta 28 nähdään, että erotussuppilon pohjalle erottunut pesuvesi sisältää paljon saippuaa. Tämä saattaa myös johtua siitä, että testissä 4 käytetty NaOH-katalyytin määrä oli hieman liian suuri.



KUVA 26. Testin 4 lähtötilanne

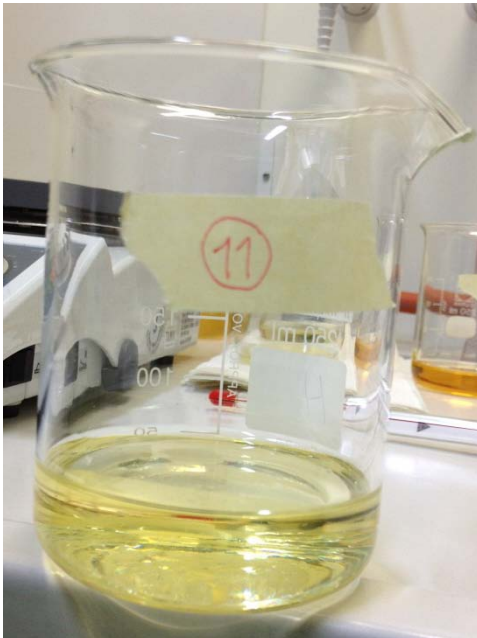


KUVA 27. Testin 4 biodiesel ensimmäisen pesun jälkeen



KUVA 28. Testin 4 biodiesel viimeisen pesun jälkeen

Pesujen jälkeen testin 4 biodiesel näyte lämmitettiin noin 50 °C lämpötilaan, jolloin se kirkastui. Lämmityksen jälkeen saatiin kuvassa 29 näkyvä tuote.



KUVA 29. Testin 4 biodiesel kuivauksen jälkeen

Testissä 5 käytettiin katalyyttinä kaliumhydroksidia. Titraus suoritettiin normaalisti natriumhydroksidia käyttämällä, mutta lopputulos muutettiin vastaamaan 85-prosenttista kaliumhydroksidia.

Normaali NaOH-määrä litraan öljyä on 3,5 grammaa. Saatu titraustulos millilitroina lisätään tähän määrään, jolloin saadaan tarvittava NaOH-määrä grammoina litraa käytettävää öljyä kohti. Tämä määrä muutetaan vastaamaan 85-prosenttista kaliumhydroksidia kertomalla se luvulla 1,65. Näin saatu tulos on grammamäärä tarvittavaa kaliumhydroksidia litraan käytettävää öljyä. (Using KOH 2012.)

Edellä mainitulla tavalla määritetty kaliumhydroksidin määrä ei kuitenkaan toiminut käytettäessä etanolia biodieselin valmistusprosessissa. Testissä 5 vaihtoesteröintiprosessi ei edennyt loppuun asti. Glyserolin erottumista ei tapahtunut lainkaan. Testin 5 näyte pestiin kaksi kertaa, mutta siitä huolimatta minkäänlaista erottumista ei ollut havaittavissa. Kuvassa 30 näkyy testin 5 mukaisesti valmistettu näyte pesujen jälkeen. Kaliumhydroksidin liukeneminen etanoliin tapahtui nopeammin, mutta sen määrä tulisi ilmeisesti olla suurempi.



KUVA 30. Testin 5 mukaisesti valmistettu näyte

Kaikkien etanolia käyttämällä valmistettujen biodieselnäytteiden pesuveden pH oli noin 6. Näytteet olivat siis hieman happamia. Etanolia käyttämällä valmistettujen biodiesel-

näytteiden laatu testattiin etanolitestillä. Etanolitesti suoritettiin samaan tapaan kuin metanolitesti. Etanolitestin tuloksena saatiin selville, että etanolia käyttämällä valmistettu biodiesel sisältää vain noin 50 prosenttia biodieseliä. Biodiesel, jonka valmistusprosessin lähtöaineena on käytetty etanolia, sisältää siis noin puolet epäpuhtauksia.

6.4 Biodieselin valmistus propanolilla

Biodieseliä valmistettiin taulukossa 10 olevien arvojen perusteella. Taulukosta 10 nähdään, että kaikissa testeissä (1, 2, 3 ja 4) propanolia käytettiin 20 millilitraa ja kalaöljyä 100 millilitraa. Testissä 1 natriumhydroksidin määrä selvitettiin titrausmenetelmää käyttämällä. Tämän jälkeen muissa testeissä natriumhydroksidin määrää pienennettiin noin 0,1 gramman verran. Eroja oli myös käytetyn öljyn lämpötilassa ja pesukerroissa. Testeissä 1–4 käytettiin alkoholina 99,5 prosenttista 2-propanolia.

