# Rypsiöljyn metyyliesterin paikallinen valmistus ja käyttö

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Uusiutuvan energian koulutusohjelma

31.10.2006

Leena Malkki

# Esipuhe

Tämä kiintoisa lopputyön aihe juontaa juurensa hankasalmelaisten rypsinviljelijöiden kiinnostuksesta biodieselin valmistukseen. Tätä työtä varten on saatu rahoitusta Keski-Suomen TE-keskukselta sekä Hankasalmen kunnalta. Työn ohjaajana ja tarkastajana toimi professori J. Korppi-Tommola sekä toisena tarkastajana professori R. Alén, joille haluan esittää kiitokset.

Työ on toteutettu Jyväskylän yliopiston Uusiutuvan energian koulutusohjelmassa, ja käytännön osuus on suoritettu soveltavan kemian ja fysikaalisen kemian osastoilla. Näille osastoille esitänkin lämpimät kiitokset avustuksesta ja opastuksesta työn käytännön osuudessa ja erityisesti haluan kiittää laboratoriomestareita Marja Saloa sekä Pia Mänttäriä.

Aiheesta ja raaka-aineesta kiitän Taka-Piippaharjun Puristamo Oy:n väkeä, erityisesti Timo Hintikkaa. Kiitokset myös koko Uusiutuvan energian väelle, ja erityisesti haluan kiittää Tuulaa ja Annia kannustuksesta koko UE-ohjelman olemassaolon ajalta.

Lopuksi vielä kiitos Teemulle. Kaikesta.

Jyväskylässä 31.10.2006

Leena Malkki

## Tiivistelmä

Rypsiöljystä esteröimällä valmistettavaa rypsiöljyn metyyliesteriä eli biodieseliä voidaan valmistaa pienessä mittakaavassa, myös maatilakohtaisesti. Esteröintiin tarvitaan rypsiöljyn lisäksi metanolia sekä esteröintiä nopeuttavaa katalyyttiä. Biodieselin valmistukseen tarvittava laitteisto on toteutukseltaan yksinkertainen, jolloin tärkeimmät ominaisuudet ovat reaktioastiaan saatava sekoitus ja lämmitys. Biodieselin valmistus on kemiallinen tasapainoreaktio, johon vaikuttavat öljyn kosteus ja happamuus, reaktioaika ja lämpötila sekä ainemääräsuhteet.

Biodieselin valmistukseen soveltuu rypsiöljyn lisäksi myös muut kasviöljyt sekä kiinteä bioperäinen rasva ja käytetty paistinrasva. Esteröidessä öljyn tai rasvan viskositeetti alenee huomattavasti, jolloin myös biodieselin syöttö- ja palamisominaisuudet parantuvat alkuperäiseen rasvaan verrattuna. Rypsiöljyn sisältämien kaksoissidosten ansiosta rypsiöljystä valmistettua biodieseliä voidaan käyttää dieselmoottoreiden polttoaineena jopa –10 °C:n lämpötilassa. Tätä alhaisemmissa lämpötiloissa biodieselin kylmäkäyttöominaisuuksia voidaan parantaa sekoittamalla siihen talvilaatuista dieseliä.

Yhdeltä peltohehtaarilta saadaan Keski-Suomessa 500-600 l biodieseliä sekä 800 kg rypsirouhetta. Rypsiöljyesterin valmistus- ja tuotantokustannukset ovat noin 87 snt/l. Jos Suomen koko kesantopeltoalalla kasvatettaisiin rypsiä, siitä valmistettu biodiesel riittäisi korvaamaan 2 % Suomessa vuosittain kulutetusta dieselöljystä ja kevyestä polttoöljystä. Lisäksi samalta peltoalalta tuotetulla rypsirouheella voitaisiin korvata kokonaan ulkomailta tuotu soijarehu. Vaikka valtakunnallisesti tuotantomäärät vaikuttavat pienille, paikallisesti valmistettuna biodieselin tuotanto on merkittävä asia.

## Sisällysluettelo

Johdanto ... 1
1 Uusiutuvan energian taustaa ... 1
2 Mitä biodiesel on? ... 3
3 Biodieselin valmistus esteröimällä ... 5
3.1 Miksi esteröinti? ... 5
3.2 Rasvat ... 6
3.3 Kasviöljyt ... 8
3.4 Vaihtoesteröinti ... 8
3.5 Reaktio-olosuhteet ja reaktioon vaikuttavat tekijät ... 10
3.5.1 Ainemääräsuhde ... 10
3.5.2 Katalyytti ... 11
3.5.3 Aika ja lämpötila ... 11
3.5.4 Bioöljyn happamuus ... 12
3.5.5 Kosteus ... 13
3.6 Lähtöaineet ja tuotteet ... 14
3.6.1 Alkoholin valinta ... 14
3.6.2 Metanoli ... 14
3.6.3 Glyseroli ja sen hyödyntäminen ... 15
3.7 Muut esteröintimenetelmät ... 16
4 Biodieselin ominaisuudet ... 17
4.1 Biodieselin hapetuksen kestävyys ... 18
4.2 Biodieselin virtausominaisuudet ... 18
4.3 Leimahduspiste ... 19
4.4 Biodieselin ja fossiilisen dieselin seokset ... 20
4.5 Biodieselin palamisominaisuudet ... 20
4.6 Polttoaineen sisältämä vesi ... 21
5 Biodieselin valmistus ... 22
5.1 Biodieselin pesu ... 23
5.2 Laitteistot ja tarvikkeet ... 23
5.3 Kemikaalitoimittajat ... 24

5.4 Käytännön kokemukset ... 24
5.5 Biodieselin valmistuskustannukset ja verotus ... 25
5.5.1 Verotus ... 25
5.5.2 Valmistuskustannukset ... 26
6 Rypsin tuotanto ... 27
6.1 Kasviöljyjen tuotanto ... 27
6.2 Rypsin viljely ... 28
7 Energia-analyysi ... 29
8 Ympäristönäkökulma ... 32
8.1 Biodieselin aiheuttamat päästöt ... 32
8.2 Hiilidioksidipäästöt ... 35
9 Biodieselin tuotanto ... 38
9.1 Yleistä ... 38
9.2 Autokanta ja polttonesteiden kulutus Suomessa ... 40
10 Biodieselin tuotantomahdollisuudet Suomessa ... 40
11 Yhteenveto ... 42
Lähteet ... 44

# Johdanto

Uusiutuvan energian käytön lisääminen kaikessa energian tuotannossa on ollut esillä monissa juhlapuheissa, mutta käytännön toimet ovat jääneet vähäisiksi, etenkin liikenteen biopolttoaineiden edistämisen osalta. Tässä tutkielmassa tuodaan esiin käytännön läheisesti, kuinka maanviljelijät itse voivat tuottaa tarvitsemaansa biopolttoainetta korvaten sillä fossiilista energiaa.

Tässä tutkielmassa perehdytään rypsiöljystä valmistettavaan biodieseliin ja sen valmistukseen maatilakohtaisesti. Kirjallisessa osuudessa selvitetään rypsiöljyn esteröitymiseen vaikuttavia tekijöitä sekä biodieselin maatilakohtaista valmistusta ja käyttöä, kuten laitteistojen asettamia vaatimuksia, kemikaalitoimittajia, taloudellisuutta ja verotuskohtelua. Työssä tarkastellaan myös biodieselin ominaisuuksia ja sen soveltuvuutta dieselöljyn ja kevyen polttoöljyn käyttökohteisiin sekä ympäristövaikutuksia. Lopuksi tarkastellaan biodieselin valmistuspotentiaalia Suomessa. Kokeellisessa osuudessa selvitetään biodieselin laatuun ja sen varmistamiseen liittyviä menetelmiä sekä niiden käyttökelpoisuutta viljelijäyhteisössä.

# 1 Uusiutuvan energian taustaa

Uusiutuvan energian käyttö - ja sen lisääminen - on ollut erityisesti viime aikoina esillä niin politiikassa, mediassa kuin kansalaistenkin keskuudessa. Päästökaupan alkaminen vuoden 2005 alussa on herättänyt keskustelua hiilidioksidipäästöjen aiheuttajista. Päästökaupan edellyttämiin hiilidioksidin päästöjen vähentämistoimiin Suomessa on keskitytty tähän mennessä lisäämällä uusiutuvan energian käyttöä sähkön- ja lämmöntuotannossa. Liikenteen biopolttoaineet ovat jääneet näitä paljon vähemmälle huomiolle. Euroopan unioni kuitenkin velvoittaa myös liikenteen biopolttoaineiden käytön lisäämistä. Vuonna 2010 biopolttoaineiden osuuden tulisi olla 5,75 % liikennepolttoaineiden energiasisällöstä ja vuoden 2005 tavoitteeksi asetettiin 2 % (EU 2003a). Suomen ilmoittama nollasta poikkeava luku (0,1 %) vuodelle 2005 merkitsi sitä, että Suomi sai huomautuksen

biopolttoainedirektiivin jättämisestä vaille riittävää huomiota. Todellisuudessa liikenteen biopolttoaineiden osuus vuonna 2005 Suomessa oli alle 0,01 % (Mäkinen *et al.* 2005). ”Suomi suhtautuu vakavasti direktiivin asettamiin tavoitteisiin” on hallituksen EU-asioiden ministerivaliokunnan kanta. Suomessa onkin viimein alettu miettimään vaihtoehtoja liikenteen biopolttoaineiden lisäämiseksi; kauppa- ja teollisuusministeri M. Pekkarinen asetti lokakuussa 2005 biopolttoainetyöryhmän, jonka tehtävänä oli selvittää millaisin toimenpitein ja kuinka nopeasti Suomessa saataisiin liikenteen biopolttoaineiden osuudeksi 5 % (Kauppa- ja teollisuusministeriö 2005a). Työryhmälle annettiin aikaa helmikuuhun 2006 asti. Biopolttoaineiden markkinoille-saattamiskeinot ovat joko ohjaavia, kuten esimerkiksi vapautus valmisteverosta, tai velvoittavia eli lailla määrätään, että kaikesta myytävästä polttoaineesta nimetty prosenttiosuus tulee olla biopolttoaineita. Yleistä biopolttoaineiden verovapauden myöntämättä jättämistä on perusteltu valtiovarainministeriössä sillä, ettei verovapautta voida rajata vain tietyllä alueella tuotetulle polttoaineelle, vaan verovapauden tulisi koskea kaikkia markkinoille pyrkiviä biopolttoaineita, myös maahan tuotavia. On selvää, että mikäli biopolttoaineiden käyttöä aiotaan merkittävästi lisätä, ulkomaistenkin toimijoiden mukanaolo on hyväksyttävä.

Helmikuussa 2005 Fortum Oyj (nykyisin Neste Oil Oyj) ilmoitti rakentavansa biodiesellaitoksen Porvooseen (Fortum Oyj 2005). Lokakuussa 2005 asetettu työryhmä liikenteen biopolttoaineiden lisäämiseksi kallistui joustavan pakon kannalle, eli Suomessa myytävien fossiilisten polttoaineiden tulisi sisältää tietty prosenttimäärä biopolttoaineita. Tällöin biopolttoaineiden mahdolliset lisäkustannukset siirtyisivät kuluttajien maksettavaksi. Yllättävää ei liene ole, että öljy-yhtiöt kannattavat tällaista menettelytapaa. (YLE24 2005)

Samanaikaisesti hallituksen valmisteleman uudistetun energia- ja ilmastostrategian tavoitteet ovat selvillä, mutta tavoitteiden toteuttaminen ja rahoitukselliset keinot eivät ole vielä selvillä. (Kauppa- ja teollisuusministeriö 2005b)

Kotimaisten biopolttoaineiden käytön lisäämisellä on lukuisia hyötyjä. Samalla kun vähennetään riippuvuutta ulkomaisista polttoaineista, voidaan vähentää päästöjen määrää;

biopolttoaineiden käytön lisäämisellä on suuri potentiaali vähentää kasvihuone-kaasupäästöjä. Energiahuollon monipuolistamisen lisäksi biopolttoaineiden tuottaminen antaa uusia mahdollisuuksia maaseudun elinvoimaisena pysymiseen. Biopolttoaineiden valmistaminen paikallisesti on merkittävä asia myös kansantaloudellisesti.

Öljyriippuvuuden vähentäminen ei kaadu vaihtoehtojen puutteeseen: biodieselin, bioetanolin ja biokaasun valmistus ja käyttö on jo kaupallista toimintaa, mutta useita kysymyksiä on vielä ratkaisematta. Biokaasun käyttö edellyttää tekniikaltaan hieman kalliimpien ajoneuvojen käyttöönottoa sekä uusien jakelupisteiden rakentamista tai jo olemassa olevien asemien laajentamista. Etanolia voidaan sekoittaa bensiiniin noin kymmeneen tilavuusprosenttiin asti laadun merkittävästi muuttumatta. Biodiesel vastaa laadultaan dieselöljyä, jolloin sitä voidaan sekoittaa missä tahansa seossuhteessa dieselöljyyn.

Maailmanlaajuisten markkinoiden vuoksi Suomen energiaomavaraisuus ei ole noussut ensiarvoisen tärkeään asemaan. Viime aikojen luonnonkatastrofit ovat kuitenkin saaneet suomalaisetkin huomaamaan, että polttoaineiden saanti ja riittävyys eivät ole itsestäänselvyys. Lopullinen herättäjä oli elokuussa 2005 riehunut trooppinen pyörremyrsky Katrina. Kyseinen pyörremyrsky Katrina pysäytti öljyntuotannon kokonaan Meksikonlahdella ja korotti siten välittömästi raakaöljyn ja myös lopputuotteiden hintaa (IEA 2005). Vaihtoehtoja raakaöljyn korvaamiseksi on noussut säännöllisesti esiin, mutta vasta raakaöljyn kolmen viime vuoden aikana tapahtunut jyrkkä hintakehitys on herättänyt eri tahot pohtimaan tarjolla olevia uusia vaihtoehtoja.

## 2 Mitä biodiesel on?

Biodiesel on yleisnimitys uusiutuvista raaka-ainelähteistä valmistetuille dieselpolttoaineille, joita käytetään dieselmoottoreiden ja lämmityslaitteistojen polttoaineina. Biodieselin raaka-aineena käytetään kasviöljyjä tai eläinrasvoja, joista eri tavoin prosessoimalla saadaan dieselmoottoriin soveltuvaa polttoainetta. Useimmiten biodieselillä tarkoitetaan

kasviöljyistä tai eläinrasvoista valmistettavaa rasvahapon metyyli- tai etyyliesteriä (Vicente *et al.* 2004). Biodieseliä voidaan valmistaa yli 350 öljykasvin öljystä tai lähes mistä tahansa rasvasta, niin puhtaasta eläinrasvasta kuin käytetystä paistinrasvastakin. Maailmanlaajuisesti merkittävimpiä öljykasveja ovat soijapapu, pähkinä, auringonkukka, saflor ja puuvilla sekä suomalaisittain tärkeimmät rypsi ja rapsi (Demirbaş 2003, Öljykasvinviljelijän opas 2005). Lisäksi biodieseliä voidaan valmistaa selluteollisuuden sivutuotteena syntyvästä mäntyöljystä sekä kalanrasvasta. Tässä tutkielmassa tarkastellaan rypsiöljyn metyyliesteriä (RME).

Vaikka yleinen mielenkiinto vaihtoehtoisia polttoaineita ja biodieseliä kohtaan on herännyt vasta viime aikoina, biodieselin valmistus esteröimällä ei ole uusi keksintö. Jo vuonna 1846 Rochiederin tiedetään valmistaneen biodieselin sivutuotteena syntyvää glyserolia etanolyysillä risiiniöljystä (Demirbaş 2003). Nykyisin esteröintilaitoksia on ympäri maailmaa; Euroopan ohella erikokoisia laitoksia löytyy niin Kanadasta, Intiasta kuin Australiastakin.

Suomessa tutkittiin rypsimetyyliesterin käyttöä dieselmoottorin polttoaineena 1990-luvun alkupuolella. Tutkimus käynnistyi maa- ja metsätalousministeriön sekä öljynpuristamoteollisuuden aloitteesta ja mukana tutkimuksessa olivat mm. Raision Yhtymä, Neste Oy ja Valmet Oy. Tutkimuksessa todettiin, että rypsiöljymetyyliesterin käytölle ei ole moottoriteknisiä esteitä. (Biodiesel-projektin tutkimusraportti 1992)

Eurooppalaisen biodieselstandardin myötä myös useat dieselmoottoreiden valmistajat sallivat biodieselin käytön moottoreissaan. Esimerkiksi suomalaisvalmisteisissa uusimmissa Valtra-traktoreissa hyväksytään polttoaineena EN 14214 – standardin täyttävä biodiesel sellaisenaan joitakin erikoismalleja lukuun ottamatta. Ainoastaan öljy- ja polttonestesuodattimet on vaihdettava kaksi kertaa useammin (Valtra 2006). Useat kotimaiset lämmityslaitevalmistajat sallivat myös biodieselin käytön öljylämmitys-laitteistoissaan. Palopää on kuitenkin vaihdettava, minkä jälkeen biodieseliä voidaan käyttää missä tahansa määräsuhteessa lämmitysöljyn kanssa.

# 3 Biodieselin valmistus esteröimällä

## 3.1 Miksi esteröinti?

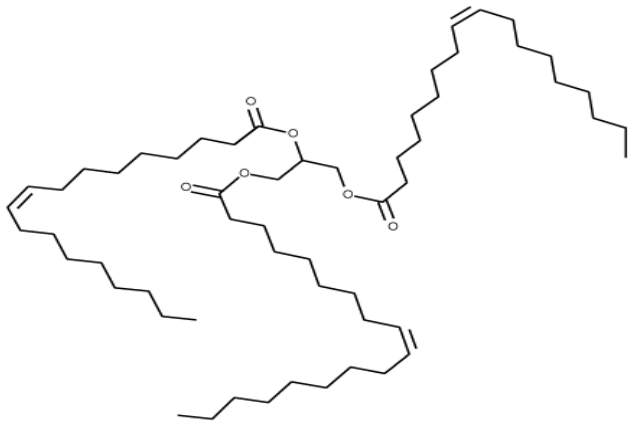
Nestemäisiä kasviöljyjä voidaan käyttää sellaisenaan dieselmoottoreissa, mutta epätäydellisen palamisen vuoksi niiden käyttö aiheuttaa moottorin karstottumista sekä koneen voiteluaineiden paksunemista ja geeliytymistä. Lisäksi kasviöljyjen suuri viskositeetti ja alhainen haihtuvuus vaikeuttavat polttoaineen syöttöä (Kytö *et al.* 1985, Cvengroš & Považanec 1996, Demirbaş 2003, Barnwall & Sharma 2005). Traktoreissa käytettävissä SisuDieselin moottoreissa kasviöljyn käyttö sellaisenaan onkin kokonaan kielletty juuri palamisongelmien vuoksi (Ylivakeri 2004). Dieselmoottorit voidaan kuitenkin modifioida siten, että kasviöljy soveltuu niiden polttoaineeksi (Cvengroš & Považanec 1996). Käytännössä tämä tarkoittaa polttoaineen esilämmityslaitteiston rakentamista syöttöjärjestelmään. Saksalainen Elsbett -niminen yhtiö on erikoistunut tavallisten dieselmoottoreiden muuntamiseen puhtaalle kasviöljylle sopiviksi. Kahden polttoainetankin järjestelmässä moottori käynnistetään ensin dieselillä ja kasviöljy esilämmitetään ennen moottoriin syöttöä. Yksitankki-järjestelmässä polttoaineena käytetään ainoastaan kasviöljyä. (Elsbett Technologie GmbH 2005)

Biodieselin etuina ovat sen soveltuvuus dieselmoottoreihin sellaisenaan sekä sen sekoitettavuus fossiiliseen dieseliin. Tällöin erillisiä muutoksia moottoreihin ei tarvita ja lisäksi kuljetus- ja jakelukanavat ovat jo olemassa valmiin infrastruktuurin myötä, mikäli käytetään seosta. Kaikki moottoreiden valmistajat eivät kuitenkaan myönnä takuuta moottoreilleen, jos biodieseliä käytetään enemmän kuin 5 %. Biodieselin metanolijäämät haurastuttavat kumisia suutinten ja suodattimien osia, joten metanoli on poistettava polttoaineesta tai kyseiset osat on vaihdettava synteettisestä materiaalista valmistettuihin osiin (Tickell & Tickell 1999).

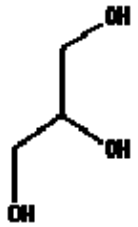
### 3.2 Rasvat

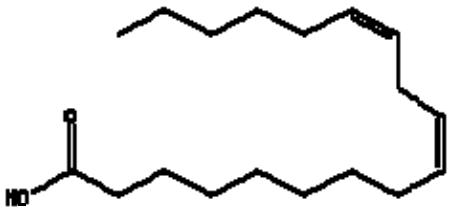
Rasvat ja öljyt koostuvat lähes kokonaan triglyserideistä eli glyserolin triestereistä (kuva 1), joita rasvassa on noin 98 % (Barnwall & Sharma 2005). Lisäksi rasvoissa esiintyy myös hieman mono- ja diglyseridejä. Glyseridissä glyserolirakenteeseen (kuva 2a) on liittyneenä esterisidoksella yhdestä kolmeen rasvahappoketjua (kuva 2b). Sen mukaan, onko glyserolirunkoon kiinnittynyt yksi, kaksi vai kolme rasvahappoketjua, puhutaan mono-, di- tai triglyseridistä. Yleensä glyseridimolekyylissä olevat rasvahappoketjut ovat keskenään erilaiset, mutta ne voivat olla myös identtiset. Rasvahappoketjussa hiilien lukumäärä voi vaihdella välillä 12–22, kuitenkin siten, että rasvahapossa esiintyy luonnostaan vain parillinen määrä hiiliatomeja.

Kasviöljyjen rasvahappoketjut sisältävät yleensä vähintään yhden kaksoissidoksen eli ne ovat tyydyttymättömiä rasvahappoja. Kaksoissidoksesta lähtevät rasvahappoketjun päät voivat suuntautua avaruudellisesti toisiinsa nähden kahdella eritavalla, siten että ne muodostavat joko *cis* tai *trans* –isomeerin. *Cis* –isomeerissä rasvahappoketjun päät ovat samalla puolella kaksoissidoksen tasoon nähden ja *trans* –isomeerissä eri puolella. Luonnon rasvahapoissa esiintyy ainoastaan *cis* –isomeriaa, jonka seurauksena triglyseridimolekyylit eivät pakkaudu tiiviisti (Fessenden & Fessenden 1998). Tällöin molekyylien välinen van der Waals vetovoima on heikko ja kiehumispiste jää alhaiseksi. Kasviöljyt ovatkin huoneenlämmössä useimmiten nestemäisiä. Sen sijaan eläinperäiset rasvat ovat lähes aina tyydyttyneitä eli ne eivät sisällä lainkaan kaksoissidoksia. Tällöin rasvahappoketjut pääsevät pakkautumaan tiivisti ja yhdisteet ovat yleensä kiinteitä huoneenlämpötilassa. Tavallisimpien rasvahappojen nimet, rakenteet ja bruttokaavat on esitetty taulukossa 1.