TAULUKKO 10. Biodieselin valmistuksen lähtöarvot käytettäessä propanolia

	Propanoli	Kalaöljy	NaOH	Öljyn lämmitys	Pesukerrat
Testi 1	20 ml	100 ml	0,76 g	55 °C	0
Testi 2	20 ml	100 ml	0,65 g	85 °C	0
Testi 3	20 ml	100 ml	0,54 g	55 °C	3
Testi 4	20 ml	100 ml	0,3 g	55 °C	2

Testeissä 1, 3 ja 4 käytetty kalaöljy lämmitettiin 55 °C lämpötilaan. Tämä lämpötila on suotavampi käytettäessä kalaöljyä biodieselin valmistuksessa. Testissä 2 kalaöljy lämmitettiin 85 °C lämpötilaan, sillä haluttiin nähdä, onko korkeampi lämpötila toimivampi valmistettaessa biodieseliä propanolia käyttämällä.

Biodieselin valmistus propanolia käyttämällä ei onnistunut missään testissä. Natriumhydroksidin liukeneminen propanolin joukkoon oli hyvin hidasta ja heikkoa. Natriumhydroksidin määrää pienennettiin summittaisesti sen perusteella, että testissä 1 valmistettu näyte paakkuuntui (saippuoitui) välittömästi, kun öljyn ja katalyyttialkoholiseoksen sekoitti keskenään. Kuvassa 31 näkyy testin 1 paakkuuntunut näyte.



KUVA 31. Testin 1 paakkuuntunut näyte

Testissä 1 biodieselin valmistusprosessi ei lähtenyt lainkaan käyntiin. Hyytelöitynyttä näytettä lämmitettiin lämpökaapissa ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$), jotta nähtiin liukenevatko paakut lämmön vaikutuksesta. Lämpökaapista ei kuitenkaan ollut apua. Käytetyn katalyytin (NaOH) liukeneminen propanoliin oli hidasta, eikä liukeneminen ollut täydellistä. Liukenematon katalyytti saattoi aiheuttaa hyytelöitymisen. Testin 1 perusteella voitiin päätellä, että käytetty NaOH-määrä oli liian suuri, koska testin 1 näyte saippuoitui välittömästi.

Testissä 2 pienennettiin NaOH-katalyytin määrää ja nostettiin käytetyn kalaöljyn lämpötilaa. Jälleen natriumhydroksidin liukeneminen propanoliin oli hidasta ja epätäydellistä. Kun lämmitetty öljy ja katalyyttialkoholiseos yhdistettiin, tapahtui saippuoituminen välittömästi. Testissä 2 muodostuneet paakut olivat suurempia ja selkeämmin havaittavissa kuin testin 1 paakut. Kuvassa 32 näkyy testin 2 mukainen näyte.



KUVA 32. Testin 2 paakkuuntunut näyte

Testin 2 perusteella voitiin päätellä, että käytetty NaOH-määrä oli edelleen liian suuri. Myös käytetty öljy kannattaa lämmittää noin 55 °C lämpötilaan, sillä korkeampi lämpötila heikensi biodieselin valmistusprosessia entisestään.

Testissä 3 pienennettiin edelleen käytettävän NaOH-katalyytin määrää. Myös testissä 3 natriumhydroksidin liukeneminen propanoliin oli heikkoa. Käytetty öljy lämmitettiin 55 °C lämpötilaan. Kun öljy ja katalyyttialkoholiseos sekoitettiin keskenään, tapahtui jälleen hyytelömäisen rakenteen muodostuminen. Glyserolin erottumista ei ollut havaittavissa. Muutaman päivän kuluttua testin 3 tekemisestä, näytteen paakut olivat pienentyneet. Glyserolin erottumista ei kuitenkaan ollut tapahtunut. Testin 3 näyte pestiin kolme kertaa, jotta nähtäisiin auttaako pesuvesi faasien erottumisessa. Pesuvesi erottui erotussuppilon pohjalle, mutta pesuveden väristä päätellen glyseroli ei erottunut sen mukana. Pesun jälkeen testin 3 näyte sisälsi edelleen pieniä paakkuja. Kuvassa 33 on testin 3 mukainen näyte. Kuvasta on havaittavissa pesuveden laskeutuminen erotussuppilon pohjalle.



KUVA 33. Testin 3 näyte pesun jälkeen

Kuvassa 34 näkyy testissä 3 valmistettu näyte lämmityksen jälkeen.



KUVA 34. Testin 3 näyte lämmityksen jälkeen

Pesun jälkeen testin 3 näyte lämmitettiin lämpölevyllä noin 80 °C lämpötilaan. Tässä lämpötilassa näyte ei kuitenkaan kirkastunut, mikä havaitaan myös kuvasta 34. Tästä voitiin päätellä, että propanolia käyttämällä ei saatu valmistettua biodieseliä.