**Kuva 1. Triglyseridi.**




**Kuva 2a. Glyseroli.** **Kuva 2b. Linolihappo.**

***Taulukko 1. Rasvahappojen nimet ja koostumukset***

| *Rasvahapon nimi* | *Rakenne (*xx*:*y*)** | *Bruttokaava* |
|---|---|---|
| Lauriinihappo | 12:0 | $C_{12}H_{24}O_2$ |
| Myristiinihappo | 14:0 | $C_{14}H_{28}O_2$ |
| Palmitiinihappo | 16:0 | $C_{16}H_{32}O_2$ |
| Palmitoleiinihappo | 16:1 | $C_{16}H_{30}O_2$ |
| Steariinihappo | 18:0 | $C_{18}H_{36}O_2$ |
| Oleiinihappo | 18:1 | $C_{18}H_{34}O_2$ |
| Linolihappo | 18:2 | $C_{18}H_{32}O_2$ |
| Linoleenihappo | 18:3 | $C_{18}H_{30}O_2$ |
| Arakidiinihappo | 20:0 | $C_{20}H_{40}O_2$ |
| Gadoleiinihappo | 20:1 | $C_{20}H_{38}O_2$ |
| Beheenihappo | 22:0 | $C_{22}H_{44}O_2$ |
| Erukahappo | 22:1 | $C_{32}H_{42}O_2$ |
| Lignoseerihappo | 24:0 | $C_{24}H_{48}O_2$ |

*) Rakenteessa xx viittaa rasvahapon hiiliketjun hiilien lukumäärään ja y kaksoissidosten lukumäärään.

### 3.3 Kasviöljyt

Kasviöljyille on tyypillistä runsas kaksoissidosten määrä; rypsiöljyn rasvahapoista tyydyttymättömiä on jopa 95 % (Graboski & McCormick 1998). Rypsiöljylle ominaista on myös 18-hiiliatomiset ketjut, joita on noin 90 % (Malkki 2006).

Englannin kielisessä kirjallisuudessa termi *rapeseed oil* tarkoittaa sekä rypsistä *(Brassica rapa* subsp. *oleifera)* että rapsista *(Brassica napus* subsp. *oleifera)* puristettua öljyä. Rasvahappokoostumukseltaan öljyt ovat varsin samankaltaisia ja Elintarvikeviraston mukaan rypsiä ja rapsia ei tarvitse erotella toisistaan. Suomen kielessä puhutaankin yleisesti vain rypsiöljystä. Kasviöljyjen rasvahappokoostumus voi vaihdella enemmän saman kasvin eri lajikkeiden kuin eri öljykasvien välillä. Esimerkiksi elintarvikekäyttöön rypsistä on jalostettu lajike, joka sisältää vain vähän erukahappoa. Rypsi- ja rapsiöljyn rasvahappokoostumuksia on esitetty taulukossa 2.

***Taulukko 2. Rypsi- ja rapsiöljyn rasvahappokoostumuksia eri lähteistä***

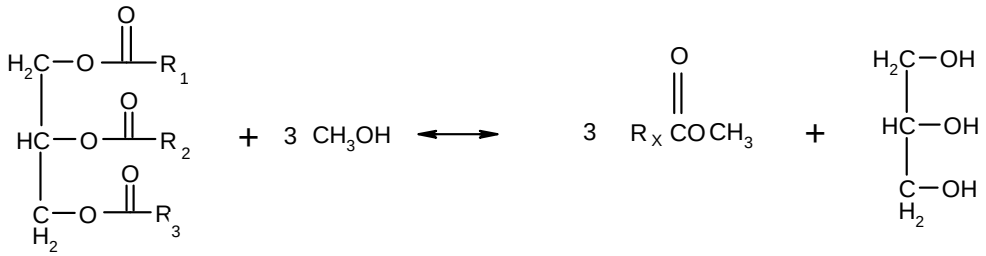
| | *16:0* | *18:0* | *18:1* | *18:2* | *18:3* | *20:1* | *22:1* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kytö *et al.* 1985 | 5 | 2 | 58 | 23 | 12 | | 1-2 |
| Demirbas 2003 | 4 | 1 | 64 | 22 | 8 | | |
| Kusdiana & Saka 2001b | 6 | 1 | 58 | 24 | 11 | | |
| Goodrum 2002* | 3 | 1 | 13 | 11 | 8 | 8 | 50 |
| Uosukainen *et al.* 1999 | 4 | 1 | 57 | 22 | 12 | 2 | 1 |
| Malkki 2006 | 3 | 1 | 57 | 21 | 11 | 0 | 1 |

*) Erukahappopitoinen lajike.

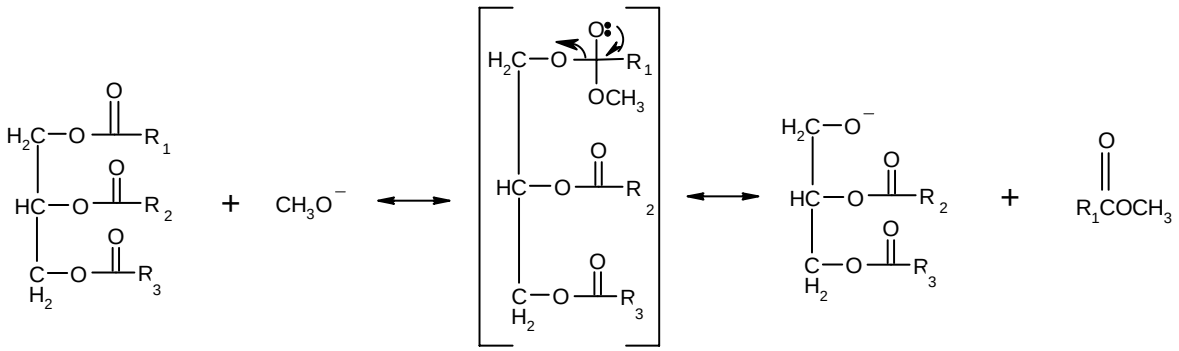
### 3.4 Vaihtoesteröinti

Koulukemiasta tutun muistisäännön mukaan hapon ja alkoholin reagoidessa syntyy esteriä ja vettä. Biodieseliä valmistettaessa kyseessä on tarkemmin sanottuna vaihtoesteröinti eli transesteröinti, sillä happona ei ole vapaa rasvahappo, vaan glyseroliin esterisidoksella sitoutunut rasvahappoketju. Kun glyseridi reagoi alkoholin kanssa, muodostuu esteri ja veden sijasta vapautuu glyserolia. Käytettäessä alkoholina metanolia syntyy rasvahapon metyyliesteriä, *fatty acid methyl ester, FAME*.

Vaihtoesteröinnissä triglyseridin yhtenäinen glyserolirunko korvautuu kolmella alkoholin alkyyliryhmällä, jolloin yhdestä moolista triglyseridiä saadaan kolme moolia rypsiöljyn alkyyliesteriä ja yksi mooli glyserolia. Stoikiometrisesti triglyseridin vaihtoesteröityminen on esitetty kuvassa 3a, kun alkoholina on metanoli. Reaktiomekanismi on esitetty kuvassa 3b.




**Kuva 3a. Vaihtoesteröitymisen kokonaisreaktio.** Reaktioyhtälössä $R_x$ kuvaa suoraa, haaroittumatonta hiiliketjua.



**Kuva 3b. Triglyseridin vaihtoesteröitymisen reaktiomekanismi.**

Esteröinnissä iso haaroittunut molekyyli pilkotaan pienemmiksi suoriksi ketjuiksi (Cvengroš & Považanec 1996), jolloin merkittävin seuraus on öljyn viskositeetin aleneminen (Demirbaş 2003). Tällöin polttoaineen syöttöominaisuudet paranevat.

Kasviöljyjen viskositeetti (33–45 · $10^{-4}$ Pa·s) on 10–20 kertainen ja metyyli- ja etyyliestereiden viskositeetti on enää kaksinkertainen (3,8–7,6 · $10^{-4}$ Pa·s) mineraalipohjaiseen dieseliin verrattuna (Lang *et al.* 2001).

### 3.5 Reaktio-olosuhteet ja reaktioon vaikuttavat tekijät

Rypsiöljyn esteröimisessä tuotetta eli biodieseliä halutaan mahdollisimman paljon pienimmällä mahdollisella raaka-ainemäärällä. Reaktio-olosuhteet on optimoitava, jotta saadaan paras saantoprosentti. Transesteröityminen on tasapainoreaktio, johon vaikuttavat glyseridin ja alkoholin ainemääräsuhde, käytettävä katalyytti, lämpötila, paine, reaktioaika sekä vapaiden rasvahappojen ja veden määrä öljyssä (Demirbaş 2003, Barnwall & Sharma 2005). Lähtöaineet muodostavat kaksi toisiinsa liukenematonta faasia, poolisen alkoholin ja poolittoman öljyn, joten transesteröitymisen aikana seosta on sekoitettava voimakkaasti (Kusdiana & Saka 2001a). Myös esteröitymisen jälkeen reaktioastiaan erottuu kaksi eri faasia, yläpuolella oleva vaalea esterikerros sekä alapuolen tummempi glyserolikerros. Erottuminen on havaittavissa jo muutaman minuutin jälkeen sekoituksen lopettamisesta, mutta täydellinen erottuminen vie useita tunteja, jopa vuorokauden.

#### 3.5.1 Ainemääräsuhde

Lähtöaineiden keskinäinen ainemäärä- eli moolisuhde vaikuttaa merkittävästi esteröintireaktion saantoon; tasapaino asettuu suotuisammin tuotteiden puolelle, kun metanolia on ylimäärin (Demirbaş 2003). Reaktiostoikiometrian mukaan metanoli-öljy moolisuhde on 3:1, mutta reaktio tapahtuu nopeammin, jos metanolia on kaksinkertainen määrä eli moolisuhde reaktioseoksessa on 6:1. Tällöin päästään yli 98 %:n saantoon (Barnwall & Sharma 2005). Jos esteröitymisreaktiossa käytetään metanolia alle 67 % teoreettisesta määrästä, glyserolikerrosta ei erotu ollenkaan (Barnwall & Sharma 2005). Reaktiostoikiometrian mukainen kaksinkertainen moolimäärä metanolia on viidesosa

rypsiöljyn tilavuudesta.

### 3.5.2 Katalyytti

Vaihtoesteröityminen on aikaavievä reaktio, ilman katalyyttiä reaktio onnistuu vain korkeassa lämpötilassa ja paineessa eli ylikriittisessä tilassa (Saka & Kusdiana 2001). Katalyytti nopeuttaa rasvan ja alkoholin välistä reaktiota. Käytettävä katalyytti voi olla happo, emäs tai alkalimetallialkoksidi, joista kaksi jälkimmäistä ovat tehokkaimpia huoneenlämpötilassa. Emäskatalyyttinä käytetään useimmiten natrium- tai kaliumhydroksidia (NaOH tai KOH) ja alkoksidina natriummetoksidia ($CH_3ONa$) (Barnwall & Sharma 2005). Happokatalyyttinä voi olla suolahappo (HCl). Happokatalyytit ovat syövyttävämpiä kuin alkaliset katalyytit, joten emäskatalyyttejä käytetään useammin teollisissa prosesseissa. Lisäksi emäskatalyyttejä kaytettäessä reaktio tapahtuu nopeammin (Saka & Kusdiana 2001). Katalyyttiä käytetään 0,5-1 % öljyn massasta, jolloin biodieselin saanto on 94–99 % (Lang *et al.* 2001). Ylimääräinen katalyytti on poistettava lopputuotteesta, jolloin katalyytin yliannostus aiheuttaa vain lisäkustannuksia (Barnwall & Sharma 2005). Käytettäessä katalyyttinä natrium- tai kaliumhydroksidia se liuotetaan metanoliin. Hydroksidi ja metanoli muodostavat metoksidin, joka puolestaan reagoi öljyn kanssa muodostaen esteriä (Tickell & Tickell 1999, Solio 2005).

### 3.5.3 Aika ja lämpötila

Esteröintiaika vaihtelee lämpötilassa 25 °C kahdesta tunnista (Demirbaş 2003) kaksivaiheisen esteröinnin kahteen 20 minuutin jaksoon (Lang *et al.* 2001). Kaksivaiheisessa esteröinnissä ensimmäisen vaiheen jälkeen muodostunut glyseroli poistetaan ja esteröintiä jatketaan uudella alkoholikatalyyttiseoksella.

Kun katalyyttinä on käytetty kaliumhydroksidia 0,8 % öljyn massasta ja metanolia on 100

% ylimäärin, niin 2,5 tunnissa saannoksi on saatu 95–98 % (Barnwall & Sharma 2005). Reaktioaikaa voidaan nopeuttaa edelleen lämmittämällä öljyä. Kun lämpötila on hieman metanolin kiehumispisteen alapuolella, katalyyttinä käytetään natriummetoksidia 0,2 m-% öljyn määrästä ja metanolin ja öljyn moolisuhteen ollessa 7-8:1, niin saanto on 97 % jo 30 minuutin jälkeen (Cvengroš & Považanec 1996). Jos katalyyttiä käytetään 1-1,7 m- %, niin metanolin kulutus pienenee lähelle stoikiometrista määrää. Saantoon vaikuttaa myös reagenssien puhtaus. Jos käytetään käytettyä paistoöljyä, saanto voi jäädä 65–84 %:in, kun puhtaita rasvoja käytettäessä päästään 94–97 % saantoon (Barnwall & Sharma 2005).

Pienille tuotantomäärille ja normaalissa ilmanpaineessa ihanteellisin lämpötila esteröintireaktiolle on 60–70 °C (Cvengroš & Považanec 1996), joka on lähellä metanolin kiehumispistettä (65 °C). Tällöin esteröintiin kuluu aikaa noin tunti, kun katalyyttinä käytetään kaliumhydroksidia (Barnwall & Sharma 2005). Jos lämmityskustannuksia halutaan säästää, reaktioseos lämmitetään vain 40 °C:seen ja esteröintiaikaa pidennetään 1,5 tuntiin (Solio 2005). Katalyyttinä käytetään tällöin natriummetoksidia.

### 3.5.4 Bioöljyn happamuus

Bioöljyt sisältävät tavallisesti 0,5-3 % vapaita rasvahappoja, mutta esteröitymisen kannalta rasvahappopitoisuuden pitäisi olla alle 0,5 % (Kusdiana & Saka 2001b). Suuret rasvahappopitoisuudet lisäävät häviöiden määrää. Vapaat rasvahapot reagoivat alkalisen katalyytin kanssa muodostaen saippuaa, mikä johtaa katalyytin kulumiseen (Lang *et al.* 2001, Cvengroš & Považanec 1996). Lisäksi vapaat rasvahapot huonontavat katalyytin tehoa (Barnwall & Sharma 2005). Mikäli öljyssä on vapaita rasvahappoja runsaasti, niin alkoholin ja öljyn moolisuhteen täytyy olla jopa 45:1, jotta saanto olisi hyvä (Barnwall & Sharma 2005). Alkaliset saippuat emulgoivat glyserolin esterifaasiin jo esteröitymisen aikana, jolloin esterin ja glyserolin erottuminen hankaloituu (Cvengroš & Považanec 1996). Jo 3-5 %:n pitoisuus vapaita rasvahappoja estää glyserolin erottumisen (Schumacher *et al.* 2004). Saippuan muodostuminen ei pitäisi olla ongelma käytettäessä puhdasta kasviöljyä (Van Gerben *et al.* 2004). Eurooppalaisen biodieselstandardin laatuvaatimuksissa saippuaa

ei ole erikseen mainittu, vaan se luokitellaan niihin epäpuhtauksiin, jotka pienentävät esteripitoisuutta.

Vapaat rasvahapot voidaan poistaa ennen transesteröintiä esiesteröimällä, puhdistamalla tai neutraloimalla (Barnwall & Sharma 2005). Vapaat rasvahapot neutraloidaan miedolla lipeällä panossysteemissä tai jatkuvatoimisesti. Liian väkevän lipeän käyttö kasvattaa ei-toivottujen tuotteiden pitoisuutta saippuassa. Neutraloinnin jälkeen öljy puhdistetaan etikkahapolla, jolloin reaktion eteneminen estetään. Tämän jälkeen seos pestään vielä vedellä. (Kusdiana & Saka 2001b)

### 3.5.5 Kosteus

Esteröintiin käytettävässä öljyssä ei saisi olla vettä yli 0,1 m-% (Cvengroš & Považanec 1996). Ennen esteröimistä öljy voidaan kuivata 110 °C:ssa (Lang *et al.* 2001). Reaktioseoksessa oleva vesi on peräisin joko lähtöaineiden kosteudesta tai se on vapautunut kemiallisesti yhdisteiden reagoidessa. Reaktiot, joista vapautuu vettä, ovat katalyytin muodostumisreaktio (reaktio A) sekä rasvahappojen neutraloituminen (reaktio B):

$$NaOH + CH_3OH \rightarrow CH_3ONa + H_2O \qquad (A)$$

$$R\text{-}COOH + NaOH \rightarrow R\text{-}COONa + H_2O \qquad (B)$$

Triasyyliglyserolin hydrolyysissä vesijäämät kuluttavat lipeää muuntaen sitä alkaliseksi saippuaksi, jolloin ilmenee samoja ongelmia kuin vapaiden rasvahappojen läsnäollessa. Vapaat rasvahapot ja vesi reagoivat kuitenkin pääsääntöisesti metoksidin kanssa, jolloin katalyyttiä vapautuu esteröimisreaktion nopeuttamiseen. (Cvengroš & Považanec 1996)

### 3.6 Lähtöaineet ja tuotteet

#### 3.6.1 Alkoholin valinta

Vaihtoesteröinnissä käytettävän alkoholin valintaan vaikuttavat mm. alkoholin saatavuus, käytettävyys ja hinta. Metanolin lyhyen hiilivetyketjun ansiosta molekyylien välinen avaruudellinen este on pienempi kuin käytettäessä pitempiketjuisia alkoholeja ja esteröitymisreaktio tapahtuu helpommin (Gryglewicz 1999). Metanolin haittapuolena on sen myrkyllisyys ja lisäksi se on useimmiten fossiiliperäistä. Metanolia valmistetaan kuitenkin myös biomassassa. Etanolin käyttöä puoltaa sen valmistettavuus maatalousperäisistä tuotteista sekä ympäristöystävällisyys verrattuna metanoliin. Metanoli on kuitenkin edullisempaa. Esteröintiin voidaan käyttää metanolin ja etanolin lisäksi myös muita pienikokoisia primaarisia tai sekundaarisia alkoholeja. (Demirbaş 2003)

#### 3.6.2 Metanoli

Metanoli on helposti haihtuva yhdiste, jonka kiehumispiste on 65 °C ja leimahduspiste 11 °C (CRC 2004). Leimahduspiste on lämpötila, johon polttoaine täytyy kuumentaa, jotta höyrystyvät kaasut syttyvät palamaan (Graboski & McCormick 1998). Metanolia varastoitaessa nämä alhaiset lämpötilat on otettava huomioon; säilytyslämpötilan tulee olla riittävän alhainen ja tasainen. Metanoli haurastuttaa kumi- ja muoviosia, joten varastointiastian tulee olla kestävää materiaalia. Metanolia on käsiteltävä varoen, sillä se on myrkyllistä hengitettynä ja nieltynä. Jo pienet määrät metanolia elimistössä aiheuttavat myrkytysoireita, jopa kuoleman.

Esteröitymisessä reagoimatta jäänyt metanoli on lähes kokonaan glyserolifaasissa, jolloin se poistuu glyserolin mukana. Uudelleenkäyttöä varten metanoli voidaan erottaa glyserolikerroksesta tislaamalla, jolloin metanolista saadaan 60–70 % talteen (Cvengroš & Považanec 1996). Kierrätetty metanoli sisältää kuitenkin 3–4 % vettä, joka on poistettava ennen uudelleen käyttöä. Metanolin puhdistus on pienissäkin laitoksissa edullisempaa kuin

uuden metanolin käyttö.

### 3.6.3 Glyseroli ja sen hyödyntäminen

Esteriseoksesta riippuen raaka glyseroli voi sisältää glyserolin lisäksi natriumkloridia, metanolia, orgaanisia yhdisteitä sekä vettä jopa kymmenesosan. Orgaaniset yhdisteet ovat pääosin metyyliestereitä ja vapaita rasvahappoja. Esteröinnin aikana glyserolifaasiin on voinut siirtyä alkalisia saippuoita, jotka ovat emulgoineet pooliseen glyseroliin myös poolitonta esteriä. Alkaliset saippuat hajoavat, kun pH säädetään kuuteen lisäämällä väkevää suolahappoa. Alkalisten saippuoiden hajoaminen vapauttaa niiden emulgoimaa esteriä, jolloin se esiintyy kevyenä orgaanisena kerroksena glyserolin päällä. (Cvengroš & Považanec 1996)

Glyserolia käytetään lääke- ja elintarviketeollisuudessa apuaineena sen kosteuden säilyttämisominaisuutensa takia (Claude 1999). Glyserolia voidaan käyttää mm. eläinten ruoassa, polymeereissä, pinta-aktiivisena aineena, väliaineena, voiteluaineena sekä hiilen lähteenä fermentoinnissa (Cvengroš & Považanec 1996, Claude 1999, Vicente *et al.* 2004). Biodieselin sivutuotteena syntyvän glyserolin puhdistaminen ei ole kuitenkaan kannattavaa. Limetti Oy:n valmistaman biodieselin sivutuotteena syntyvä glyseroli poltetaan suuressa lämpölaitoksessa. Kokeiluvaiheessa on glyserolin imeyttäminen pellettipolttoaineeseen, mutta tällöin ongelmana on korkea valmistuslämpötila; glyseroli voi syttyä palamaan ennen aikojaan. Lisäksi selvitetään glyserolin polttamista reikäsuuttimesta, jolloin glyseroli saataisiin palamaan viskoosina nesteenä paineilman avulla (Solio 2005). Glyserolin lämpöarvo on 17,1 MJ/kg (Bernesson *et al.* 2004). Metanolijäänteiden vuoksi esteröitymisen sivutuotteena syntyvää glyserolia ei ole tarkoituksenmukaista käyttää rehuna.

Kanadassa tutkitaan glyserolin muuntamista vedyksi ja hiilimonoksidiksi eli synteesikaasuksi. Synteesikaasusta voidaan valmistaa lukuisia hiilivetyjä Fisher-Tropsch – prosessilla. Katalyyttinä käytetään rautaa, kobolttia tai ruteniumia, paine on 10–60 baria ja

lämpötila 200–300°C (de Feber & Gielen 2000). Myös esteröinnissä tarvittavaa alkoholia voidaan valmistaa synteesikaasusta.

### 3.7 Muut esteröintimenetelmät

Yksinkertaisin menetelmä esteröinnin tehostamiseksi on kaksivaiheinen esteröinti. Tällöin vapaiden rasvahappojen vaikutus pienenee ja samalla biodieselin saanto ja laatu paranevat. Ensimmäisessä esteröintivaiheessa esteröidään normaalisti alkoholi-katalyyttiseoksella. Tällöin vapaat rasvahapot siirtyvät glyserolikerrokseen, jolloin ne poistuvat yhdessä muodostuneen glyserolin kanssa. Toisessa vaiheessa esterifaasiin lisätään uutta metanoli-katalyyttiseosta ja esteröintiä jatketaan. Kumpikin esteröintivaihe kestää vajaasta puolesta tunnista kahteen tuntiin. (Cvengroš & Považanec 1996, Lang *et al.* 2001)

Eräs vaihtoehto teollisuusmittakaavassa on käyttää esteröinnissä ylikriittistä metanolia. Ylikriittisessä esteröinnissä olosuhteet ovat varsin vaativat; lämpötila on 240–400°C ja paine 9–65 MPa. Reaktio tapahtuu melko nopeasti, noin kolmessa minuutissa, mutta ylikriittinen esteröinti on energiaa kuluttava prosessi ja siihen tarvitaan mittavia laiteinvestointeja. Menetelmän etuna on se, ettei lähtöaineita ja tuotteita tarvitse puhdistaa ja reaktio tapahtuu nopeasti yhdessä faasissa. Perinteisessä esteröintimenetelmässä rasvahappojen poisto joko ennen tai jälkeen reaktion pidentää ja monimutkaistaa prosessia. Vapaiden rasvahappojen poisto lisää kustannuksia ja samalla myös menetetään vapaat rasvahapot biodieselin raaka-aineena. Ylikriittisessä esteröinnissä vapaita rasvahappoja ei tarvitse poistaa ja esterisaannossa päästään arvoon 98,5 %, kun perinteisellä menetelmällä jäädään tasolle 97 %. (Kusdiana & Saka 2001a, Kusdiana & Saka 2001b, Barnwall & Sharma 2005)

Ylikriittisessä esteröinnissä voidaan vaikuttaa eri rasvahappoestereiden pitoisuuksiin, koska eri lämpötiloissa eri estereiden saannot vaihtelevat (Kusdiana & Saka 2001b). Menetelmä soveltuu kuitenkin parhaiten suurten laitosten esteröintiprosessiksi.

# 4 Biodieselin ominaisuudet

Suomen standardisoimisliitto SFS on vahvistanut vuonna 2004 biodieselille eurooppalaisen standardin EN 14214 ”Moottoripolttonesteet. Rasvahappometyyliesterit dieselmoottoreille. Vaatimukset ja koestusmenetelmät.” Biodieselille asetetut vaatimukset on esitetty taulukossa 3.

***Taulukko 3. Biodieselin laatuvaatimukset*** *(lähde Suomen standardisoimisliitto 2004)*

| *Ominaisuus* | *Yksikkö* | *Minimi* | *Maksimi* | *Testimenetelmä* |
|---|---|---|---|---|
| Esteripitoisuus | % (m/m) | 96,5 | | EN14103 |
| Tiheys | kg/m3 | 860 | 900 | EN ISO 3675 |
| Viskositeetti | mm2/s | 3,50 | 5,00 | EN ISO 3104 |
| Leimahduspiste | °C | 120 | | prEN ISO 3679 |
| Rikkipitoisuus | mg/kg | | 10,0 | prEN ISO 20846 |
| Hiilijäännös | % (m/m) | | 0,30 | EN ISO 10370 |
| Setaaniluku | | 51,0 | | EN ISO 5165 |
| Sulfonoidun tuhkan pitoisuus | % (m/m) | | 0,02 | ISO 3987 |
| Vesipitoisuus | mg/kg | | 500 | EN ISO 12937 |
| Kiinteiden epäpuhtauksien pitoisuus | mg/kg | | 24 | EN 12662 |
| Kuparikorroosiotesti | Luokitus | Luokka 1 | | EN ISO 2160 |
| Hapetuskestävyys | h | 6,0 | | EN 14112 |
| Happoluku | mgKOH/g | | 0,50 | EN 14104 |
| Jodiarvo | g jodia/100 g | | 120 | EN 14111 |
| Linoleenihapon metyyliesteri | % (m/m) | | 12,0 | EN 14103 |
| Polytyydyttymättömät metyyliesterit (yli 4) | % (m/m) | | 1 | |
| Metanolipitoisuus | % (m/m) | | 0,20 | EN 14110 |
| Monoglyseridipitoisuus | % (m/m) | | 0,80 | EN 14105 |
| Diglyseridipitoisuus | % (m/m) | | 0,20 | EN 14105 |
| Triglyseridipitoisuus | % (m/m) | | 0,20 | EN 14105 |
| Vapaa glyseroli | % (m/m) | | 0,02 | EN 14105 |
| Kokonaisglyseroli | % (m/m) | | 0,25 | EN 14105 |
| Alkalimetallit (Na+K) | mg/kg | | 5,0 | EN 14108-14109 |
| Maa-alkalimetallit (Ca+Mg) | mg/kg | | 5,0 | prEN14538 |
| Fosforipitoisuus | mg/kg | | 10,0 | EN 14107 |

Kullekin ominaisuudelle on määritelty minimi- ja/tai maksimiarvo sekä standardimenetelmä, jolla kyseinen ominaisuus todetaan. Eri ominaisuuksien määrittäminen on selvitetty erikoistyö -osiossa.

## 4.1 Biodieselin hapetuksen kestävyys

Kasviöljyjen sisältämät kaksoissidokset voivat hapettua helposti ja siten huonontaa biodieselin stabiilisuutta (Cardone *et al.* 2003, Knothe 2005). Erityisesti kolme kaksoissidosta sisältävän linoleenihapon pitoisuutta on rajattu biodiesel-standardeissa; EN-14214 – standardissa linoleenihapon maksimipitoisuudeksi on asetettu 12 m-%. Tyydyttymättömien rasvahappojen kokonaismäärää ilmaistaan jodiluvulla. Kaksoissidosten määrää kuvaava jodiluku riippuukin ainoastaan biodieselin valmistukseen käytetystä öljystä ja sen kaksois- ja kolmoissidosten määrästä. Kaksoissidosten määrällä ei kuitenkaan ole vaikutusta moottorin ja polttoaineen yhteensopivuuteen (Vicente *et al.* 2004). Biodieseliä, jonka linoleenihappopitoisuus on 37 % ja jolla on erittäin korkea jodiluku, on moottoritesteissä käytetty ilman ongelmia (Cardone *et al.* 2003). Yhdysvaltalaisessa biodieselstandardissa jodilukua ei rajoiteta lainkaan, koska siellä biodieselin raaka-aineena käytetään pääosin soijaöljyä, joka sisältää runsaasti kaksoissidoksia (Vicente *et al.* 2004). Toisaalta rasvahappojen sisältämät kaksoissidokset ja siten myös suuri linoleenihappopitoisuus parantavat biodieselin kylmävirtausominaisuuksia (Cardone *et al.* 2003). Runsas kaksoissidosten määrä voi johtaa laskeutumien muodostumiseen ja varastoitavuusongelmiin, mutta tyydyttymättömien yhdisteiden hydraus johtaa huonompiin kylmävirtausominaisuuksiin (Cardone *et al.* 2003). Lämmityskäytössä linoleenihapon pitoisuutta ei ole rajattu. Biodiesel voi sisältää luonnostaan hapettumisen estoaineita kuten tokoferolia eli E-vitamiinia. Tislattaessa tämä aine voi kuitenkin poistua, jolloin etu menetetään (Graboski & McCormick 1998).

Hapetettaessa rypsiöljyä sekä sen metyyliesteriä 550 °C:ssa hapettumistuotteet ovat olleet varsin samankaltaisia; huomattavia määriä muodostui 1-alkeeneja, dieenejä, bentseeniä sekä metyyliakrylaattia eli 2-propeenihapon metyyliesteriä (Pedersen *et al.* 1999).

## 4.2 Biodieselin virtausominaisuudet

Talviolosuhteet vaativat polttoaineelta kylmän kestävyyttä, joka määritellään same- ja

jähmepisteen avulla (Graboski & McCormick 1998). Samepiste *(cloud point)* on lämpötila, jossa kiteiden muodostuminen tukkii polttoainesuodattimen. Jähmepisteessä *(pour point)* polttoaine geeliytyy, jolloin polttoaine menettää virtausominaisuutensa. Samepisteeseen vaikutetaan harvoin virtauksen parannusaineilla, vaikka ne voivat pienentää kiteiden kokoa tai estää kiteiden muodostumisen kokonaan. Jähmepisteen parannusaineet alentavat jähmettymislämpötilaa. Suodatettavuus eli CFPP *(cold filter plogging point)* määrittää lämpötilan, jossa polttoaineen suodattimien oletetaan tukkeutuvan. Puhtaasta rypsiöljystä valmistettua biodieseliä on käytetty alhaisissakin lämpötiloissa ilman ongelmia, Solio (2005) ilmoittaa oman biodieselinsä pakkasen kestävyydeksi -17 °C. Kiinteistä rasvoista valmistettu biodiesel ei ole yhtä juoksevaa polttoainetta. Käytettyjen rasvojen alkuperä ei ole aina tiedossa, jolloin ei voida varmuudella sanoa, sisältävätkö ne kiinteitä rasvoja vai eivät.

Biodieselin kylmänkestävyyttä voidaan parantaa kiteyttämällä tyydyttyneet rasvahapon esterit, jonka jälkeen kiteet poistetaan suodattamalla. Saannon parantamiseksi voidaan käyttää liuottimena esimerkiksi heksaania, mutta heksaani on poistettava lopputuotteesta. (Kerschbaum & Rinke 2004)

### 4.3 Leimahduspiste

Esteriin jäänyt metanoli vaikuttaa biodieselin leimahduspisteeseen. Jos biodieselin metanolipitoisuus on alle 0,3 m-%, niin RME:n leimahduspiste on yli 56 °C (Cvengroš & Považanec 1996). Suuremmat metanolipitoisuudet alentavat leimahduspistettä. Yleensä biodieseleiden leimahduspisteet ovat kuitenkin yli 200 °C:n (Barnwall & Sharma 2005), kun tavallisella dieselillä ja polttoöljyllä leimahduspiste on alle 70 °C (Neste Oil Oyj 2005). Biodieseleiden leimahduspiste ei siis ole turvallisuusongelma.

### 4.4 Biodieselin ja fossiilisen dieselin seokset

Biodieseliä voidaan sekoittaa fossiiliseen dieseliin missä tahansa seossuhteessa (Barnwall & Sharma 2005) ja biodiesel onkin käytössä useimmiten juuri seoksena fossiilisen dieselöljyn kanssa. Ranskassa kaikki kaupalliset dieselit sisältävät 5 % biodieseliä (Cardone *et al.* 2003), sillä tätä pienempiä pitoisuuksia ei tarvitse ilmoittaa kuluttajille. Seoksen käyttöä puoltaa sekä taloudellisuus että teknisen laadun parantuminen. Tällöin biodieselin käyttö on mahdollista alhaisissakin lämpötiloissa. Suodatettavuus muuttui -8 °C:sta -20 °C:seen käytettäessä seosta, jossa oli 30 % biodieseliä ja 70 % alifaattisia hiilivetyjä (Cvengroš & Považanec 1996). Poltto- ja palamisominaisuuksien kannalta paras seossuhde on 20 % biodieseliä ja 80 % dieseliä, jolloin saavutetaan paras lämpöteho, alhaisin energian kulutus normitetuissa olosuhteissa sekä alhaisin savun opasiteetti (Barnwall & Sharma 2005). Suomalaisessa biodiesel-raportissa todetaan RME:n soveltuvan tavallisten dieselmoottoreiden polttoaineeksi vielä -10 °C:n lämpötilassa, tätä alhaisemmissa lämpötiloissa se soveltuu polttoaineeksi vain erityisesti kylmiin olosuhteisiin suunnitelluissa moottoreissa. Seos, jossa oli 30 % RME:tä ja 70 % talvidieselpolttoainetta toimi -28 °C:seen asti, kun pelkkä talvidiesel toimi -33 °C:een asti. (Biodiesel-projektin tutkimusraportti 1992)

### 4.5 Biodieselin palamisominaisuudet

Setaaniluku kuvaa polttoaineen syttymistä dieselmoottorissa (Barnwall & Sharma 2005). Eurooppalaisissa standardeissa dieselpolttoaineille setaaniluvun minimirajaksi on määrätty 51,0. Yleensä biodieselillä on korkeampi setaaniluku kuin tavallisella dieselillä, jolloin syttymisviive on pienempi. Eri raaka-aineista valmistettujen biodieseleiden setaaniluku vaihtelee välillä 48,0–61,8 (Graboski & McCormick 1998). Erot johtunevat triglyseridien eri osuuksien muuntumisesta metyyliestereiksi sekä metanolin ja glyserolin pitoisuuksista lopputuotteessa. Käytetyllä alkoholilla ei ole juuri merkitystä setaanilukuun. Monityydyttyneillä rasvahappojen estereillä, kuten talilla ja käytetyllä paistoöljyllä, on korkein setaaniluku.

Biodieselin korkea happipitoisuus, 10–11 m-%, alentaa biodieselin energiasisältöä, mutta edesauttaa polttoaineen puhtaampaa palamista (Graboski & McCormick 1998, Barnwall & Sharma 2005). Sen sijaan biodieseliin jäänyt glyseroli heikentää palamisominaisuuksia, mikä ilmenee savutuksena ja noen muodostumisena (Ylivakeri 2004). Biodieselin glyseridijäänteet aiheuttavat kerrostumien muodostumista moottoriin, injektorin hiiltymistä sekä lietteen muodostusta voiteluöljyihin. Lisäksi vapaan glyserolin ja monoasyyliglyseridin sisältämät OH-ryhmät reagoivat helposti muiden metallien kuin raudan kanssa (Cvengroš & Cvengrošova 2003). Biodiesel palaa hitaammin kuin perinteinen diesel, jolloin suuttimen hiukkaspäästöt ja hiilijäännökset ovat alhaisia (Barnwall & Sharma 2005).

Vaikka biodieselin lämpöarvo, 38,5 MJ/kg, on hieman alhaisempi kuin fossiilisen dieselin lämpöarvo, 42,5 MJ/kg, (Alakangas 2000), niin biodieselin suuremman tiheyden ansiosta (0,885 kg/dm$^3$ vs. 0,845 kg/dm$^3$) sen litramääräinen kulutus on vain viitisen prosenttia suurempi saman energiamäärän saamiseksi.

Kehittyvät ja paljon elektroniikkaa sisältävät dieselmoottorit asettavat koko ajan kiristyviä laatuvaatimuksia dieselpolttoaineille (Mäkinen *et al.* 2005). Sen sijaan lämmityskattiloissa polttoainevaatimukset eivät ole yhtä suuret. Lämmityskattilassa on kipinäsytytys, jolloin korkealle setaaniluvulle ei ole tarvetta. Lisäksi säiliöt sijaitsevat yleensä lämpimissä tiloissa, jolloin polttoaineen samepiste voi olla huomattavasti korkeampi kuin dieselmoottoreissa käytettäessä. Biodieselin talvikauden toimintavarmuuden lisäämiseksi tarvitaan vielä tutkimusta biodieselin sekä molekyylipainoltaan sitä kevyempien biopohjaisten nesteiden muodostamista seoksista ja niiden ominaisuuksista.

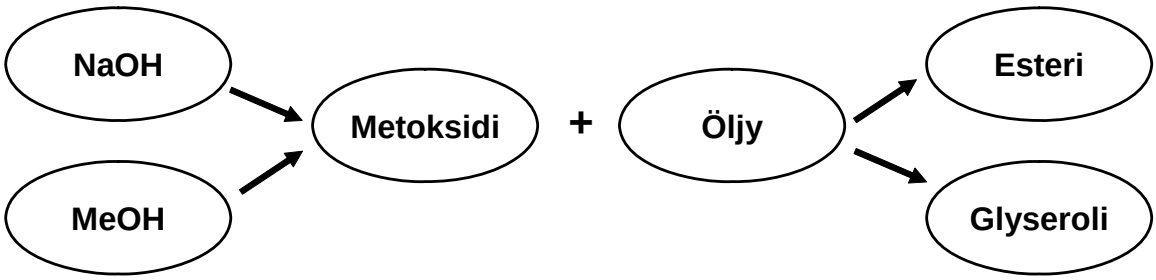
### 4.6 Polttoaineen sisältämä vesi

Veden läsnäolo polttoaineessa voi aiheuttaa palamislaitteiston ja varastosäiliöiden ruostumista (Graboski & McCormick 1998). Lisäksi vesi mahdollistaa mikrobiologisen elämän, jolloin esimerkiksi levää voi syntyä veden ja polttoaineen rajapintaan. Fossiilisessa

dieselissä vesi ei tuota ongelmia, koska sen liukenevuus dieseliin on vain 60 mg/kg ja raskaampana vesi kerrostuu helposti säiliön pohjalle (Graboski & McCormick 1998). RME voi sitoa vettä 1 g/kg, mutta jos biodieselin metanolipitoisuus on niinkin vähäinen kuin 0,2 %, niin vettä voi olla sitoutuneena jo 1,5 g/kg (Mittelbach 1993). Euroopan biodieseltandardissa vesipitoisuuden yläraja on 500 mg/kg. Valmis biodiesel voidaan kuivata silikageelillä tai vedettömällä natriumsulfaatilla (Lang *et al.* 2001, Barnwall & Sharma 2005). Biodieseliin tiivistyneen veden varalle traktorivalmistaja Valtra suosittelee erillistä vedenerotinta tai esisuodatinta polttoainesäiliön ja moottorin väliin (Valtra 2006).

## 5 Biodieselin valmistus

Esteröintiä nopeuttavana katalyyttinä käytetään tässä tapauksessa kiinteää natriumhydroksidia, joka liuotetaan alkoholiin. Alkoholi-katalyyttiseos muodostaa metoksidin, joka reagoi kasviöljyn kanssa (kuva 4). Kasviöljy ja alkoholi eivät liukene toisiinsa, vaan ne esiintyvät seoksessa eri faaseissa. Toisiinsa liukenemattomien komponenttien keskinäistä kosketuspinta-alaa lisätään sekoituksella. Lämmittämällä öljyä tai esteröintiseosta lähelle metanolin kiehumispistettä (65 ºC) voidaan nopeuttaa esteröintiä. Esteröinnin loppuun saattamiseksi sekoitusta jatketaan noin tunnin ajan. Reaktion edetessä muodostuu esteriä ja glyserolia, jotka erottuvat omiksi faaseikseen sekoittamisen lopettamisen jälkeen. Reagoimatta jäänyt alkoholi laskeutuu pääosin glyserolin mukana pohjalle, mutta osa metanolista on myös esterifaasissa.




**Kuva 4. Esteröitymisreaktion kaaviokuva.**

## 5.1 Biodieselin pesu

Glyserolin erottuminen esteröintiseoksesta on hidasta ja glyseroli saa laskeutua usean tunnin ajan tai jopa yön yli (Tickell & Tickell 1999, Demirbaş 2003). Esteröinnin jälkeen pohjalle laskeutunut glyserolikerros poistetaan sellaisenaan ja esterikerroksesta jäännösglyseroli ja -metanoli pestään vedellä.

Esterikerrokseen suihkutetaan vettä ja seosta sekoitetaan hyvin, minkä jälkeen vesi-glyserolikerroksen annetaan laskeutua. Vesi-glyseroliseoksen laskeutuminen on vielä hitaampaa kuin glyserolikerroksen, siihen kuluu aikaa useita vuorokausia. Yleensä yksi pesukerta on riittävä, mutta myös kolmivaiheista pesua on käytetty. Ensimmäinen vesipesu tehdään erottamattomalle reaktioseokselle. Glyserolin annetaan laskeutua, minkä jälkeen se poistetaan. Toiseen pesuun annostellaan esterilitraa kohden 3,5 l vettä sekä 3,5 g parkkihappoa laskeutumisen nopeuttamiseksi. Viimeinen pesu suoritetaan vielä puhtaalla vedellä. (Demirbaş 2003)

Suomalaisen Limetti Oy:n myymillä maatilakokoluokan esteröintilaitteistolla valmistettu 120 litran biodieselerä pestään kertaalleen 30 litralla vettä (Solio 2005). Laskeutumisaika riippuu öljyn lämmitystavasta; laskeutumisaika on pidempi, jos öljy on lämmitetty reaktiolämpötilaan ennen esteröintiä kuin, jos reaktioseos lämmitetään vasta esteröitymisen aikana (Solio 2005). Esterifaasiin jäänyt metanoli poistetaan tislaamalla tai haihduttamalla.

## 5.2 Laitteistot ja tarvikkeet

Esteröintiin tarvitaan reaktioastia, jossa reaktioseosta voidaan lämmittää ja sekoittaa. Reaktioastia voi samalla toimia myös laskeutusastiana, mutta astiat voivat olla erillisiäkin, jolloin reaktioastia vapautuu uuden biodieselerän valmistukseen. Laskeutusastian tulee olla pohjasta kartiomainen, hanalla varustettu sekä hieman läpinäkyvä, jotta glyserolin ja biodieselin rajapinta on havaittavissa.

Panostyyppinen tuotantoteknologia soveltuu hyvin pienille valmistusyksiköille ja laitteistokoko voidaan sovittaa helposti maatilakohtaiseen käyttöön. Tarvittavat laitteet ovat yksinkertaisia ja teknologia on tyypiltään vähän jätettä tuottava, joten biodieselin valmistus ei tuota ympäristövaikutuksellisia tuotteita eikä jätevesiä. (Cvengroš & Považanec 1996)

Elimäkeläinen Limetti Oy tuo Yhdysvalloista pienen mittakaavan esteröintilaitteistoja Suomeen sekä osin parantaa niitä edelleen Suomen oloihin sopiviksi (Limetti 2005). Panostyyppisen esteröintilaitteiston kapasiteetti on noin 150 l öljyä ja sen hinta ilman arvonlisäveroa on 5500 €. Kapasiteetiltaan suuremman laitteiston eräkokoa voidaan säätää 200–400 litran välillä. Laitteiston hinta on tällöin ilman arvonlisäveroa n. 11200 €. Esteröintilaitteisto on mahdollista rakentaa myös itse.

## 5.3 Kemikaalitoimittajat

Metanolin toimittajia Suomessa ovat mm. Algol Chemicals Oy, Hexion Specialty Chemicals Oy ja Dynea Finland Oy. Metanolin kilohinta vaihtelee toimittajan ja tilausmäärän mukaan. Hinnan vaihtelu on suurinta ostettaessa metanolia pienissä, noin 200 kg:n erissä. Tällöin kilohinta valmiiksi täytetyissä tynnyreissä on välillä 0,725–1,60 €/kg (+alv). Asiakkaan omaan astiaan toimitettuna metanolin hinta on edullisempi, hinta on 0,58 €/kg. Tuhannen litran erissä metanolin kilohinta jää alle 0,4 €/kg. Kiinteä natriumhydroksidi maksaa kalleimmillaan 1 €/kg.