Testissä 4 vähennettiin entisestään NaOH-katalyytin määrää prosessissa. Käytetty kalaöljy lämmitettiin 55 °C lämpötilaan. Testissä 4 ei muodostunut enää saippuoitumista. NaOH-katalyytin määrä oli siis riittävän pieni, jotta vältettiin hyytelömäisen rakenteen muodostuminen. Katalyytin määrä oli kuitenkin liian pieni, jotta vaihtoesteröintireaktio olisi käynnistynyt. Testin 4 näytettä pestiin kaksi kertaa, mutta silti minkäänlaista faasi-erottumista ei tapahtunut. Kuvassa 35 näkyy testissä 4 valmistettu näyte.



KUVA 35. Testin 4 näyte pesujen jälkeen

7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Biodieselin kehittäminen korvaamaan fossiilisia polttoaineita on nykypäivää. Yhä useammat öljynjalostustahot ovat ryhtyneet kehittämään uusiutuvia biopolttoaineita. Nykypäivänä vihreät arvot ovat nostaneet päätään ja lähes päivittäin mediassa keskustellaan uusiutuvien polttoaineiden käytöstä. Keskustelua herättää ajatus bensiinin ja dieselin korvaamisesta biopolttoaineilla.

Opinnäytetyön testeillä pyrittiin selvittämään, pystyykö biodieseliä valmistamaan vaihtoesteröintimenetelmällä käyttämällä prosessissa muita alkoholeja kuin metanolia. Testejä suoritettiin käyttämällä vaihtoesteröintiprosessin alkoholikomponenttina metanolin lisäksi etanolia ja propanolia.

Tehtyjen testien perusteella nähdään, että metanoli soveltuu parhaiten käytettäväksi biodieselin valmistuksessa vaihtoesteröintimenetelmällä. Metanolia käyttämällä vaihtoesteröintiprosessi etenee nopeasti ja valmistettu biodiesel on 100 prosenttista. Testien pohjalta suositellaan metanolin käytön jatkamista edelleen valmistettaessa biodieseliä Res-Fuel XS -laitteistolla. Lisäksi metanolin käyttö on edullista ja sillä valmistettu biodiesel ympäristöystävällistä.

Etanolin käyttö vaihtoesteröintiprosessissa nähdään mahdollisena vaihtoehtona, mutta sen käyttö vaatii vielä lisättestaamista tulevaisuudessa. Etanolilla tehtyjen testien lopputuotteena saatu biodiesel ei ollut yhtä puhdasta kuin metanolilla valmistettu biodiesel. Käytettäessä etanolia alkoholikomponenttina saadaan vain noin 50 prosenttista biodieseliä. Valmiin biodieselin sekaan jää siis vielä noin puolet reagoimatonta alkoholia ja muita epäpuhtauksia. Etanolilla valmistettujen testien mukaista biodieseliä olisi voinut testata moottorissa, jotta olisi saatu selville sen toimivuus epäpuhtauksista huolimatta.

Biodieselin valmistuksessa etanolia käyttämällä kaliumhydroksidikatalyytin (KOH) toimivuuden testaus jäi vähäiseksi. Jatkotoimenpiteenä ehdotetaan vaihtoesteröintiprosessin testaamista käyttämällä etanolia ja KOH-katalyyttiä. Suoritettujen testien perusteella KOH-katalyyttiä tarvittaisiin enemmän kuin NaOH-katalyyttiä, jotta vaihtoesteröintiprosessi käynnistyisi. KOH-katalyytti toimii biodieselin valmistusprosessissa paremmin, käytettäessä etanolia tai propanolia. KOH liukenee etanolin ja propanolin se-

kaan huomattavasti helpommin kuin NaOH. Näin ollen myös propanolin kohdalla suositeltaisiin KOH-katalyytin testaamista. Tulevaisuudessa voisi suorittaa useampia testisarjoja, ja tällä tavalla haarukoida sopivaa KOH-katalyytin määrää.

Etanolin ja propanolin kohdalla myös NaOH-määrä tulisi säätää sopivaksi. Natriumhydroksidin liukeneminen propanoliin oli heikkoa, ja prosessissa muodostui paljon saippuaa. Tämä myös vaatisi tulevaisuudessa useampien testisarjojen tekoa, jolloin saataisiin haarukoitua sopiva NaOH-katalyytin määrä käytettäessä etanolia tai propanolia vaihtoesteröintiprosessissa.