## 5.4 Käytännön kokemukset

Elimäkeläisellä Limetti Oy:n toimitusjohtajalla Juha Soliolla on kokemusta valmistamansa biodieselin käytöstä jo useamman vuoden ajan (Solio 2005). Ajokilometrejä on kertynyt 26 000 km Volkswagen Touareg V10 TDI:llä sekä puhtaalla biodieselillä että erilaisilla seoksilla. Samoin lapinmäkeläinen Mikko Hongisto on käyttänyt paistorasvoista valmistettua biodieseliä erilaisina seoksina vuosimallin 1997 Peugeot TDi:ssa yli 20 000

ajokilometrin verran (Hongisto 2005). Tämä kokeilu tapahtui huhtikuun alusta lokakuun loppuun RME:llä ilman ongelmia ja myönteisten kokemusten myötä biodieselin käyttöä jatketaan. Lisäksi tila-aggregaattia on käytetty 100 % RME:llä, jolloin käyminen on ollut pehmeämpää ja se on savuttanut vähemmän kuin polttoöljyä käytettäessä. Hongiston sanoin ”biodieselin (puhtaamman palamisen) käytön näkee, kuulee ja haistaa” (Hongisto 2005).

Keuruulainen Seppo Lampinen on aloittanut oman biodieseltuotannon kesällä 2005 elintarviketeollisuuden jäterasvoista. Biodieseliä on valmistunut muutama tuhat litraa ja sitä on käytetty sekä lämmityksessä että dieselmoottoreiden polttoaineena. Kierrätysrasvojen laadunvaihtelu on aiheuttanut ongelmia, eikä esteröinti ole aina onnistunut. (Lampinen 2005)

Karjaalainen Vegoleum Oy on aloittanut vuonna 2002 biodieselin tuotannon käytetyistä paistinrasvoista sekä elintarviketeollisuuden jäterasvoista. Vegoleum Oy:n tuottaa biodieseliä vuosittain 200 tonnia. Lisäksi Laitilassa valmistetaan biodieseliä kalan perkausjätteistä puristetusta öljystä. (Maaseudun tulevaisuus 2005a, Turun Sanomat 2005)

## 5.5 Biodieselin valmistuskustannukset ja verotus

### 5.5.1 Verotus

Jos dieselmoottorissa käytetään dieselöljyä kevyemmin verotettua polttoainetta, peritään ajoneuvosta polttoainemaksu (Laki polttoainemaksusta 1280/2003). Polttoainemaksu on ajoneuvoluokasta riippuen 100-1500 €/vrk, henkilöautosta se on 330 €/vrk ja kuorma-autosta 1500 €/vrk. Tästä polttoainemaksusta ovat kuitenkin vapautettuja mm. maa- ja metsätaloudessa käytettävät traktorit ja työkoneet sekä metaanikaasua käyttävät vähäpäästöiset henkilö- ja pakettiautot, jotka vastaavat päästöiltään vähintään EURO-4–tasoa. Biodieseliä käytettäessä on maksettava nestemäisten polttoaineiden valmistevero, joka koostuu perusverosta, lisäverosta ja huoltovarmuusmaksusta (taulukko 4). Biodieselin valmistevero määräytyy samoin kuin dieselöljyn, silloin kun sitä käytetään dieselmoottorin

polttoaineena. *Rikittömällä dieselöljyllä tarkoitetaan vain tullitariffin nimikkeeseen 2710 kuuluvaa mineraaliöljyä, jonka rikkipitoisuus on alle 10 mg/kg. Koska biodiesel ei kuulu kyseiseen nimikkeeseen, biodieselistä kannetaan veroa rikkipitoisen dieselöljyn tavoin, vaikka biodiesel ei sisällä rikkiä lainkaan.* (Laki nestemäisten polttoaineiden valmisteverosta 1472/1994)

***Taulukko 4. Nestemäisten polttoaineiden valmisteverotus*** *(Laki nestemäisten polttoaineiden valmisteverosta 1472/1994)*

| *Polttoaine* | *Perusvero* | *Lisävero* | *Huoltovarmuusmaksu* | *Yhteensä, snt/l* |
|---|---|---|---|---|
| Dieselöljy, rikitön | 26,83 | 4,76 | 0,35 | 31,94 |
| Dieselöljy, muu laatu | 29,48 | 4,76 | 0,35 | 34,59 |
| Kevyt polttoöljy | 1,93 | 4,78 | 0,35 | 7,06 |

*Jos biodieseliä käytetään dieselöljyn tavoin autoissa, valmistevero on yhteensä 34,59 snt/l. Jos biodieseliä käytetään kevyen polttoöljyn tapaan traktoreissa, vero on yhteensä 7,06 snt/l, mutta lämmitykseen käytettäessä biodiesel on verotonta.* Biodieseliä ei tarvitse tehdä tunnistettavaksi väriaineella (Halkilahti 2005).

### 5.5.2 Valmistuskustannukset

Rypsisiemenen perushinta hinnoitellaan ranskalaisen pörssin Matifin mukaan myös Suomessa. Alkuvuodesta 2006 siementonnin hinta pörssissä oli 215 €, kun vuotta aiemmin vastaavana ajankohtana hinta oli 190 €. Parhaimmillaan hinta on ollut 235 €/tonni (Maaseudun tulevaisuus 2005-2006). Puristamoiden maksamaan hintaan vaikuttavat lisäksi rypsisadon laatu, kosteusprosentti ja öljypitoisuus.

Biodieselin valmistuskustannus ilman rypsiöljystä aiheutuvia tuotantokustannuksia on noin 27 snt/l. Jos ensiluokkaisen rypsiöljyn hinnaksi lasketaan 60 snt/l nykyisellä maataloustukitasolla, niin biodieselin raaka-aine- ja tuotantokustannukset ovat 87 snt/l. Valmisteverot mukaan huomioituna litrahinnaksi muodostuu käyttökohteesta riippuen 0,94 € tai 1,2 €. Tällä hintatasolla biodieselin valmistus omaan käyttöön on taloudellisesti

kannattavaa, mutta jälleenmyynti on kannattavaa vasta valmisteverovapauden jälkeen. Arvonlisävero (22 %) lisätään valmisteverolliseen hintaan.

Biodieselin valmistukseen kuluu energiaa 50 kWh/tonni, kun huomioidaan öljy-metanoliseoksen lämmitys 70 °C:seen ja sekoitus tunnin ajan (Barnwall & Sharma 2005). Tuhannen litran rypsiöljy-metanoliseoksen lämmittäminen huoneenlämpötilasta 65 °C:seen tarvitsee lämpömäärän, joka vapautuu kun poltetaan noin kymmenen kiloa puuta. Biodieselin valmistamiseen rypsinsiemenestä kuluu energiaa n. 5 % biodieselin energiasisällöstä, kun mukaan huomioidaan siemenen puristaminen sekä öljyn esteröiminen. Valtaosa energiasta kuluu rypsin puristamiseen. *Rypsiöljyn puristamisen ja esteröinnin aiheuttamat energiakustannukset ovat noin 7 senttiä biodiesellitraa kohden.*

# 6 Rypsin tuotanto

## 6.1 Kasviöljyjen tuotanto

Vuonna 2003 maailman kasviöljyn tuotanto oli 105 miljoonaa tonnia, josta palmu- ja soijaöljyjen osuus oli yli puolet ja rypsi- ja rapsiöljyn osuus noin 12 %. Maailman vuotuinen kasviöljyn tuotanto vastaa noin kymmenen vuorokauden globaalia öljynkulutusta. Euroopan unionin alueella kasviöljyjen tuotanto vuonna 2003 oli 8,6 miljoonaa tonnia, josta rypsin ja rapsin osuus on yli 40 %. Suomessa kasviöljyä tuotettiin 30 000 tonnia. Suomeen tuodaan huomattava määrä öljykasveja ulkomailta, sillä niiden kokonaispuristusmäärä on Suomessa vuosittain lähes 300 000 tonnia. Lisäksi valmista rouhetta tuotiin 110 000 tonnia vuonna 2002 ja vuonna 2004 jo 196 000 tonnia. (Fediol 2005, Öljykasvinviljelijän opas 2005)

Puristettaessa rypsin siemenistä öljyä saadaan rouhetta, jota voidaan pitää jopa päätuotteena sekä määrältään että tuottavuudeltaan. *Rypsirouhe on tärkeä valkuaisainelähde tuotantoeläimille. Valkuaisainerehun suhteen Suomi ei ole omavarainen, vaan valtaosa tuodaan ulkomailta soijan muodossa.* Toisaalta Suomesta viedään rypsiöljyä ulkomaille

vuosittain n. 30 000 tonnia (Fediol 2005), myös Keski-Eurooppaan biodieselin raaka-aineeksi (Herranen 2004).

## 6.2 Rypsin viljely

Rypsiä suositellaan viljeltäväksi samalla peltolohkolla vain neljän vuoden välein kasvavan tautiriskin vuoksi (Öljykasvinviljelijän opas 2005). Erityisesti ristikukkaisten tautina esiintyvä möhöjuuri vaikeuttaa rypsin kasvamista ja huonontaa siten öljysatoa. Uusia, möhöjuuren kestäviä lajikkeita on onnistuttu jalostamaan, jolloin tämä ongelma on osittain ratkaistu (Ahvenniemi 2001). Rypsin viljely sopii erinomaisesti vuoroviljelyyn, sillä se monipuolistaa viljelykiertoa ja rypsin viljelyn jälkeen viljalajikkeiden sadot ovat olleet merkittävästi suurempia verrattuna yksipuoliseen viljan viljelyyn (Öljykasvinviljelijän opas 2005).

Vuonna 2002 Keski-Suomessa saatiin rypsin siementä 1350 kg/ha korjatulta peltopinta-alalta (Matilda 2004). Rypsisiemenen öljypitoisuus on 39–44 % ja suurten öljynpuristamoiden kuumapuristus- ja heksaaniuuttomenetelmillä siemenistä saadaan öljyä talteen jopa 90 % (Öljykasvinviljelijän opas 2005). Kylmäpuristusmenetelmällä öljyn saanto jää hieman yli 70 % (Hintikka 2005). Rypsiöljyn saanto hehtaaria kohden vaihtelee puristusmenetelmästä riippuen 380–500 kg ja yhdestä rypsiöljylitrasta saadaan yksi biodiesellitra. Yhden peltohehtaarin tuottamasta rypsimäärästä saadaan biodieseliä 475–625 litraa. Vuonna 2004 Suomessa oli kesantopeltoa 196 000 hehtaaria, kun rypsin ja rapsin viljelyala oli 82 000 hehtaaria. Rypsiä viljeltiin noin 6500 suomalaisella maatilalla, Hankasalmella rypsin viljelijöitä oli 112 ja rypsin viljelyala 1390 ha. Kesantopeltoa Hankasalmen kunnan alueella oli 800 hehtaaria (Matilda 2004). Tältä määräalalta voitaisiin saada 400 t biodieseliä vuosittain, mikä riittäisi kattamaan noin 60 maatilan kevyen polttoöljyn tarpeen.

Yhden maatilan kevyen polttoöljyn keskimääräinen kulutus vuodessa on 6500 litraa (Huttunen 2004). Tätä kulutusta vastaavan biodieselmäärän tuottamiseen tarvitaan noin 12

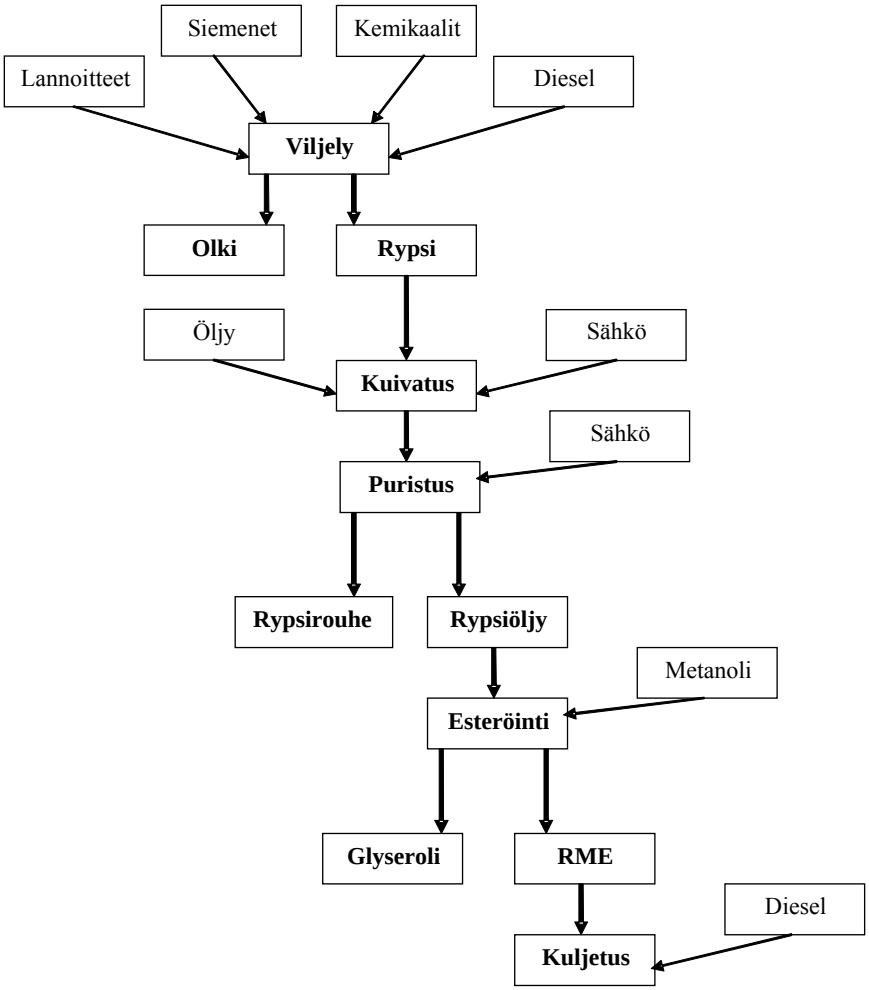
hehtaaria rypsipeltoa ja yhden dieselkäyttöisen henkilöauton vuotuisen polttoaineen kulutuksen kattamiseen tarvittava peltoala on 2-3 hehtaaria.

Kun rypsiöljyä käytetään biodieselin tuotantoon elintarvikekäytön sijaan, öljyllä ei ole yhtä tarkkoja laatuvaatimuksia. Esimerkiksi elintarvikekäyttöön tarkoitetun öljyn lehtivihreän pitoisuutta on rajoitettu (Öljykasvinviljelijän opas 2005). Sen sijaan lehtivihreän läsnäolo ei haittaa öljyssä, josta valmistetaan biodieseliä, jos biodiesel muuten täyttää standardissa asetetut laatuvaatimukset. Biodieselin valmistukseen voidaan käyttää satoisampia öljykasvilajikkeita, joista saatava öljy laatu ei täytä elintarvikelaatuvaatimuksia. Myöskään rikkakasvien osuus ei haittaa biodieselin valmistusta, mutta jos rouhe käytetään eläinten rehuna, niin makuhaittoja voi esiintyä.

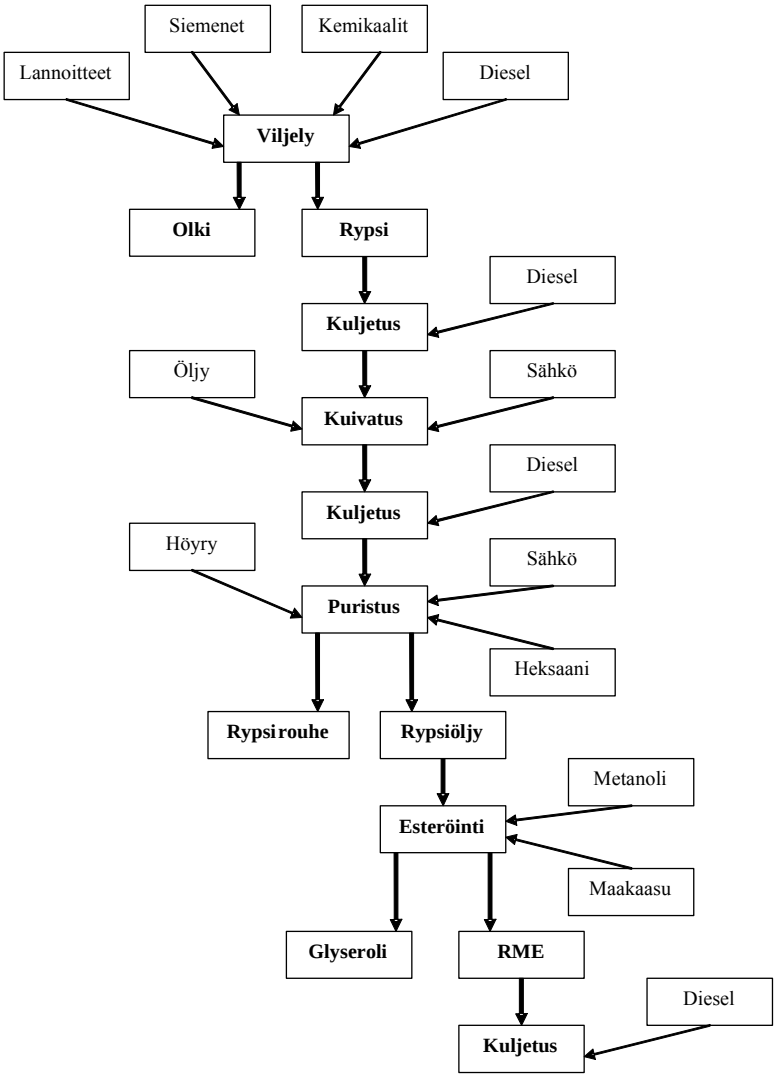
# 7 Energia-analyysi

Rypsiöljyn metyyliesterin energiabalanssi on varsin suotuisa. Energian tuotospanossuhde kuvaa tuotetun energian määrää jaettuna sen tuottamiseen kuluneella energialla. Rypsiöljyn metyyliesterille tuotospanossuhde vaihtelee välillä 2,5–3,5:1, kun vastaava suhde sokerijuurikkaasta valmistetulle etanolille on 1,63:1 (Cvengroš & Považanec 1996). Mutta toisaalta Keski-Euroopan olosuhteissa energian nettotuotanto hehtaaria kohden on yli kaksinkertainen etanolille (160 GJ) kuin rypsiöljyn esterille (76 GJ) sokerijuurikkaan suuremman sadon ansiosta (Cvengroš & Považanec 1996). Rypsiöljyesterin tuotospanossuhde voi olla jopa 5:1, jos rypsin varsien sisältämä energiamäärä huomioidaan (Cvengroš & Považanec 1996). Suomessa rypsin olkisato on n. 1945 kg/ha, ja sen energiasisältö 25 % kosteudessa on 7 MWh/ha (Alakangas 2000). Mutta useimmiten tämä energiamäärä jää hyödyntämättä, sillä rypsin oljet jäävät sadonkorjuun yhteydessä peltoon. Kotimaisen arvion mukaan RME:n tuotospanossuhde on vain 1,7 (Biodiesel-projektin tutkimusraportti 1992). Tämä luku ei sisällä korsienergiaa, rypsin oljet mukaan huomioiden suhde on 3,2. Suomalaisten raportoimaa alhaista energiasuhdetta selittää hieman Suomen maantieteellinen sijainti ja pienemmät satotasot verrattuna Keski-Eurooppaan.

Exergia on hyödynnettävissä oleva energiamäärä. Energia- ja exergia-analyysissä RME:n valmistusketju jaetaan kolmeen osaan (Hovelius & Hansson 1999): 1) rypsin viljely ja kuivaus, 2) öljyn puristus ja esteröinti sekä 3) kuljetus eri vaiheissa. Kuvassa 5b on esitetty teollisen prosessin ja kuvassa 5a pienen mittakaavan, paikallisesti tuotetun rypsiöljyesterin valmistusketju. Jälkimmäisessä kaaviossa biodiesel valmistetaan lähellä loppukäyttöpaikkaa, jolloin ylimääräiset kuljetusvaiheet jäävät pois.




**Kuva 5a. Paikallisesti valmistetun biodieselin tuotantoketju.**




**Kuva 5b. Keskitetysti valmistetun biodieselin tuotantoketju (Hovelius & Hansson 1999).**

Vaikka siementen kuivaus kuluttaa paljon energiaa, se on välttämätöntä siementen säilyvyyden kannalta (Öljykasvinviljelijän opas 2005). Kuivattuna rypsin siemenet säilyvät erinomaisesti, jolloin siementen säilyvyys ei rajoita öljynpuristusajankohtaa.

Ruotsin olosuhteissa ja kuumapuristuksella puristetusta rypsiöljystä valmistetun RME:n eniten energiaa kuluttava vaihe on rypsin viljely ja kuivaus, lähes 45 % prosenttiosuudella(Hovelius & Hansson 1999). Öljyn puristus kuluttaa lähes viiidenneksen,

esteröinti neljänneksen ja eri kuljetusvaiheet viimeisen kymmesosan energiankulutuksesta. Kylmäpuristusmenetelmässä viljelyn ja kuivauksen osuus korostuu, koska puristus vie vähemmän energiaa suhteessa kokonaiskulutukseen. Kylmäpuristusmenetelmällä siemenestä saadaan vähemmän öljyä kuin kuumapuristusmenetelmällä. Jos rypsiöljy käytetään ainoastaan biodieselin valmistukseen, voidaan öljynpuristuslämpötilaa nostaa, jolloin öljyn saanto paranee. Kylmäpuristuksessa rypsirouheeseen jäävä öljy ei kuitenkaan jää hyödyntämättä, sillä eläinten rehuksi menevän kylmäpuristetun rouheen ravinto- ja markkina-arvo on suurempi kuin kuumapuristetun rouheen arvo. Puristuslämpötila voidaan siis valita markkinatilanteen mukaan.

# 8 Ympäristönäkökulma

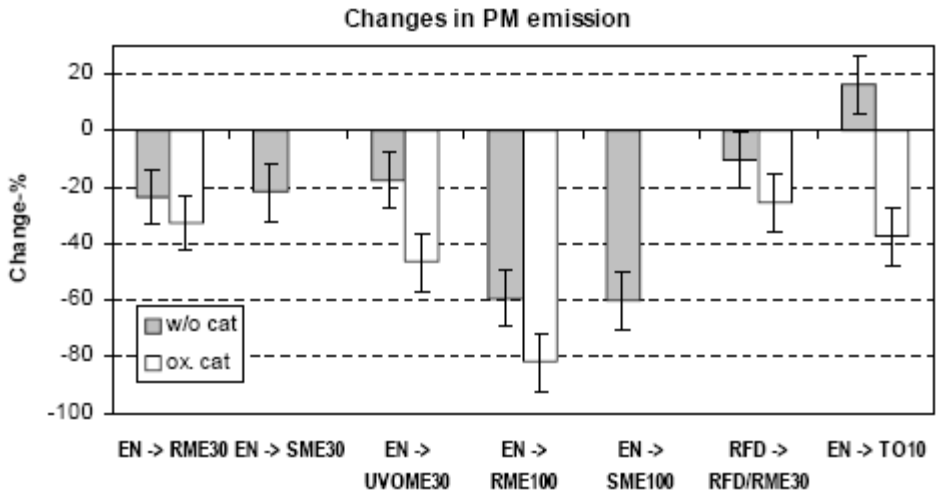
## 8.1 Biodieselin aiheuttamat päästöt

Biodieselin merkittävä etu on sen luonnonmukaisuus; rypsiöljyn metyyliesterin biohajoavuus 21 päivässä luonnossa on 98–99 %, kun se tavalliselle dieselille on 60–72 % (Cvengroš & Považanec 1996, Makareviciene & Janulis 2003). Lisäksi biodieselin palamisessa muodostuneet päästöt ovat huomattavasti alhaisemmat kuin fossiilisten polttoaineiden päästöt (Cvengroš & Považanec 1996). Biodieselin käyttö vähentää hiukkas-, savukaasu- ja hiilimonoksidipäästöjä (Graboski & McCormick 1998, Cardone *et al.* 2003, Barnwall & Sharma 2005). Suomessa tutkittiin vuosituhannen vaihteessa biopolttoaineiden ja fossiilisten polttoaineiden pakokaasupäästöjä (Aakko *et al.* 2000). Moottoreina käytettiin traktoreihin tarkoitettua Valmetin moottoria 634 DSRE, linja-autoissa käytettävää Volvon moottoria DH10A sekä henkilöautoissa käytettävää Audin 1.9 TDI-moottoria. Tutkimuksessa käytetyt polttoaineet on esitetty taulukossa 5. Testit tehtiin sekä hapetuskatalysaattorin kanssa että ilman katalysaattoria.

***Taulukko 5. Kuvissa 6-10 esiintyvät polttoaineiden lyhenteet selityksineen*** *(Aakko et al. 2000).*

| *Lyhenne* | *Selite* |
|---|---|
| EN | Eurooppalaisen standardin EN590 mukainen diesel, rikkipitoisuus alle 500 ppm |
| RME100 | 100 % rypsiöljymetyyliesteri |
| RME30 | 70 % EN590 + 30 % RME |
| SME100 | 100 % soijaöljymetyyliesteri |
| SME30 | 70 % EN590 + 30 % SME |
| TO10 | 90 % kanadalainen dieselöljy + 10 % hydrattua mäntyöljyä |
| UVOME | Käytetystä kasviöljystä valmistettu RME |
| UVOME30 | 70 % EN590 + 30 % UVOME |
| RFD | Ruotsalainen reformuloitu diesel, rikkipitoisuus alle 10 ppm |
| RFD/RME30 | 70 % RFD + 30 %RME |

*Volvon linja-auton moottorissa hiukkaspäästöt vähenevät 60–80 %, kun polttoaine vaihdetaan fossiilisesta dieselistä 100 % biodieseliin* (kuva 6). Vastaavasti 30 %:n biodieselseoksen käyttö vähentää hiukkaspäästöjä katalysaattorilla varustetussa moottorissa 30 % ja ilman katalysaattoria 20 %. Audin dieselmoottorissa vastaava hiukkaspäästövähenemä on 10–20 %.

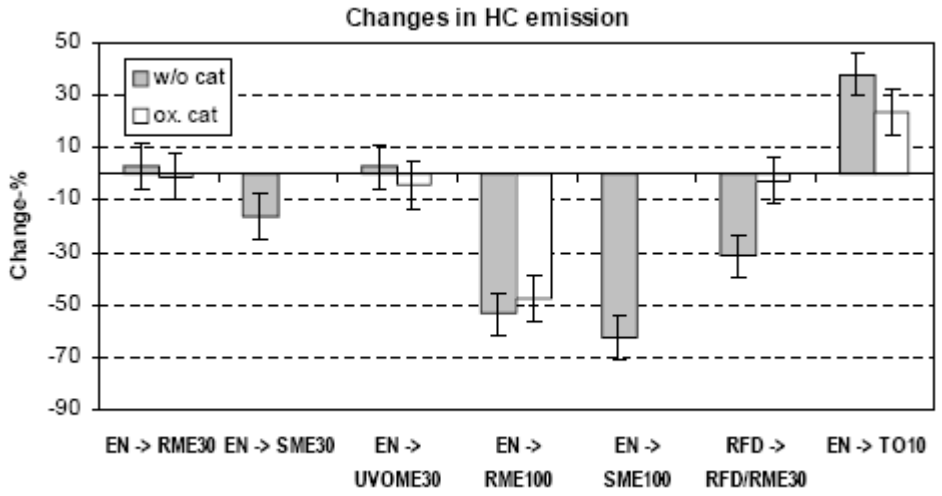



**Kuva 6. Hiukkaspäästöjen muutos eri polttoaineilla Volvon moottorissa (Aakko *et al.* 2000).**

Biodieselin puhtaampi palaminen näkyy hiilimonoksidipäästöjen vähenemänä erityisesti silloin, kun katalysaattoria ei käytetä. Jo 30 %:n seoksena biodiesel vähentää

hiilimonoksidipäästöjä lähes 10 %, ja käytettäessä 100 % RME:tä vähenemä on 15 % verrattuna fossiilidieseliin.

Hiilivetypäästöjen vähenemä ei ole merkittävä käytettäessä 30 % seosta, mutta *100 % biodieselin käyttö vähentää palamattomien hiilivetyjen päästöjä noin puoleen verrattuna fossiiliseen dieseliin riippumatta katalysaattorin käytöstä* (kuva 7).

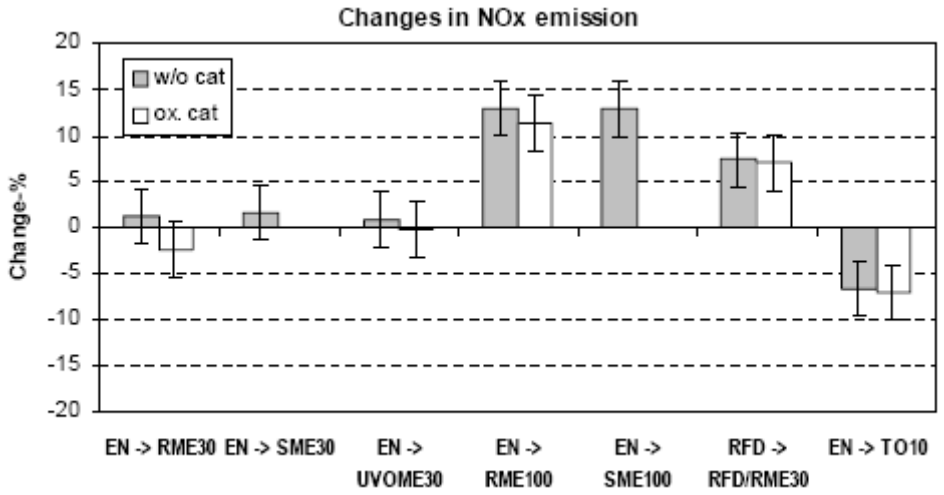



**Kuva 7. Hiilivetypäästöjen muutokset eri polttoaineilla Volvon moottorilla (Aakko *et al.* 2000)**

Biodiesel ei sisällä rikkiä eikä aromaattisia hiilivetyjä (Graboski & McCormick 1998, Diasakou *et al.* 1998, Srivastava & Prasad 2000). Vuonna 1992 valmistuneen suomalaisen biodiesel-projektin tutkimusraportissa RME:n rikkipäästöiksi ilmoitetaan alle 5 ppm ja fossiilisen kesädieselin rikkipäästöiksi 850 ppm (Biodiesel-projektin tutkimusraportti 1992). Myös polysykliset aromaattiset hiilivetypäästöt ovat huomattavasti pienemmät kuin fossiilisella dieselillä, jopa 70 % pienemmät (Biodiesel-projektin tutkimusraportti 1992, Barnwall & Sharma 2005).

Sekä biodieseliä että fossiilista dieseliä poltettaessa ilmaan vapautuu hiilimonoksidia ja typen oksideja (Biodiesel-projektin tutkimusraportti 1992). Typen oksidien määrän on

todettu olevan suurempi poltettaessa biodieseliä. Kuvassa 8 on esitetty typen oksidien muutos vaihdettaessa EN590-normin täyttävä diesel biopolttoaineeseen. Käytettäessä 100 % kasviöljyesteriä typenoksidipäästöt kasvoivat 10–15 % (Aakko *et al.* 2000).




**Kuva 8. $NO_x$-päästöjen muutos eri polttoaineilla Volvon DH10A linja-auton moottorilla (Aakko *et al.* 2000)**

Nykyisten dieselpolttoaineiden laatu sekä dieselmoottoreiden poltto-ominaisuudet ovat kuitenkin parantuneet, jolloin erot biodiesel- ja dieselpäästöjen välillä ovat hieman kaventuneet (Barnwall & Sharma 2005). Mutta tämä on vaatinut fossiilisen dieselin jalostusta ja tuotantoprosessien monipuolistamista. Biodieselin huomattavana etuna on sen vähäpäästöisyys luonnostaan ilman vaativia jalostusprosesseja. Jos moottorissa poltetaan pitkään ainoastaan biodieseliä, moottorin parametreja on säädettävä optimaalisen polttotehon saavuttamiseksi.

## 8.2 Hiilidioksidipäästöt

Polttoaineen palamisessa vapautuvia hiilidioksidipäästöjä voidaan tarkastella kahdella eri tavalla. Suppeammassa tarkastelussa huomioidaan ainoastaan vapautunut

hiilidioksidimäärä poltettua polttoaineyksikköä kohti. Polttoaineyksikkönä voi olla massa, vapautunut energiamäärä tai näiden suhde. Laajemmassa tarkastelussa huomioidaan polttoaineen palamisen lisäksi polttoaineen valmistus-, jalostus- ja kuljetusketju. Jos tarkastelua halutaan laajentaa tästä edelleen, niin silloin huomioidaan myös sivutuotteet ja niiden loppukäyttö sekä polttoaineen tuotannossa tarvittavien laitteiden valmistus. Tehtäessä polttoaineen hiilidioksiditaselaskelmaa tuote ja tarkasteluketju on yksilöitävä tarkoin ja lisäksi on otettava huomioon se, että myös fossiilisten polttoaineiden päästöissä ja tuotantotavoissa on eroavaisuuksia. Päästöjä laskettaessa ja raportoitaessa alue voidaan rajata tapauskohtaisesti sen mukaan, ollaanko kiinnostuneita tietyn maan aiheuttamista $CO_2$-päästöistä vai tarkastellaanko koko tuotteen elinkaarta. Päästölaskelmien tuloksiin vaikuttaa myös vuosittainen satovaihtelu. Kun poltetaan täydellisesti yksi kilo puhdasta hiiltä, hiilidioksidia vapautuu 3,66 kg (1,86 $m^3$). Poltettaessa yksi kilo dieseliä vapautuu 2,6 kg hiilidioksidia, kun vastaavasti biodieseliä poltettaessa vapautuu vain yksi kilo hiilidioksidia (Tickell & Tickell 1999).

Vaikka liikenne on päästökaupan ulkopuolella, liikenne on merkittävä hiilidioksidipäästöjen aiheuttaja. Suomessa liikenteen osuus energiantuotannon ja käytön aiheuttamista hiilidioksipäästöistä on noin viidennes (KTM 2001). Päästökauppaa aloitettaessa Euroopan komissio on ohjeistanut energiantuotannon aiheuttamien hiilidioksipäästöjen laskentatapaa. Polttoainekohtaista hiilidioksidipäästömäärää laskettaessa hiilidioksidin muodostuminen määritetään yhtälön (3) mukaan

$$P = A \cdot \alpha \cdot \beta \qquad (3)$$

*jossa* $P = CO_2$*-päästöt,* $A$*=polttoaineenkulutus [TJ],* $\alpha$*=päästökerroin [*$tCO_2/TJ$*] ja* $\beta$*=hapettumiskerroin.*

Biomassalle sovelletaan päästökerrointa nolla, kuten myös polttoaineille, joiden ainesosat ja välituotteet on valmistettu biomassasta, mukaan lukien biodiesel. Fossiilisen metanolin osuus on kuitenkin huomioitava hiilidioksiditaseessa. Hapettumiskerroin kuvaa kuinka täydellistä palaminen on eli kuinka suuri osa hiilestä palaa hiilidioksidiksi. Kiinteille

polttoaineille hapettumiskerroin on 0,99 ja muille kuin kiinteille polttoaineille käytetään arvoa 0,995. (EU 2003b)

Hiilidioksidin lisäksi kasvihuonekaasuja ovat myös mm. vesi, metaani ja typpioksiduuli (Manahan 2000). Näiden aiheuttama kasvihuonevaikutus on erilaista, joten lämmityspotentiaali ilmaistaan hiilidioksidiekvivalentteina. Määritettäessä kasvihuone-kaasutasetta eri polttoaineille kaikki vapautuvat kasvihuonekaasut on otettava huomioon.

Korvattaessa fossiilista polttoainetta biodieselillä arviot kasvihuonekaasupäästöjen vaikutuksista vaihtelevat huomattavasti eri tutkimuksissa. Tämä on hyvin tyypillistä tällaisille tasetutkimuksille. Optimistisimmat arviot kertovat päästöjen alenevan yli 70 % (Fredriksson *et al.* 2006), kun pessimistisemmät arviot puhuvat vain 5 % alenemisesta (KTM 2006). Päästövähenemäarvioiden suuriin eroihin vaikuttaa vertailutilanne, jossa biopolttoaineita ei tuoteta lainkaan. Biopolttoaineiden osalta tämä tuottamattomuus-vertailukohta voi olla tavanomainen viljely, jolloin kasvihuonekaasupäästöjä muodostuu viljeltäessä joka tapauksessa ja siten biopolttoaineiden valmistuksen ja käytön osuus kasvihuonekaasupäästöistä on alhainen. Jos sen sijaan vertailukohtana on kokonaan viljelemättä jättäminen (kesannointi), niin kaikenlainen maan muokkaus ja viljely lisäävät kasvihuonekaasupäästöjä. Tällöin myös kasvihuonekaasupäästövähenemä on alhaisempi verrattuna fossiilisen polttoaineen aiheuttamiin kasvihuonekaasupäästöihin. Yli 70 %:n päästövähenemiin on päästy luomuviljelyssä, jossa fossiilinen diesel korvataan maatilalla valmistetulla biodieselillä (Fredriksson *et al.* 2006).

Vuonna 2005 alkaneessa Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskuksen (MTT), Tekesin sekä VTT prosessien yhteishankkeessa selvitetään rypsiöljystä valmistetun biodieselin sekä joidenkin muiden liikenteen biopolttoaineiden kasvihuonekaasutaseita (Pahkala 2005). Tarkasteltavassa rypsiöljyntuotantomenetelmässä käytetään kuumennusta ja uuttamista, jolloin öljynpuristus on enemmän energiaa kuluttavaa – ja siten myös enemmän kasvihuonekaasuja tuottava – verrattuna kylmäpuristusmenetelmään. Rypsipohjaisen biodieselin kasvihuonekaasutasetta nostavat maanviljelylliset seikat, kuten maan muokkaus, kylväminen ja sadon korjuu sekä mahdollinen lannoite- ja torjunta-aineiden

käyttö. Valmiiseen liikenteen biopolttoainemassaan suhteutettaessa hiilidioksidipäästömäärät voivat olla suuretkin. Rypsiöljymetyyliesterin prosessoinnin on arvioitu tuottavan hiilidioksidia 0,5 kg yhtä esterikiloa kohden, kun vastaava luku ohrasta tuotetulle etanolille on 2,5 kg (Biodiesel-projektin tutkimusraportti 1992).

Jos vaihtoesteröintiin käytettävä alkoholi on fossiiliperäistä, sen sisältämä hiili lisää hiilidioksidipäästöjä. Sen sijaan rypsistä peräisin oleva hiili on sidottu ilmakehästä rypsin kasvun aikana. Alkoholista peräisin olevan hiilen osuus biodieselissä riippuu öljyn koostumuksesta. Hankasalmelaisen Taka-Piippaharjun Puristamo Oy:n rypsiöljystä valmistetun biodieselin metanolin hiilen osuus on noin 4 m-%. Alhaisen fossiiliperäisen hiiliosuuden vuoksi biodieselin voidaan sanoa olevan käytöstä aiheutuvien hiilidioksidipäästöjen osalta neutraali.

# 9 Biodieselin tuotanto

## 9.1 Yleistä

Euroopassa biodieselin käytön suunnannäyttäjänä on ollut Itävalta, jonne rakennettiin ensimmäinen pilottimittakaavan esteröintilaitos vuonna 1985 (Mittelbach 1996). Vähitellen biodieselin tuotanto lisääntyi; vuonna 1988 Itävallassa aloitti toimintansa useita maatilan yhteydessä olevia laitoksia, joiden kapasiteetti oli jopa 500 tonnia vuodessa. Ensimmäinen teollinen biodiesellaitos, jonka kapasiteetti oli 10 000 tonnia vuodessa, avattiin vuonna 1991 Aschachissa (Körbitz & Kossmann 2003).

Biodieseliä valmistetaan ja käytetään ympäri maailmaa, Euroopan lisäksi mm. Yhdysvalloissa ja Intiassa. Saksassa biodieseliä tuotettiin vuonna 2004 yli miljoona tonnia, Ranskassa ja Italiassa yli 300 000 tonnia ja Ruotsissakin lähes 1 500 tonnia (EBB 2005). Ranskassa myytävä diesel sisältää 5 % biodieseliä (Cardone *et al.* 2003). Biodieselin tuotanto kasvaa koko ajan huomattavaa vauhtia; vuonna 2004 biodieselin tuotanto Euroopan unionin alueella oli lähes 2 miljoonaa tonnia ja kasvua edellisvuoteen oli 35 %

(EBB 2005). Vuonna 2002 Yhdysvalloissa tuotettiin biodieseliä 40 000 tonnia pääosin soijaöljystä, Australiassa tuotantomäärä oli lähes 50 000 tonnia (Körbitz *et al.* 2003).

Biodieselin käyttöä on edistetty Euroopassa erilaisin verohelpotuksin. Verohelpotuksia on käytössä mm. Saksassa, Ranskassa, Italiassa, Itävallassa, Espanjassa, Ruotsissa ja Isossa-Britanniassa. Verohelpotusten määrä vaihtelee Ison-Britannian 13,8 snt/l Saksan 47 snt/l. Maakohtaisesti verohelpotus on kohdennettu joko biodiesellitraan tai koko polttoaineseokseen. Ranskassa ja Italiassa verovapautetuille biopolttoaineille on asetettu tuotantokiintiöt. (IFP 2004)

Maailmanlaajuinen biodieseltuotanto voimistuu entisestään, kun Lurgi AG rakentaa biodiesellaitokset Espanjaan, Yhdysvaltoihin ja Australiaan. Tuotantomäärät ovat huomattavia; Espanjan laitoksen tuotantokapasiteetti on 144 tonnia päivässä, Yhdysvaltojen ja Australian 360 tonnia päivässä. Laitosten kustannusarvio on yhteensä 70 milj. € ja ne aloittavat toimintansa vuonna 2006. (Lurgi AG 2005)

Myös Malesiaan on rakenteilla ainakin kolme uutta biodiesellaitosta, joiden vuosittainen tuotantokapasiteetti on yhteensä 180 000 tonnia. Raaka-aineena käytetään palmuöljyä, jota saadaan neljän miljoonan hehtaarin alueella viljeltävistä palmuista. (Malaysian Palm Oil Board 2006)

Suomessa Fortum Oyj (nykyisin Neste Oil Oyj) ilmoitti helmikuussa 2005 investoivansa biodiesellaitokseen Porvoon öljynjalostamolla (Fortum Oyj 2005). Laitoksen on määrä aloittaa tuotanto kesällä 2007 ja sen kapasiteetti on 170 000 tonnia biodieseliä vuodessa. Laitos on raaka-aineen suhteen varsin monipuolinen, se voi hyödyntää sekä eläin- että kasvirasvoja. Neste Oil Oyj:n biodieselprosessissa raaka-ainetta hydrataan happipitoisuuden vähentämiseksi sekä alifaattisuusasteen nostamiseksi (Ignatius 2005). Kauppanimeltään NExBTL-biodieseliä ei välttämättä myydä kotimaassa, vaan se vietäneen kokonaan Keski-Eurooppaan, jossa biodieselille myönnetään verohelpotuksia (Maaseudun tulevaisuus, 2005b). Kotimaan markkinoille NExBTL päätyy todennäköisemmin biodieselvelvoitteen kuin verohelpotusten myötä. Laitoksen tuottama biodiesel vastaa noin

seitsemää prosenttia Suomen dieselin kulutuksesta.

### 9.2 Autokanta ja polttonesteiden kulutus Suomessa

Suomessa on noin 2,7 miljoonaa autoa, josta henkilöautojen osuus on hieman yli 85 %. Henkilöautoista noin 12 % käyttää polttoaineenaan dieseliä. Dieselautojen osuus on lievässä kasvussa, sillä viime vuosina henkilöautojen ensirekisteröinneistä yli 15 % on ollut dieselmoottorein varustettuja. (Autoalan tiedotuskeskus 2005)

Suomessa myytiin vuonna 2004 moottoribensiiniä 2512 000 $m^3$, dieselöljyä 2363 000 $m^3$ ja kevyttä polttoöljyä 2581 000 $m^3$ (Öljy- ja Kaasualan Keskusliitto 2005). Jos dieselöljystä korvattaisiin moottorivalmistajien sallima viisi tilavuusprosenttia biopolttoaineilla, olisi biodieselin kysyntä noin 120 000 $m^3$. Kaikkien autonvalmistajien takuut eivät ole voimassa, jos moottorissa käytetään suurempia pitoisuuksia biodieseliä. Tämä johtuu osittain epäilyistä pienten valmistajien tuottaman polttoaineen laadun valvonnan riittävyydestä.