Etanolia ja propanolia käytettäessä vaihtoesteröintireaktio hidastuu, johtuen etanolin ja propanolin pidemmästä ketjurakenteesta. Etanolilla suoritetuissa testeissä glyseroli saatiin erottumaan vasta pesun yhteydessä. Reaktion etenemiseen vaikuttaa myös käytetyn alkoholin puhtaus. Käytettäessä etanolia ja propanolia reaktiot eivät edenneet loppuun asti, sillä käytetyt alkoholit eivät olleet riittävän puhtaita. Käytettävä alkoholi ei saa sisältää lainkaan vettä, sillä ylimääräinen vesi estää vaihtoesteröintireaktion etenemisen loppuun asti. Täysin puhdas lähes 100 prosenttinen etanoli on todella kallista verrattaessa metanoliin. Käytettäessä täysin puhdasta etanolia menetetään taloudellinen etu, joka olisi saavutettu metanolia käyttämällä. Reaktion etenemiseen vaikuttaa myös käytetyn öljyn puhtaus. Tulevaisuudessa vastaavanlaisia testejä tehdessä suositeltaisiin käytettävän öljyn suodattamista. Näin saadaan puhtaampaa öljyä ja vaihtoesteröintiprosessin epäpuhtaudet vähenevät.

LÄHTEET

Bansal, R. K. 2003. A Textbook Of Organic Chemistry. Fourth Edition. Delhi: New Age International (P) Ltd.

Biodiesel Production. 2007. Luettu 20.4.2012.
http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/02-03/biofuels/what_biodiesel.htm.

Biodiesel-fuel. 2012. How to make biodiesel fuel. Luettu 19.5.2012.
<http://www.biodiesel-fuel.co.uk/how-to-make-biodiesel/>.

Biofuel Systems. 2010. Biodiesel Standards. Luettu 16.4.2012.
<http://www.biofuelsystems.com/biodiesel/specification.htm>.

Biofuel Testing. 2012. Biofuel specifications. Luettu 16.4.2012.
<http://www.biofueltesting.com/specifications.asp>.

Colpaert, J. 2011. Biodieselin valmistus – kannattavuus ja ongelmat. Nro 209. Oulun yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Kandidaatintyö.

Extension. 2012. Animal Fats for Biodiesel Production. Luettu 16.5.2012.
<http://www.extension.org/pages/30256/animal-fats-for-biodiesel-production>.

Hou, C. T. & Shaw, J-F. 2008. Biocatalysis and Bioenergy. Hoboken: WILEY.

Kannisto, R. 2012. Biodieselin valmistus – prosessin seuranta ja tuotteen laadunvarmistus. Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Laboratoriotekniikan suuntautumisvaihtoehto. Turun ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Knothe, G., Van Gerpen, J. & Krahl, J. 2005. The Biodiesel Handbook. Urbana: AOCS Press.

Lindorfer, J. 2010. Biodiesel Production. Diversification of Feedstock. Saarbrücken: VDM.

Make your own biodiesel. 2012. Using KOH. Luettu 28.3.2012.
http://journeytoforever.org/biodiesel_make2.html#lyeamount.

Motiva. 2009. Biodiesel. Luettu 20.4.2012.
http://www.motiva.fi/liikenne/polttoaineet_ja_ajoneuvotekniikka/polttoaineet/biodiesel.

Mäihäniemi, M. 2008. Biodieselin valmistusmenetelmät. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Kemianteeniikan suuntautumisvaihtoehto. Tampereen ammattikorkeakoulu. Tutkintotyö.

Neste Oil. 2012. NExBTL-diesel. Luettu 20.4.2012. <http://www.nesteoil.fi>.

Ohtonen, A. 2011. Hajautettu biodieseltuotanto. Nro 160. Oulun yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Kandidaatintyö.

Pihkala, J. 2011. Prosessitekniikka. Prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Tampere: Juvenes Print.

PubChem. 2012. 2-Propanol. Luettu 18.5.2012.
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=3776>.

PubChem. 2012. Ethanol. Luettu 18.5.2012.
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=702>.

PubChem. 2012. Methanol. Luettu 18.5.2012.
http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=887&loc=ec_rcs.

PubChem. 2012. Potassium Hydroxide. Luettu 19.5.2012.
http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=14797&loc=ec_rcs.

PubChem. 2012. Sodium Hydroxide. Luettu 19.5.2012.
http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=14798&loc=ec_rcs.

Rees, M. E. 2009. The Book on Biodiesel. Charleston: CreateSpace.

Sybimar Oy. 2011. ResFuel XS. Käyttöohje.

Takala, S & Valkama, K. 2006. Biodieselin valmistus kasviöljyistä vaihtoesteröintimenetelmällä. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Kemiantelekniiikan osasto.

Tuukkanen, S. 2007. Rypsimetyyliesterin tuotantopotentiali, energiataseet ja kannattavuuslaskelma maatilamittakaavaiselle valmistukselle. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu -tutkielma.

Tähtinen, A. 2007. Biodieselin valmistus kasviöljyistä vaihtoesteröintimenetelmällä. Helsingin yliopisto. Kemian laitos. Kandidaatintutkielma.