## 10 Biodieselin tuotantomahdollisuudet Suomessa

Peltojen kesannointi kuuluu Euroopan unionin yhteiseen maatalouspolitiikkaan ja sitä on harjoitettu viimeisen kymmenen vuoden aikana. Kesannoinnin tarkoituksena on vähentää maataloustuotteiden ylituotantoa ja siten ylläpitää hintataso riittävän korkealla. Suomessa kesannoidaan vuosittain kymmenen prosenttia peltopinta-alasta eli yhteensä noin 200 000 hehtaaria, josta Keski-Suomessa sijaitsee noin 10 000 peltohehtaaria (Matilda 2004). Suomeen tuodaan vuosittain lähes 200 000 t öljykasvien siemenrouhetta rehuksi (Fediol 2005). Jos tämä määrä tuotettaisiin Suomessa, tarvittaisiin öljykasvien viljelyyn Suomen koko kesantopeltoala. *Tämä tehostaisi vuoroviljelyä, kun viljelemätöntä maata ei olisi ja siten rypsin viljelyalaa voitaisiin merkittävästi lisätä vähentämättä muiden viljeltävien lajien peltoalaa.* Kyseiseltä peltopinta-alalta saataisiin biodieseliä 100 000 $m^3$ eli 2 % Suomessa vuosittain käytetystä dieselöljyn ja kevyen polttoöljyn määrästä.

Velvoitekesannolla voidaan viljellä non food-tuotantoon soveltuvia kasveja, joita ovat mm. öljykasvit. Yhtenä non food -tuotannon ehtona on, että lopputuotteen taloudellinen arvo on suurempi kuin ravinto- tai rehukäyttöön menevien sivutuotteiden arvo. Lisäksi non food-tuotannossa tarvitaan sopimus viljelijän ja ensijalostajan välillä. Viljelijä itse ei voi olla oman satonsa keräilijä tai ensijalostaja, mutta hän voi olla osakkaana yrityksessä, joka toimii keräilijänä tai jalostajana. Non food-sopimuksen koskiessa rypsinsiemeniä on mainittava sivutuotteiden ennakoitu määrä sekä muuksi kuin ihmisten ja eläinten ravinnoksi tarkoitettujen sivutuotteiden määrä. Rypsin osalta 100 kg siemeniä vastaa 56 kg sivutuotteita. Edustava rypsisiemensato C1-tukialueella on 1100 kg/ha, kun siementen kosteuspitoisuus on korkeintaan 14 %. Non food-kesannolla kasvanut sato ei ole oikeutettu satovahinkokorvauksiin. (Maa- ja metsätalousministeriö 2005)

Rypsiöljyn lisäksi merkittävä biodieselin raaka-ainepotentiaali Suomessa on raakamäntyöljy. Raakamäntyöljyä saadaan keskimäärin 30–35 kg sellutonnia kohti ja rasvahappojen saanto raakamäntyöljystä on noin 40 % (Niemelä 2000). Raakamäntyöljyn tuotanto Suomessa on vuosittain noin 200 000 tonnia (Solantausta *et al.* 1997), joka jalostetaan Suomessa lähes kokonaan mm. liima- ja maaliteollisuuden raaka-aineeksi. Päästökauppa on kuitenkin korottanut raakamäntyöljyn hintaa, kun sen käyttäminen teollisuuden energiantuotannossa on aiempaa kannattavampaa.

Vaikka rypsin ja biodieselin tuotantomäärät kasvaisivat huomattavasti, ei sillä olisi mitään vaikutusta tulevaan hintakehitykseen. Rypsin kasvanut kysyntä biodieselin raaka-aineena ei ainakaan laske rypsin tuottajahintaa ja toisaalta biodieselin hinta seurannee tarkasti raakaöljyn hintakehitystä. Rypsiöljyn esteröiminen polttoaineeksi nostaa jalostusastetta, jolloin saatava tuottokate on korkeampi. Biopolttoaineiden lisääntyneen kysynnän myötä on jo nyt havaittavissa rypsin siemenestä saatavan hinnan nousua.

Euroopassa biopolttoaineiden käyttöä on yleisesti edistetty verohelpotusten avulla. Nämä verohelpotukset ovat kuitenkin monessa maassa muuttumassa käyttövelvoitteiksi, mutta siirtyminen biopolttoaineiden käyttöön on luontevampaa, kun niistä on käyttökokemusta jo ennestään. Suomessa biopolttoaineet ohjataan markkinoille pääsääntöisesti

käyttövelvoitteilla.

## 11 Yhteenveto

Euroopan unioni on ottanut tavoitteekseen lisätä tuntuvasti uusiutuvan energian käyttöä. Biomassan polttamisen lisäksi kaikki uusiutuvan energian hyödyntämisvaihtoehdot, toisin kuin Suomessa, ovat vahvasti esillä. Erityisesti liikenteen biopolttoaineiden lisäämisessä on selkeä tavoite: vuonna 2010 niiden osuus tulee olla 5,75 %.

Liikenteen biopolttoaineiksi soveltuvat mm. biodiesel, biokaasu ja bioetanoli. Biodiesel on biopohjainen dieselmoottorin polttoaine, jota voidaan valmistaa lukuisista eri raaka-aineista. Useimmiten biodieselillä tarkoitetaan kasviöljyistä valmistettua rasvahappojen metyyli- tai etyyliesteriä. Eniten biodieselin raaka-aineena käytetään soija-, palmu- ja rapsiöljyä, Suomessa voidaan tuottaa tarkoitukseen rypsiöljyä. Rasvahappojen metyyliestereille on olemassa yleiseurooppalainen standardi, joka määrittelee laatuvaatimukset dieselmoottoreissa käytettävälle biodieselille.

Biodieselin valmistukseen rypsiöljystä tarvitaan öljyn lisäksi alkoholia sekä esteröintireaktiota nopeuttavaa katalyyttia. Vaihtoesteröitymisen onnistumiseksi metanolia tarvitaan viidesosa öljyn tilavuudesta, jolloin ainemääräsuhde on kaksinkertainen reaktiostoikiometriaan verrattuna eli metanolia on ylimäärin. Reaktion aikaansaamiseksi tarvitaan vielä reaktioseoksen lämmitys lähelle metanolin kiehumispistettä sekä sekoitus.

Kasviöljyjen sisältämät kaksoissidokset parantavat biodieselin kylmäkäyttöominaisuuksia, mutta talvella käytettävyyttä voidaan parantaa sekoittamalla biodieseliin talvilaadun dieseliä. Rypsiöljystä valmistettua biodieseliä on käytetty moottoripolttoaineena yli kymmenen asteen pakkasessa. Tätä alhaisemmissa lämpötiloissa biopohjaisten polttoaineiden juoksevuutta parantavien nesteiden osalta tarvitaan uutta tutkimustoimintaa. Biodieselin puhtaampi palaminen ja ympäristöystävällisyys korostuvat, kun sitä käytetään polttoaineena ikääntyneissä moottoreissa, joissa ei ole katalysaattoria.

Biodieselin valmistus soveltuu pienissä tuotantolaitoksissa paikallisesti toteutettavaksi ja Suomessa on jo joitakin kymmeniä maatilakohtaisia biodiesellaitteistoja. Rypsin viljely monipuolistaa kasvintuotantoa ja viljelykiertoa. Toisaalta rypsin vaatima viljelykierto lisää peltopinta-alan tarvetta. Laajamittaiseen tuotantoon siirryttäessä tarvitaan tilojen välistä yhteistyötä, osuuskuntatoimintaa ja erillistä biodieselyritystoimintaa.

Biodiesel täydentää ja monipuolistaa polttoainekenttää ja tuo siihen mielenkiintoisen lisän paikallisesti tuotettuna polttoaineena. Kiinnostus biodieseliä kohtaan on jo herännyt sekä mahdollisten tuottajien että käyttäjien keskuudessa. Toiminnan edistämiseksi tarvitaan vain yhteiskunnan taholta ohjaavaa voimaa, jotta biodieselin valmistus ja käyttö lisääntyvät. Maatilakohtaisiin laitteistoihin myönnettävä investointituki ei kuitenkaan ole paras mahdollinen keino edistämään biodieseltuotantoa, koska saatavien investointitukien myötä laitteistojen hinnat yleensä nousevat samassa suhteessa. Biodieselin tuotannon lisääminen on viime kädessä kiinni optimistista ja rohkeista maatalousyrittäjistä. Maassa, jossa on perinteenä keskittää liikennepolttoainetuotanto suuriin laitoksiin, uusien ja pienten tuotantolaitosten käynnistäminen on yksittäisten toimijoiden varassa. Koska kentällä on sekä halua toiminnan lisäämiseen että tarkoitukseen soveltuvaa viljelyalaa, on tehtävä kaikki ne toimet, jotka saavat aikaan myönteisen ilmapiirin biodieselin pientuotantoa kohtaan.

Oli valittu energialähde mikä hyvänsä, on tärkeää, että se tuotetaan mahdollisimman hyvin ympäristö ja ihmiset huomioiden. Biodieselin tuotantokustannuksia ja ympäristövaikutuksia arvioitaessa tuotteen koko elinkaari on otettava huomioon sivutuotteineen. Niin kauan kuin vain tämän päivän hinta on ratkaiseva tekijä ja kaikki muu on toisarvoista, päädytään pitkällä tähtäimellä lopulta kokonaiskustannuksiltaan kalliisiin ratkaisuihin.

## Lähteet


Aakko, P., Westerholm, M., Nylund, N.-O., Moisio, M., Marjamäki M., Mäkelä, T. & Hillamo, M. (2000) IEA/AMF Annex XIII: Emission performance of selected biodiesel fuels – VTT's contribution, Research Report ENE5/33/2000, VTT Energy, Finland

Ahvenniemi, P. (2001) Möhöjuurta kestävä lajike tuo pontta rypsinviljelyn elvytykseen, Maatilan Pirkka 2 (22-24)

Alakangas, E. (2000) Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia, VTT Tiedotteita 2045, VTT Energia, Espoo 2000

Autoalan tiedotuskeskus (2005) Autoalan faktat 2005, www.autoalantiedotuskeskus.fi (luettu keväällä 2006)

Barnwall, B.K. & Sharma, M.P. (2005) Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, Renewable and Sustainable Energy Reviews 9 (363-378)

Bernesson, S., Nilsson, D. & Hansson, P.-A. (2004) A Limited LCA comparing large- and small-scale production of rape methyl este (RME) under Swedish conditions, Biomass and Bioenergy 26 (545-559)

Biodiesel-projektin tutkimusraportti (1992) Rypsiöljyesterin tuottaminen dieselmoottorin polttoaineeksi 1992

Cardone M., Mazzoncini, M., Menini, S., Rocco, V., Senatore, A., Seggiani, M. & Vitolo, S. (2003) Brassica carinata as an oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evalution, fuel production by transesterification and characterization, Biomass and Bioenergy 25 (623-636)

Claude, S. (1999) Research of new outlets for glycerol – recent developments in France, Fett/Lipid 101 (101-104)

CRC (2004) Handbook of Chemistry and Physics, 87. painos, CRC Press, USA

Cvengroš, J. & Cvengrošová Z. (2003) Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids, Biomass and Bioenergy 27 (173-181)

Cvengroš, J. & Považanec, F. (1996) Production and treatment of rape seed oil methyl esters as alternative fuels for diesel engines, Bioresource Technology 55 (145-152)

Demirbaş, A. (2003) Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, Energy Conversion and Management 44 (2093-2109)

Diasakou, M., Louloudi, A. & Papayannakos, N. (1998) Kinetics of the non-catalytic

transesterifivation of soybean oil, Fuel 77 (1297-1302)

EBB (2005), the European Biodiesel Board, www.ebb-eu.org (luettu syksyllä 2005)

Elsbett Technologie GmbH (2005) www.elsbett.com (luettu keväällä 2006)

EU (2003a) Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi liikenteen biopolttoaineiden ja muiden uusiutuvien polttoaineiden käytön edistämisestä, 2003/30/EY, julkaistu Virallisessa lehdessä L123

EU (2003b) Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2003/87/EY liite IV, julkaistu Virallisessa lehdessä L 275

de Feber, M.A.C.P & Gielen, D.J. (2000) Biomass for greenhouse gas emission reduction, Task 7:Energy Technology Charactrisation, Netherlands Energy Research Foundation, ECN-C--99-078

Fediol (2005), Euroopan Unionin öljynpuristamoiden ja – puhdistamoiden liitto, www.fediol.be (luettu keväällä 2006)

Fessenden, R. & Fessenden, J. (1998) Organic Chemistry, 6. painos, Brooks/Cole Publishing Company, USA

Fredriksson, H., Baky, A., Bernesson, S., Nordberg, Å., Norén, O. & Hansson, P.-A. (2006) Use of on-farm produced biofuels on organic farms – Evalution of energy balances and environmental loads for three possible fuels, Agricultural Systems 89 (184-203)

Fortum Oyj (2005), Lehdistötilaisuuden materiaali 15.2.2005

Goodrum, J.W. (2002) Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow, Biomass and Bioenergy 22 (205-211)

Graboski, M. & McCormick, L. (1998) Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines Prog. Energy Combust. Sci 24 (125-164)

Gryglewicz, S. (1999) Rape seed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, Bioresource Technology 70 (249-253)

Halkilahti, M., Tulliylitarkastaja, henkilökohtainen tiedonanto 12.9.2005

Herranen, A., Mildola Oy, henkilökohtainen tiedonanto 15.10.2004

Hintikka, T., henkilökohtaiset tiedonannot 2005

Hongisto, M., henkilökohtaiset tiedonannot keväällä 2005

Hovelius, K. & Hansson, P.-A. (1999) Energy- and exergy analysis of rape seed oil methyl

ester (RME) production under Swedish conditions, Biomass and Bioenergy 17 (229-290)

Huttunen, S. (2004) Paikallista kestävää energiaa – uusiutuvan energian mahdollisuudet maatiloilla, Jyväskylän yliopiston biologian laitoksen tiedonantoja 80

IEA 2005, International Energy Agent – Oil market report released 9 October 2005

IFP, Institut Français du Pétrole, Panorama 2004, Biofuels in Europa, www.ifp.fr (luettu syksyllä 2005)

Ignatius, J., henkilökohtainen tiedonanto, 27.4.2005

Kauppa- ja teollisuusministeriö (2001) KTM-julkaisuja 4/2001

Kauppa- ja teollisuusministeriö (2005a) KTM-tiedotteet 165/2005

Kauppa- ja teollisuusministeriö (2005b) KTM-tiedotteet 178/2005

Kauppa- ja teollisuusministeriö (2006) KTM-julkaisuja 11/2006

Kerschbaum, S. & Rinke, G. (2004) Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, Fuel 83 (287-291)

Knothe, G. (2005) Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, Fuel Processing Technology 86 (1059-1070)

Kusdiana, D. & Saka, S. (2001a) Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, Fuel 80 (693-698)

Kusdiana, D. & Saka, S. (2001b) Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol, Journal of Chemical Engineering of Japan 34 (383-387)

Kytö, M., Nylund, N.-O. & Sipilä, K. (1985) Kasviöljy dieselpolttoaineena, karstoittumisen vähentäminen, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Tiedotteita 464

Körbitz, W., Friedrich, St., Waginger, E., Wörgetter, M. (2003) Worldwide review on biodiesel production, IEA Bioenergy Task 39 – Liquid Biofuels

Körbitz, W. & Kossmann, J. (2003) Production and use of biodiesel, Risø Energy Report 2 (30-34)

Laki nestemäisten polttoaineiden valmisteverosta 1472/1994

Laki polttoainemaksusta 1280/2003

Lampinen, S., henkilökohtaiset tiedonannot 2005

Lang, X., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N., Reaney, M.J. & Hertz, P.B. (2001) Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils, Bioresource Technology 80 (53-62)

Limetti (2005), www.biodiesel.fi (luettu syksyllä 2005)

Lurgi AG (2005), www.lurgi.de (luettu keväällä 2006)

Maa- ja metsätalousministeriö (2005) Hakuopas 2005

Maaseudun tulevaisuus 2005-2006, Markkinakatsaukset

Maaseudun tulevaisuus (2005a), 9.11.2005

Maaseudun tulevaisuus (2005b), 16.2.2005

Malkki, L. (2006) Erikoistyö

Maleysian Palm Oil Board (2006) Overview of the Malaysian oil palm industry 2005

Manahan, S.E. (2000) Environmental Chemistry, 7. painos, CRC Press LLC, USA

Matilda (2004), Maatilarekisteri 2004, Maa- ja metsätalousministeriön tietopalvelukeskus, matilda.mmm.fi (luettu syksyllä 2005)

Makareviciene, V. & Janulis, P. (2003) Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester, Renewable Energy 28 (2395-2403)

Mittelbach, M. (1993) Diesel fuel derived from vegetable oils, V [1]: Gas chromatographic determination of free glycerol in transesterified vegetable oils, Chromatographia 37 (623-626)

Mittelbach, M. (1996) Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel, Bioresource Technology 56 (7-11)

Mäkinen, T., Sipilä, K. & Nylund, N.-O. (2005) Liikenteen biopolttoaineiden tuotanto- ja käyttömahdollisuudet Suomessa, VTT tiedotteita 2288, VTT Prosessit, Espoo 2005

Neste Oil Oyj, Tuotetiedotteet 2005

Niemelä, K. (2000) Puunjalostuksen sivutuotekemia, KCL Notes 4

Pahkala, K, erikoistutkija, Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus, henkilökohtainen tiedonanto, 16.5.2005

Pedersen, J., Ingemarsson, Å. & Olsson, J. (1999) Oxidation of rapeseed oil, of rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GC/MS, Chemosphere 38 (2467-2474)

Saka, S. & Kusdiana, D. (2001) Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, Fuel 80 (225-231)

Schumacher, L. Gerpen, J. V & Adams, B. (2004) Biodiesel Fuel teoksessa Encyclopedia of Energy, Vol 1, Editor-in-Chief Cutler J. Cleveland Academic Press, San Diego, California, USA 2004

Solantausta, Y., McKeough, P. & Sipilä, K. (1997) Biopolttonesteet, Kauppa- ja teollisuusministeriön tutkimuksia ja raportteja 5/1997

Solio, J, henkilökohtaiset tiedonannot 2005

Suomen standardisoimisliitto SFS (2004) SFS-EN 14214, Moottoripolttonesteet. Rasvahappometyyliesterit diesel-moottoreille. Vaatimukset ja koestusmenetelmät.

Srivastava, A. & Prasad, R (2000) Triglycerides-based diesel fuels, Renewable and sustainable energy reviews 4 (11-133)

Tickell J. & Tickell K. (1999) From the Fryer to the Fuel Tank The Complete Guide to Using Vegetable Oil as an Alternative Fuel, GreenTeach Publishing, USA 1999

Turun Sanomat (2005) 7.9.2005

Uosukainen, E., Lämsä, M., Linko, Y.-Y., Linko, P. & Leisola, M. (1999), Optimization of enzymatic transesterification of rapeseed oil ester using response surface and principal component methodology, Enzyme and Microbial Technology 25 (236-243)

Valtra (2006), www.valtra.com (luettu kevättalvella 2006)

Van Gerben, J., Shanks, B. Pruszko, R., Clements, D. & Knothe, G. (2004) Biodiesel Analytical Methods, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-36240 http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36240.pdf 29.11.2004

Vicente, G., Martinez, J. & Aracil, J. (2004) Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, Bioresource Technology 92 (297-305)

YLE24, 10.11.2005

Ylivakeri, M, tuotekehitysjohtaja, Sisu Diesel Oy, henkilökohtainen tiedonanto, 3.11.2004

Öljy- ja Kaasualan Keskusliitto (2005), www.oil-gas.fi (luettu keväällä 2006)

Öljykasvinviljelijän opas (2005), www.agronet.fi/rypsi2000/ (luettu keväällä 2005)

# Rypsiöljyn metyyliesterin valmistus ja analysointi laboratoriossa

Erikoistyöselostus
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Uusiutuvan energian koulutusohjelma
20.06.2006
Leena Malkki

## Sisällysluettelo

1 Työn tarkoitus ..... 1
2 Käytettävät menetelmät ..... 1
3 Esteröinti ..... 2
3.1 Lähtöaineet ..... 2
3.2 Vapaiden rasvahappojen ja katalyyttitarpeen määritys ..... 3
3.3 Katalyytin valmistus ..... 3
4 Tiheyden määritys ..... 5
5. Jodiluvun määritys ..... 6
6 Happoluvun määritys ..... 8
7 Viskositeetin määritys ..... 9
8 Rasvahappojen metyyliestereiden kaasukromatografinen määritys ..... 12
8.1 Kaasukromatografiasta ..... 12
8.2 Kolonnin valinta ..... 13
8.3 Sisäisen standardin menetelmä ..... 15
8.4 Näyteajot ..... 17
9 Glyseroli- ja glyseridipitoisuuksien määrittäminen ..... 20
9.1. Menetelmän kuvaus ..... 20
9.2. Liuosten ja näytteiden valmistus ..... 22
9.3. Tulokset ..... 23
10 Johtopäätökset ..... 26

# 1 Työn tarkoitus

Tässä erikoistyössä perehdytään biodieselin eli rypsiöljyn metyyliesterin (RME) valmistukseen ja analysointiin laboratoriomittakaavassa. Esteröitävä rypsiöljy oli puristettu Taka-Piippaharjun puristamolla Hankasalmella ja varsinainen esteröinti suoritettiin Jyväskylän yliopiston fysikaalisen kemian laboratoriossa. Työn tarkoituksena oli valmistaa biodieseliä pienissä erissä laboratorio-olosuhteissa ja analysoida tuotteen laatua biodieselstandardin mukaisesti. Biodieselin laadunvarmistus tulee olemaan keskeinen tekijä, kun maatiloilla hajautetusti tuotettua biodieseliä käytetään omiin tarkoituksiin sekä etenkin, jos biodieseliä myydään tilan ulkopuolelle. Tarkoituksena oli myös etsiä yksinkertaisia menetelmiä, jotka soveltuisivat biodieselin laadunvarmistukseen maatilalla välittömästi valmistamisen jälkeen.

Suomen Standardisoimisliitto SFS on vahvistanut alkuvuodesta 2004 eurooppalaisen standardin EN 14214, ”Moottoripolttonesteet. Rasvahappometyyliesterit diesel-moottoreille. Vaatimukset ja koestusmenetelmät.” Standardissa määritetään biodieselin laatuvaatimukset ja niiden raja-arvot sekä viitataan standardimenetelmiin, joilla kyseiset laatukriteerit tulisi määrittää. Standardissa mainitut ominaisuudet vaikuttavat polttoaineen palamiseen ja käytettävyyteen dieselmoottorissa sekä polttoaineen säilyvyyteen ja sen aiheuttamiin päästöihin. Tässä työssä analysointimenetelminä on ensisijaisesti käytetty standardissa EN 14214 viitattuja menetelmiä. Kaikkia testejä ei ollut mahdollista suorittaa, koska käytettävissä ei ollut tarvittavaa välineistöä.

# 2 Käytettävät menetelmät

Biodieselin laadun määrittämisessä analysointimenetelminä käytetään muun muassa titrimetriaa ja kaasukromatografiaa. Titrimetria on kvantitatiivinen analyysimenetelmä, jossa selvitetään tunnetun aineen pitoisuus liuoksessa toisella liuoksella, jonka pitoisuus tunnetaan. Haluttu titrauspiste saadaan selville esimerkiksi pH:n muutoksena, mikä voidaan havaita pH:n nopean muuttumisen lisäksi indikaattorin värin vaihtumisena. Näytemäärän sekä titrausliuoksen kulutuksen perusteella saadaan laskettua kysytty arvo. Sen sijaan kromatografian avulla voidaan myös tunnistaa yhdisteitä eli sitä voidaan

käyttää kvalitatiivisena analyysimenetelmänä. Kaasukromatografiassa näytteen yhdisteet erotetaan toisistaan ennen niiden tunnistamista. Menetelmä soveltuu hyvin eri yhdisteiden pitoisuuksien määrittämiseen.

Biodieselin esteripitoisuus määritettiin kaasukromatografilla, kuten myös glyseroli- ja glyseridipitoisuudet. Jodiarvo ja happoluku selvitettiin titraamalla. Jodiarvo kuvaa biodieselin tyydyttyneisyysastetta. Happoluku kertoo sekä mineraalihappojen että vapaiden rasvahappojen määrästä. Lisäksi määritettiin biodieselin tiheys ja viskositeetti.

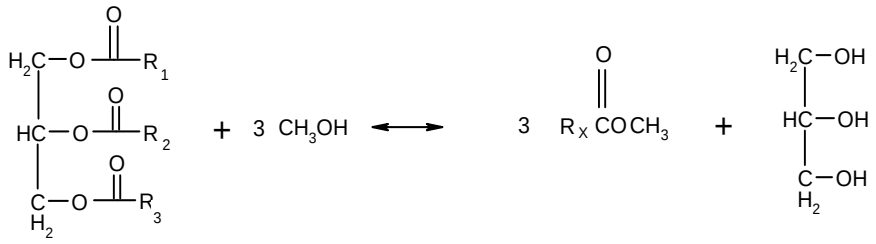
# 3 Esteröinti

## 3.1 Lähtöaineet

Rypsiöljy on kylmäpuristettua rypsiöljyä eli puristusvaiheessa öljyn lämpötila ei nouse yli 40 ºC. Biodieseliä valmistettiin sekä elintarvikelaatuisesta että puhdistamattomasta rypsiöljystä. Puhdistamattoman rypsiöljyn laskeutusaika on ollut lyhyempi kuin elintarvikelaatuisen öljyn. Puhdistamattoman öljyn väri on ruskeampi ja se on sameampaa kuin elintarvikelaatuinen öljy. Lisäksi puhdistamattomassa öljyssä on havaittavissa pieniä epäpuhtauksia ja se tuoksuu rehulle. Rypsiöljy on miedosti hapanta, sen pH on 5-6.

Esteröintiin käytetään metanolia, jonka puhtausaste 99,8 %. Metanolia tarvitaan viidesosa öljyn tilavuudesta. Lisäksi tarvitaan vaihtoesteröintiä nopeuttavaa katalyyttiä.

Vaihtoesteröitymisen kokonaisreaktio on




Triglyseridi Metanoli Metyyliesteri Glyseroli

### 3.2 Vapaiden rasvahappojen ja katalyyttitarpeen määritys

Tarvittavan katalyytin määrään vaikuttaa öljyssä olevien vapaiden rasvahappojen määrä. Katalyyttinä käytetään kiinteää natriumhydroksidia, jota tarvitaan 0,4 % öljyn massasta sekä lisäksi vapaiden rasvahappojen neutralisoimiseen kuluva katalyyttimäärä. Tarvittava katalyyttimäärä selvitetään titraamalla öljy-alkoholiseosta laimealla emäsliuoksella. Haluttu päätepiste on saavutettu, kun pH nousee yli seitsemän, jolloin vapaat rasvahapot ovat neutraloituneet.

Vapaiden rasvahappojen määritys aloitetaan liuottamalla 1 ml öljyä 10 ml:aan 2-propanolia. Öljy-propanoli -liuosta titrataan 0,025 mol/l NaOH-liuoksella, kunnes pH nousee viidestä kahdeksaan. Menetelmän yksinkertaistamiseksi pH:ta seurataan pH-paperilla pH-mittarin sijaan. Yhtä rypsiöljylitraa kohden tarvitaan ylimääräistä katalyyttiä saman verran grammoina kuin titrausliuosta kuluu millilitroina (Tickell & Tickell 1999). Natriumhydroksidiliuosta kului sekä puhdistetulle että puhdistamattomalle öljylle 1,8 ml.

Tarvittava katalyyttimäärä grammoina saadaan yhtälöstä (1):

$$m_{NaOH} = 0{,}004 \cdot m_{öljy} + k \qquad (1),$$

jossa $m_{öljy}$= öljyn massa [g]
k= titrausliuoksen kulutus [ml]

Yhden öljylitran vaatima katalyyttimäärä yhtälon (1) mukaisesti on:

$$m_{NaOH} = 0{,}004 \cdot 1000ml \cdot 0{,}920g/ml + 1{,}8$$
$$= 5{,}48g$$

### 3.3 Katalyytin valmistus

Tarkasti punnittu natriumhydroksidi liuotetaan 200 ml metanolia 0,5 l erlenmeyerissä ja sekoittajana käytetään magneettisekoitinta. Liuosta sekoitetaan noin puoli tuntia, kunnes natriumhydroksidi on liuennut. Käytetyn natriumhydroksidin rakeiden halkaisija on

noin 0,5 cm, mutta liukenemisen nopeuttamiseksi pienemmän raekoon käyttö on suositeltavaa.

Puoli litraa elintarvikelaatuista rypsiöljyä lämmitetään vesihauteessa 65 °C lämpötilaan litran erlenmeyerissä ja lisätään puolet eli noin 100 ml valmistettua natriummetoksidiliuosta. Seosta sekoitetaan magneettisekoittajalla 25 minuutin ajan kierrosnopeudella 1000 rpm. Vaihtoesteröitymisen jälkeen ruskehtava seos kaadetaan erotussuppiloon, jossa se saa laskeutua seuraavaan päivään.

Erotussuppiloon syntyy kaksi kerrosta, alempi ja tummempi glyserolikerros, jonka tilavuus on noin 80 ml, sekä ylempi ja vaaleampi biodieselkerros, jota on lähes puoli litraa, 497 ml. Biodieselin pH on 8. Glyserolikerros poistetaan erotussuppilosta valuttamalla, jonka jälkeen lähes puolet valmistetusta biodieselistä (220 ml) pestään samalla määrällä vettä. Vesi suihkutetaan biodieseliin ja seosta sekoitetaan voimakkaasti muutaman minuutin ajan. Vesi-esteriseos jätetään laskeutumaan erotussuppiloon.

Jäljelle jääneestä natriummetoksidista ja puhdistamattomasta rypsiöljystä valmistettiin biodieseliä samalla menetelmällä. Puhdistamattomasta öljystä tuli biodieseliä 516 ml ja glyserolia 67 ml. Samoin tästä biodieselistä noin puolet pestiin samalla määrällä vettä.

Vesipesun jälkeen erotussuppiloissa on kaksi kerrosta, ylempi kerros vesipestyä biodieseliä, joka on kirkasta ja rypsiöljyn väristä (taulukossa 1 ”Puhdas RME”), sekä alempi vaaleankeltainen ja tahnamainen vesikerros, jossa on metanoli- ja glyserolijäämät (taulukossa 1 ”Vesifaasi”).

***Taulukko 1. Vesipestyn biodieselin saanto pesemättömästä biodieselistä***

| | *Ei-puhdas öljy* | *Puhdas öljy* |
|---|---|---|
| Raaka-RME | 216 ml | 220 ml |
| Vettä | 216 ml | 220 ml |
| *Yhteensä* | *432 ml* | *440 ml* |
| Puhdas RME | 161 ml | 163 ml |
| Vesifaasi | 260 ml | 254 ml |
| *Yhteensä* | *421 ml* | *417 ml* |
| Häviö, yhteensä | 11 ml | 23 ml |
| **RME saanto-% raaka-RME:stä** | **74,5** | **74,1** |

Viikon laskeutumisajan jälkeen vesipestyn biodieselin saanto raakametyyliesteristä jää suhteellisen alhaiseksi, hieman alle 75 tilavuusprosenttiin (taulukko 1). Häviöön sisältyy biodieselin ja vesifaasin muodostama emulsiokerros, joka otettiin erilleen, sekä tämän emulsion tarttuminen lasiastioiden pinnalle. Biodieselin erottuminen on pitkään jatkuva prosessi; ajan myötä sekä emulsiokerroksen että vesifaasin pinnalle kerrostuu läpikuultavan keltaista biodieseliä. Lisäksi biodieseliä kerrostuu pesemättömästä esteristä erotetun glyserolifaasin pinnalle.

## 4 Tiheyden määritys

Rypsiöljyn onnistuneesta esteröintireaktiosta biodieseliksi kertovat juoksevuuden ja pH:n muutoksen lisäksi tiheyden alentuminen. Nesteiden tiheys voidaan määrittää kaupallisesti saatavilla olevilla ominaispainomittareilla eli areometreillä. Biodieselin tiheyden määrittämiseen soveltuvia ominaispainomittareita myy muun muassa Laborexin Oy. Tiheys vaikuttaa setaanilukuun sekä energiasisältöön tilavuutta kohti ja siten polttoaineen kulutukseen. Biodieselin sisältämät pitkät hiilivetyketjut ja kaksoissidokset nostavat tiheyttä, kun taas biodieselin metanolijäämät alentavat tiheyttä.

Tässä tiheys määritettiin huoneenlämpötilassa perinteisesti massa-tilavuus menetelmällä. Pienet 10 millilitran mittapullot täytettiin tarkasti tutkittavalla aineella. Huoneenlämpötilaiset (21 °C) nesteet punnittiin vaa'alla, jolloin tiheys saadaan määritettyä. Vertailunäytteenä käytettiin 1-oktanolia, jonka tiheydeksi kirjallisuudessa on annettu 20 °C:ssa 0,824 g/ml. 1-oktanolille saatu tiheys (0,826 g/ml) on melko lähellä todellista, joten tiheyden määritystä voidaan pitää onnistuneena. Tiheydet on esitetty taulukossa 2.

Standardissa EN 14214 tiheys ilmoitetaan 15 °C lämpötilassa ja yksikkönä käytetään $kg/m^3$. Standardi sisältää yhtälön (2), jolla lämpötiloissa 20 °C - 60 °C määritetty rasvahappojen metyyliestereiden tiheys saadaan vastaamaan tiheyttä 15 °C:ssa.

$$\rho_{(15)} = \rho_{(T)} + 0{,}723\,(T-15) \qquad (2),$$

jossa $\rho$= rypsiöljyn tiheys

T=mittauslämpötila [°C]

Pesemättömälle rypsiöljyn metyyliesterille, joka on valmistettu puhdistetusta rypsiöljystä, saadaan tiheys yhtälön 2 mukaan:

$$\rho_{(15)} = 878{,}9\ kg/m^3 + 0{,}723\ kg/m^3\ °C\ (21\ °C - 15\ °C)$$
$$= 883{,}2\ kg/m^3$$

Muiden näytteiden tiheydet ovat taulukossa 2.

***Taulukko 2. Rypsiöljy- ja biodieselnäytteiden tiheydet***

| *Aine* | *Näytteen massa [g]* | *Tiheys kg/m³ @ 21 °C* | *Tiheys kg/m³ @15 °C* |
|---|---|---|---|
| Puhdas rypsiöljy | 9,132 | 913,2 | 918 |
| Ei-puhdas rypsiöljy | 9,192 | 919,2 | 924 |
| Pesemätön RME puhtaasta rypsiöljystä | 8,789 | 878,9 | 883 |
| Pesemätön RME ei-puhtaasta rypsiöljystä | 8,838 | 883,8 | 888 |
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä | 8,826 | 882,6 | 887 |
| Pesty RME ei-puhtaasta rypsiöljystä | 8,814 | 881,4 | 886 |
| 1-oktanoli | 8,257 | 825,7 | - |
| Standardin mukainen FAME | | | 860-900 |

Valmistettujen biodieseleiden tiheydet 15 °C:ssa vaihtelevat välillä 883-887 $kg/m^3$, kun standardissa raja-arvoksi on asetettu 860-900 $kg/m^3$.

## 5. Jodiluvun määritys

Jodiarvo kertoo näytteen kaksoissidosten määrästä eli tyydyttyneisyysasteesta. Jos biodiesel sisältää paljon kaksoissidoksia sen varastoituvuus huononee, mutta toisaalta kaksoissidosten korkea määrä parantaa käytettävyyttä kylmissä olosuhteissa, kuten kirjallisessa osiossa on todettu.

Jodiluvun määritys perustuu näytteen sisältämien kaksoissidosten reagointiin jodin kanssa. Jodin kulutus ilmoitetaan grammoina 100 grammaa näytettä kohden ja sen maksimiarvoksi EN 14214 standardissa on kirjattu 120.

Jodiluvun määrityksessä tarvittavat liuokset ja liuottimet:

Jodimonokloridia etikkahapossa, 0,1 M
Kaliumjodidin vesiliuos, 100 g/l
Natriumtiosulfaatin vesiliuos, 0,1 M
Tärkkelysliuos, 5 g/l
Sykloheksaani
Etikkahappo

Biodieselnäytettä punnitaan 0,2 g ja liuotetaan 20 ml liuotinta, joka sisältää yhtä suuret tilavuudet sykloheksaania ja etikkahappoa. Seokseen lisätään 25 ml 0,1 M jodimonokloridia etikkahappoliuoksessa, jonka jälkeen liuos siirretään tunniksi pimeään. Tunnin kuluttua lisätään 20 ml kaliumjodidin vesiliuosta (100 g/l) ja 150 ml ionivaihdettua vettä. Sokeanäyte valmistetaan samalla tavoin.

Näytettä titrataan natriumtiosulfaattiliuoksella, kunnes tummanpunaisesta keltaiseksi muuttunut väri häviää lähes kokonaan. Lisätään tärkkelysliuosta, kunnes liuoksen väri muuttuu violetin sävyiseksi. Tämän jälkeen jatketaan vielä titrausta natriumtiosulfaatilla, kunnes liuoksen väri muuttuu valkoiseksi.

Jodiarvo lasketaan yhtälön (3) mukaan

$$Jodiarvo = \frac{12{,}69c(V_1 - V_2)}{m} \qquad (3),$$

jossa c=natriumtiosulfaattiliuoksen konsentraatio [mol/l]
$V_1$= nollanäytteen natriumtiosulfaattiliuoksen kulutus [ml/l]
$V_2$=näytteen natriumtiosulfaattiliuoksen kulutus [ml/l]
m=näytteen massa [g]

Puhtaasta rypsiöljystä valmistetulle, vesipestylle biodieselille jodiarvo on laskettu esimerkin omaisesti ja muille näytteille jodiarvot ovat taulukossa 3.

$$Jodiarvo = \frac{12{,}69 \cdot 0{,}1 mol/l \cdot (49{,}6 ml - 31{,}4 ml)}{0{,}197 g} = 117{,}2 \text{ g/100 g näytettä}$$

***Taulukko 3. Näytteiden titraustulokset ja jodiluvut***

| | *Näytteen massa [g]* | *Titrausliuoksen kulutus [ml]* | *Jodiluku* |
|---|---|---|---|
| Nollanäyte 0a | - | 49,50 | - |
| Nollanäyte 0b | - | 49,70 | - |
| Nollanäyte 0c | - | 49,70 | - |
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä 1a | 0,197 | 31,40 | 117 |
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä 1b | 0,206 | 30,45 | 118 |
| Pesty RME ei-puhtaasta rypsiöljystä 2a | 0,208 | 34,60 | 92 |
| Pesty RME ei-puhtaasta rypsiöljystä 2b | 0,197 | 31,50 | 117 |

# 6 Happoluvun määritys

Happoluku kuvaa kuinka paljon emästä tarvitaan neutraloimaan biodieselissä olevat vapaat rasvahapot sekä mineraalihapot. Happoluku ilmaistaan milligrammoina kaliumhydroksidia yhtä näytegrammaa kohti. Happoluvun maksimiarvoksi on asetettu 0,5 mg KOH/g.

Happoluvun määrityksessä tarvittavat liuokset ja liuottimet:

Kaliumhydroksidin vesiliuos, 0,1 M
Fenolftaleiini etanolissa, 10 g/l
Dietyylieetteri
Etanoli

Kaliumhydroksidin vesiliuoksen valmistamiseen käytetään KOH-ampullia, joka sisältää 5,611 g kaliumhydroksidia. Ampulli tyhjennetään 1000 ml mittapulloon, joka täytetään ionivaihdetulla vedellä. Tällöin liuos on 0,1 molaarista. Fenolftaleeniliuos valmistetaan punnitsemalla 0,2579 g fenolftaleeniä 25 ml mittapulloon, joka täytetään etanolilla. Liuottimena käytetään seosta, joka sisältää yhtä suuret tilavuudet dietyylieetteriä ja etanolia sekä 100 ml seosta kohden 0,3 ml fenolftaleiiniliuosta.

Liuotetaan 20 g näytettä 100 ml dietyylieetteri-etanoliseokseen. Titrataan 0,1 M kaliumhydroksidilla, kunnes indikaattori muuttaa väriä ja vaaleanpunainen väri pysyy vähintään 10 sekuntia. Happoluvun arvo saadaan yhtälöstä (4).

$$Happoluku[mgKOH/g] = \frac{c_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m_{näyte}} \qquad (4),$$

jossa $c_{KOH}$ = kaliumhydroksidin pitoisuus [mol/l]

$V_{KOH}$ = kaliumhydroksidin kulutus [ml]

$M_{KOH}$ = kaliumhydroksidin moolimassa [g/mol]

$m_{näyte}$ = näytteen massa [g]

Näytteelle 1a, puhtaasta rypsiöljystä valmistetulle, vesipestylle biodieselille happoluku on:

$$Happoluku[mgKOH/g] = \frac{0{,}1mol/l \cdot 0{,}82ml \cdot 56{,}11g/mol}{21{,}675g} = 0{,}21$$

Valmistetun biodieselin happoluvuksi tulee noin 0,23 mgKOH/g maksimiarvon ollessa 0,50 mgKOH/g. Näytteiden happoluvut on esitetty taulukossa 4.

***Taulukko 4. Näytteiden kaliumhydroksidin kulutukset ja happoluvut***

| | *Näytteen massa [g]* | *0,1 M KOH kulutus [ml]* | *Happoluku* |
|---|---|---|---|
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä 1a | 21,675 | 0,82 | 0,21 |
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä 1b | 20,249 | 0,90 | 0,25 |
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä 1c | 20,092 | 0,82 | 0,23 |
| Pesty RME ei-puhtaasta rypsiöljystä 2a | 20,094 | 0,86 | 0,24 |
| Pesty RME ei-puhtaasta rypsiöljystä 2b | 20,136 | 0,84 | 0,23 |
| **Keskiarvo** | | | 0,23 |

## 7 Viskositeetin määritys

Aluksi määritellään dynaaminen ja kinemaattinen viskositeetti. Kinemaattinen viskositeetti saadaan, kun dynaaminen viskositeetti jaetaan aineen tiheydellä ko. lämpötilassa. Standardissa biodieselin viskositeetti on ilmoitettu kinemaattisena viskositeettinä.

Dynaamisen viskositeetin yksikkötarkastelu:

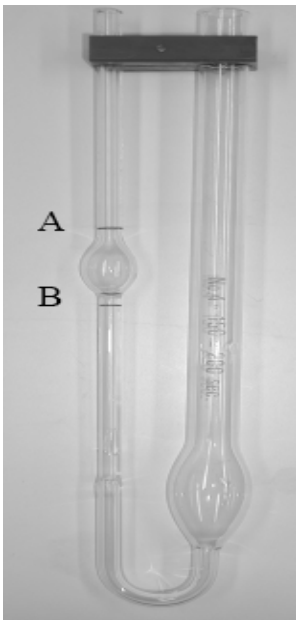
$$[\eta_{dyn}] = Pa * s = \frac{N}{m^2} s = \frac{kg * m}{s^2 * m^2} s = \frac{kg}{s * m}$$

Kinemaattisen viskositeetin yksikkötarkastelu:

$$[\eta_{kin}] = \frac{kg * m^3}{s * m * kg} = \frac{m^2}{s}$$

Esteröitäessä bioöljyä biodieseliksi merkittävin muutos on juuri viskositeetin aleneminen, mikä voidaan havaita silmämääräisesti. Viskositeetin aleminen johtuu molekyylikoon pienenemisestä; rasvahappojen metyyliestereiden molekyylimassa on alle kolmannes öljymolekyylin massasta. Reagoimatta jääneet glyseridit kasvattavat viskositeettia. Alhainen viskositeetti helpottaa polttoaineen syöttöä moottoriin.

Kinemaattinen viskositeetti määritetään Ostwaldin kapillaariviskometrillä (kuva 1). Ionivaihdettu vesihaude lämmitetään 50 °C ja viskometri kiinnitetään statiiviin pystysuoraan asentoon. Viskometriin pipetoidaan 5 ml näytettä, rajapinta pumpataan ylemmän viivan kohdalle ja mitataan valumisaika alempaan rajaviivaan. Valumisajan mittaus toistetaan kolme kertaa.




Kuva 1. Ostwaldin viskometri

Dynaaminen viskositeetti saadaan yhtälöstä (5):

$$\eta_{dyn} = \frac{\pi r^4 g}{8V} \cdot \rho \cdot t \,, \qquad (5),$$

jossa r=viskometrin kapillaariputken säde [m]
g = gravitaatiovakio [9,81 m/s$^2$]
V=näytteen tilavuus [dm$^3$]
ρ =näytteen tiheys [kg/dm$^3$]
t=näytteen valumisaika [s]

Yhtälöstä (5) voidaan kirjoittaa

$$\eta_{dyn} = C \cdot \rho \cdot t \qquad (6),$$

jossa C on laitevakio, $C = \frac{\pi r^4 g}{8V}$ [m$^2$/s$^2$]

Laitevakio saadaan selville kalibroimalla viskometri nesteellä, jonka viskositeetti tunnetaan. Kinemaattinen viskositeetti saadaan, kun dynaaminen viskositeetti jaetaan aineen tiheydellä:

$$\eta_{kin} = C \cdot t \qquad (7)$$

Tällöin kinemaattiseen viskositeettiin vaikuttaa laitevakion lisäksi ainoastaan näytteen valumisaika. Tunnettuna aineena käytetään 1-oktanolia, jonka avulla määritetään laitevakio C, kun tiheys ja lämpötila tunnetaan. 1-oktanolin tiheys 0,824 kg/dm$^3$ ja dynaaminen viskositeetti on 3,232 mPa*s, kun lämpötila 50 °C. Viskositeetti määritetään 1-oktanolille 40 ja 50 °C:ssa, metyyliestereille vain 40 °C.

1-oktanolin dynaamisen viskositeetin avulla laskettuna laitevakio on:

$$C = \frac{\eta_{dyn}}{\rho t} = \frac{3{,}232 \cdot 10^{-3}\, Pa \cdot s}{824 kg/m^3 \cdot 478{,}8 s} = 8{,}19 \cdot 10^{-9}\, m^2/s^2 = 8{,}19 \cdot 10^{-3}\, mm^2/s^2$$

Taulukkoon 5 on koottu näytteiden valumisajat, joista on saatu taulukossa 6 olevat kinemaattiset viskositeetit kertomalla valumisaika laitevakiolla $8{,}19 \cdot 10^{-3}$ $mm^2/s^2$.

***Taulukko 5. Liuosten valumisajat [s]***

| | *Mittaus 1* | *Mittaus 2* | *Mittaus 3* | **Keskiarvo** |
|---|---|---|---|---|
| Pesemätön RME puhtaasta rypsiöljystä | 472 | 489 | 489 | 483,3 |
| Pesemätön RME ei-puhtaasta rypsiöljystä | 512 | 527 | 527 | 522,0 |
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä | 539 | 548 | 549 | 545,3 |
| Pesty RME ei-puhtaasta rypsiöljystä | 593 | 590 | 592 | 591,7 |

***Taulukko 6. Biodieselnäytteiden kinemaattiset viskositeetit [$mm^2/s$]***

| | *Mittaus 1* | *Mittaus 2* | *Mittaus 3* | **Keskiarvo** |
|---|---|---|---|---|
| Pesemätön RME puhtaasta rypsiöljystä | 3,87 | 4,00 | 4,00 | 3,96 |
| Pesemätön RME ei-puhtaasta rypsiöljystä | 4,19 | 4,32 | 4,32 | 4,28 |
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä | 4,41 | 4,49 | 4,50 | 4,47 |
| Pesty RME ei-puhtaasta rypsiöljystä | 4,86 | 4,83 | 4,85 | 4,85 |

Rypsiöljyn metyyliestereille kinemaattiset viskositeetit vaihtelevat väillä 3,96–4,85 $mm^2/s$, kun kinemaattisen viskositeetin tulee olla standardin mukaan välillä 3,50–5,00 $mm^2/s$.

# 8 Rasvahappojen metyyliestereiden kaasukromatografinen määritys

Esteripitoisuus sekä glyseroli- ja glyseridipitoisuudet määritetään kaasukromatografilla. Kaasukromatografilaitteisto koostuu injektorista, uunista, kolonnista ja detektorista. Näyte syötetään injektoriin, josta se kulkeutuu uunissa olevan kolonnin läpi detektorille. Standardissa esteripitoisuuden minimirajaksi on asetettu 96,5 m-%. Glyseridit ovat vaihtoesteröitymisen välituotteita tai reagoimatta jäänyttä lähtöainetta, jotka huonontavat biodieselin palamista.

## 8.1 Kaasukromatografiasta

Näyteaine kulkeutuu kantajakaasun mukana kolonnin läpi, jossa yhdisteiden erottuminen tapahtuu. Kolonniputki on halkaisijaltaan yleensä 0,1 - 0,5 mm ja sen pituus vaihtelee muutamista metreistä useisiin kymmeniin metreihin. Kolonnin sisäpinta on päällystetty nestemäisellä sidosfaasilla, johon kaasuvirrassa kulkevat yhdisteet sitoutuvat eri tavalla. Yhdisteet erottuvat toisistaan haihtuvuuden tai poolisuuden

mukaan. Kaasukromatografiassa liikkuvana faasina on kaasu, joka voi olla esimerkiksi helium, vety tai typpi, ja stationäärifaasina tarkoitukseensa soveltuva nestefaasi. Yhdisteiden erottumiseen vaikuttavat myös kantajakaasun nopeus ja paine sekä kolonnin lämpötila. Lämpötilaohjelmoidussa ajossa voidaan nopeuttaa muutoin hidasta yhdisteiden erottumista ja kulkeutumista kolonnin läpi.

Näyte injektoidaan ruiskulla kaasukromatografin injektoriin. Myös injektointitapa sekä injektorin lämpötila vaikuttavat yhdisteiden erottumiseen. Näyte voidaan injektoida kolonniin joko suoraa tai höyrystävää näytteensyöttötekniikkaa käyttäen; esteripitoisuuden määrittämiseen käytetään höyrystävää näytteensyöttöä.

## 8.2 Kolonnin valinta

Ratkaisevinta yhdisteiden hyvän erottumisen kannalta on onnistunut kolonnin valinta. Rasvahappojen metyyliestereitä tutkittaessa kolonnin sisäpinnalla oleva nestemäinen sidosfaasi voi olla poolitonta polysiloksaania tai poolista polyeteeniglykolia. Molemmat sidosfaasit erottelevat rasvahappojen metyyliesterit hiiliketjun pituuden mukaan, mutta vain jälkimmäinen sidosfaasi pystyy erottamaan eri määrät kaksoissidoksia sisältävät, mutta muutoin samanlaiset metyyliesterit toisistaan. Kolonni, jonka sidosfaasina on polysiloksaani, ei pysty erottamaan metyylilinolaattia ja metyylilinoleaattia toisistaan, kun taas polyeteeniglykolikolonni kykenee ne erottamaan. Esteripitoisuuden määritykseen käytetään polyeteenikolonnia. Erilaisia kolonneja on kaupallisesti saatavilla.

Kolonnin erotteluominaisuuksiin vaikuttavat kolonnin pituus, sisähalkaisija ja sisäfaasin paksuus. Kolonnin resoluutio määrittää yhdisteiden erottelukyvyn ja suorituskyvyllä tarkoitetaan näytemäärää, jonka kolonni pystyy erottelemaan. Mitä parempi suorituskyky kolonnilla on, sitä pienempiä pitoisuuksia se pystyy erottamaan. Ohuella kolonnilla on pienempi suorituskyky, mutta parempi resoluutio kuin muuten samanlaisella, mutta paksummalla kolonnilla.

Rypsiöljyn metyyliestereiden erottamiseen kolonni valittiin siten, että metyyliesterit erottuvat sekä hiilivetyketjun pituuden että kaksoissidosten lukumäärän mukaan. Koska yhdisteet eroavat vain hieman toisistaan, kolonnilta vaaditaan hyvää erotuskykyä.

Tällöin käytetään ohutta kolonnia, jolloin näytemäärät on laimennettu pieneen pitoisuuteen. Ensimmäisenä eluoituu lyhytketjuisin, tyydyttymätön esteri.

Erottuneet yhdisteet kulkeutuvat kantajakaasun mukana detektorille eli ilmaisimelle. Metyyliestereiden tunnistamisessa käytetään liekki-ionisaatiodetektoria, *flame ionization detector, FID.* Kolonnista tulevat yhdisteet sytytetään, jolloin syntyy ionisia yhdisteitä. Ioniset yhdisteet kerätään elektrodille, jolloin sähkövirta kasvaa suoraan suhteessa yhdisteiden määrään. Kukin yhdiste antaa sille ominaisen vasteen ja nämä vasteet piirtyvät kromatografiin liitetyn tietokoneen näytölle. Yhdisteen tunnistamiseen tarvitaan useimmiten standardiaine, jolloin retentio- eli kulkeutumisaikoja vertailemalla yhdisteet voidaan identifioida. Rasvahappojen metyyliestereiden standardit on ajettava ensin yksittäin, jotta kunkin yhdisteen retentioaika saadaan selville. Tämän jälkeen esteristandardeista voidaan valmistaa seos, jolloin yksittäisten estereiden retentioajat hieman muuttuvat, mutta eri yhdisteet ovat silti tunnistettavissa. Taulukossa 7 on esitetty metyyliestereiden retentioaikoja sekä yksittäin että seoksessa. Metyyliesteristandardien retentioajat ja kromatogrammi on esitetty liitteissä 1a ja 1b.

***Taulukko 7. Metyyliestereiden retentioajat minuutteina (vrt liitteet 1a ja 1b)***

| *CAS-numero* | *Nimi* | *xx:yy* | *Retentioaika puhtaana* | *Retentioajat seoksessa* |
|---|---|---|---|---|
| 111-82-0 | Metyylilauraatti | 12:00 | 12,1 | 12,0 |
| 124-10-7 | Metyylimyristaatti | 14:00 | 15,5 | 15,4 |
| 112-39-0 | Metyylipalmitaatti | 16:00 | 18,7 | 18,6 |
| 1120-25-8 | Metyylipalmitoleaatti | 16:01 | 19,1 | 19,0 |
| 1731-92-6 | Metyyliheptadekanoaatti | 17:00 | 20,2 | 20,1 |
| 112-61-8 | Metyylistearaatti | 18:00 | 21,9 | 21,5 |
| 112-62-9 | Metyylioleaatti | 18:01 | 22,2 | 21,9 |
| 112-63-0 | Metyylilinoleaatti | 18:02 | 22,6 | 22,5 |
| 301-00-8 | Metyylilinolenaatti | 18:03 | 23,6 | 23,4 |
| 1120-28-1 | Meyyliarakhidaatti | 20:00 | 24,4 | 24,3 |
| 2390-09-2 | Metyylieikosanoaatti | 20:01 | 24,6 | 24,6 |
| 929-77-1 | Metyylibehenaatti | 22:00 | 26,8 | 26,8 |
| 1120-34-9 | Metyylierukaatti | 22:01 | 27,1 | 27,1 |

### 8.3 Sisäisen standardin menetelmä

Näytteeseen lisätään tunnettu määrä sisäistä standardia eli ainetta, jota ei esiinny näytteessä ennestään. Vertailemalla standardiaineen antamaa vastetta muiden aineiden vasteisiin saadaan pitoisuudet selville. Luonnon rasvahappoja ja niiden johdannaisia määritettäessä sisäiseksi standardiksi soveltuu rasvahappoketju, jossa on pariton määrä hiiliatomia. Rypsiöljyn metyyliestereillä sisäisenä standardina käytetään metyyliheptadekanoaattia.

Näytemäärää voidaan säätää sekä mikrolitraruiskun kokoa että injektointitilavuutta muuttamalla. Aluksi on kuitenkin löydettävä sopiva liuotin sekä laimennussuhde. Usein sopivan ajo-ohjelman löytäminen onnistuu vain kokeilu-erehdysmenetelmällä. Vaikka EN 14214 -standardissa viitataan menetelmään, jolla esteripitoisuus määritetään, joudutaan kyseistä menetelmää hieman soveltamaan, koska käytettävissä olevat laitteet ja olosuhteet poikkeavat hieman standardeissa mainituista laitteistoista. Esimerkiksi standardissa mainitaan kantajakaasuna vety tai helium, mutta parhaiten saatavilla on typpeä sen edullisen hinnan vuoksi. Lisäksi standardissa mainitaan liuottimena heptaani, mutta tässä tapauksessa käytetään heksaania.

Rasvahappojen metyyliestereiden analyysissa käytettiin ZB-WAX -kolonnia, jossa stationäärifaasina on polyeteeniglykoli. Kolonnin pituus oli 30 m, halkaisija 0,25 mm ja sisäfaasin paksuus 0,25 µm. Kaasukromatografina käytettiin soveltavan kemian laitetta Hewlett Packard 5890 Series II Gas chromatograph, johon on yhdistetty FID-detektori. Kaasukromatografissa oli automaattinen injektointi ja injektointitilavuutena käytettiin 1 µl. Kantajakaasuna käytettiin typpeä.

Sopivan ajo-ohjelman tekeminen aloitettiin valmistamalla metyylistearaattiliuos. Metyylistearaattia punnittiin 20,5 mg 20 ml mittapulloon, joka täytettiin heksaanilla. Tällöin liuoksen pitoisuus oli 1,025 mg/ml. Tavoitteena oli optimoida lämpötila ja kantajakaasun nopeus siten, että metyylistearaatin piikki tulisi noin 15 minuuttia liuotinpiikin jälkeen.

Kantajakaasun paineeksi asetettiin 78,9 kPa lämpötilan ollessa 100 °C. Tällöin virtaustilavuuden olisi pitänyt olla 0,800 ml/min ja lineaarisen virtausnopeuden 23,8 cm/s. Näillä asetuksilla metyylistearaatin retentoitumisaika oli 28,9 minuuttia

liuotinpiikin jälkeen. Todellinen virtausnopeus oli kuitenkin vain 0,5 ml/min, joten uutta säätämistä tarvittiin. Kun virtausnopeudeksi saatiin 0,88 ml/min, metyylistearaatin retentioaika lyheni 21,9 minuuttiin. Virtausnopeus pidettiin vakiona. Samoilla virtausasetuksilla määritettiin kaikkien standardiestereiden retentioajat.

Kirjallisuuslähteiden avulla löydettiin melko nopeasti sopiva lämpötilaohjelmointi. Alussa uunin lämpötila oli 100 °C kahden minuutin ajan, jonka jälkeen lämpötilaa nostettiin 6 °C/min, kunnes saavutettiin 250 °C loppulämpötila. Tässä lämpötilassa kolonnia pidettiin vielä 15 minuuttia, jolloin lämpötilaohjelmoinnin kesto oli yhteensä 42 minuuttia. Injektorin ja detektorin lämpötilat pidettiin 250 °C:ssa (taulukko 8).

***Taulukko 8. Kaasukromatografin asetukset esteripitoisuuden määrityksessä***

| | |
|---|---|
| Kolonni | ZB-WAX |
| Injektointitekniikka | Automaattinen |
| Injektori | 250°C |
| Detektori | 250°C |
| Uunin lämpötilaohjelma | |
| Alkulämpötila | 100°C, jossa 2 min |
| Nousunopeus | 6°C/min |
| Loppulämpötila | 250°C, jossa 10 min |
| Kantajakaasu | $N_2$ |
| Kantajakaasun virtausnopeus | 0,9 ml/min |

Standardiaineina käytettävistä rasvahappojen metyyliestereistä valmistettiin perusliuokset, joiden pitoisuudet olivat 1-3 mg/ml (taulukko 9). Liuottimena käytettiin heksaania. Ensimmäisinä näytteinä olivat metyylistearaatti (18:00) ja metyylioleaatti (18:01). Metyylistearaatti ajettiin sellaisenaan ja metyylioleaattia laimennetiin 1:1 heksaanilla, jolloin standardien pitoisuudet olivat noin 1 mg/ml. Nämä osoittautuivat kuitenkin liian väkeviksi liuoksiksi. Standardiaineiden vasteet saatiin sopivan suuruisiksi, kun perusliuoksia pipetoitiin 100 µl automaattipipetillä vialleihin, joihin lisättiin 1 ml heksaania. Tällöin aineiden pitoisuus oli noin 200 µg/ml.

***Taulukko 9. Metyyliesterien standardiliuokset***

| | *Punnittu [g]* | *Perusliuoksen pitoisuus [mg/ml]* | *Ajoliuoksen pitoisuus [mg/ml]* |
|---|---|---|---|
| 12:00 | 0,0224 | 2,24 | 0,204 |
| 14:00 | 0,0204 | 2,04 | 0,185 |
| 16:00 | 0,0226 | 2,26 | 0,205 |
| 16:01 | 0,0210 | 2,10 | 0,191 |
| 17:00 | 0,0197 | 1,97 | 0,179 |
| 18:00 | 0,0205 | 1,03 | 1,025 |
| 18:01 | 0,0265 | 2,65 | 1,325 |
| 18:02 | 0,0244 | 2,44 | 0,222 |
| 18:03 | 0,0305 | 3,05 | 0,277 |
| 20:00 | 0,0199 | 1,99 | 0,181 |
| 20:01 | 0,0268 | 2,68 | 0,244 |
| 22:00 | 0,0229 | 2,29 | 0,208 |
| 22:01 | 0,0294 | 2,94 | 0,267 |

Kun näytteelle oli löydetty sopiva laimennossuhde, varmistettiin kolonnin resoluutio näytteellä, joka sisälsi yhtä paljon metyylistearaattia ja metyylioleaattia. Yhdisteet näkyivät omina piikkeinään ja niiden retentioajat erosivat toisistaan 20 sekuntia.

Standardiaineet ajettiin yksittäin, jonka jälkeen standardeista valmistettiin esteriseos, johon pipetoitiin metyylistearaatin perusliuosta 2 ml ja muiden estereiden perusliuoksia 1 ml. Yksittäisen standardin pitoisuus seoksessa ilmenee taulukosta 9 ja retentioajat taulukosta 7. Liitteessä 1b on kromatogrammi metyyliesteristandardiseoksesta.

## 8.4 Näyteajot

Käytettävästä sisäisestä standardista, metyyliheptadekanoaatista, valmistettiin perusliuos, jonka pitoisuus oli 1,028 mg/ml. Kutakin biodieselnäytettä punnittiin noin 20 mg 100 ml mittapulloon, yhtä näytettä yhteen pulloon, lisättiin 10 ml sisäisen standardin perusliuosta ja täytettiin heksaanilla. Tällöin sisäisen standardin pitoisuus valmiissa liuoksessa oli 0,1028 mg/ml. Vertailemalla piikkien pinta-aloja tunnetun piikin pitoisuuteen saatiin selvitettyä näytteen määrä.

Biodieselin esteripitoisuus lasketaan standardissa EN 14103 mainitun yhtälön (8) mukaan:

$$C = \frac{(\Sigma A) - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \cdot 100\% \qquad (8),$$

jossa C = biodieselin esteripitoisuus [m-%]

$\sum A$ = piikkien kokonaispinta-ala

$A_{EI}$ = sisäisen standardin pinta-ala

$C_{EI}$ = sisäisen standardin pitoisuus [mg/ml]

$V_{EI}$ = sisäisen standardin tilavuus [ml]

m = näytteen massa [mg]

Puhdistamattomasta rypsiöljystä valmistetulle, vesipestylle biodieselnäytteelle esteripitoisuus on

$$C = \frac{651893 - 218181}{218181} \cdot \frac{1{,}028 mg/ml \cdot 10 ml}{22{,}0 mg} \cdot 100\%$$

=92,9 %

Vesipestyn biodieselnäytteen retentioajat ja kromatogrammi on esitetty liitteessä 2.

***Taulukko 10. Eri biodieselnäytteiden esteripitoisuuksia***

| | *Vesipesty biodiesel puhtaasta öljystä* | *Pesemätön biodiesel puhtaasta öljystä* | *Vesipesty biodiesel ei-puhtaaasta öljystä* |
|---|---|---|---|
| Biodiesel valmistettu ja analysoitu ilman säilytystä | 93,7 % | 94,4 % | 92,9 % |
| Biodiesel säilytetty huoneenlämmössä 2 kk | 90,1 % | 90,3 % | 89,1 % |
| Rypsiöljy säilytetty huoneenlämmössä 2 kk | 92,9 % | 92,3 % | 88,8 % |

Näytteiden esteripitoisuus vaihtelee välillä 88,8 – 94,4 % (taulukko 10). Esteripitoisuus voidaan nostaa biodieselstandardin vaatimuksen mukaiseen yli 96,5 m-% pidentämällä hieman esteröintiaikaa sekä varmistamalla riittävä lämmitys esteröinnin aikana.

Yhden mittaussarjan perusteella voidaan tehdä vain alustavia päätelmiä rypsiöljyn ja biodieselin varastoinnin vaikutuksesta biodieselin laatuun. Esteripitoisuuden vaihtelun aiheuttava suurin tekijä on esteröitymisen onnistuminen itsessään. Raaka-aineena käytetyn rypsiöljyn puhtausasteella tai biodieselin vesipesulla ei näyttäisi olevan suurta merkitystä biodieselin esteripitoisuuteen. Sen sijaan biodieselin säilyttäminen huoneenlämpötilassa noin kahden kuukauden ajan alentaa esteripitoisuutta noin 3-4 prosenttiyksikköä.

Yksittäisen metyyliesterin esteripitoisuus biodieselissä lasketaan yhtälön 9 mukaan

$$C_i = \frac{A_i}{(\Sigma A) - A_{EI}} \cdot 100\% \qquad (9),$$

jossa $C_i$ =yksittäisen esterin pitoisuus [%]

$A_i$ =kyseisen esterin antama pinta-ala

$\sum A$ =kaikkien esterien pinta-ala

$A_{ei}$ =sisäisen standardin pinta-ala

Puhdistamattomasta rypsiöljystä valmistetun, vesipestyn biodieselin metyylilinoleaatin pitoisuus on yhtälön 9 mukaisesti (kts Liite 2):

$$C_{18:2} = \frac{90704}{651890 - 218181} \cdot 100\%$$

=20,9 %

Yksittäisten metyyliesterien osuudet kokonaisesteripitoisuudesta on esitetty taulukossa 11. Laskuissa on huomioitu piikit, jotka on voitu tunnistaa varmuudella standardien avulla.

***Taulukko 11. Yksittäisten esterien osuudet***

| *Metyyliesteri* | *Prosenttiosuus* |
|---|---|
| 16:00 | 3,2 |
| 16:01 | 0,2 |
| 18:00 | 1,4 |
| 18:01 | 56,9 |
| 18:02 | 20,9 |
| 18:03 | 10,9 |
| 20:00 | 0,4 |
| 20:01 | 0,9 |
| 22:00 | 1,1 |
| 22:01 | 0,9 |
| 24:00 | 2,9 |
| 24:01 | 0,2 |
| Yhteensä | 100,0 |

# 9 Glyseroli- ja glyseridipitoisuuksien määrittäminen

Biodieselin sisältämät glyseridit ovat joko kokonaan tai osin reagoimatta jääneitä öljy- tai rasvamolekyylejä. Glyseroli on puolestaan esteröintireaktion toinen lopputuote, jota voi olla jäänyt pieniä pitoisuuksia biodieseliin. Sekä glyseroli että glyseridit huonontavat polttoaineen palamisominaisuuksia. Glyseroli voidaan poistaa pesemällä valmis tuote vedellä, mutta glyseridien määrää alennetaan parhaiten esteröintiprosessia tehostamalla.

## 9.1. Menetelmän kuvaus

Biodieselin glyseroli- ja glyseridipitoisuuksia määritettäessä sovelletaan standardia SFS-EN 14105, ”Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents (Reference method)”.

Glyseroli ja glyseridit ovat huonosti haihtuvia yhdisteitä, jolloin niiden erottaminen ja tunnistaminen sellaisenaan kaasukromatografisesti on hankalaa. Glyserolista ja glyserideistä valmistetaan silyylijohdannainen, jolloin yhdisteet muuttuvat haihtuvampaan muotoon ja ne erottuvat kolonnissa. Glyserolin sekä mono-, di- ja triglyseridien määritys perustuu hydroksyyliryhmien silyloimiseen, joka tehdään N-metyyli-N-trimetyylisilyylitrifluoro-asetamidilla (MSTFA) pyridiinin läsnä ollessa. Silyloimiseen voidaan käyttää myös N,O-bis-trimetyylisilyylitrifluoroasetamidia (BSTFA), mutta se ei ole yhtä tehokas silylointiaine kuin MSTFA. Kumpaakin ainetta käytettäessä tarvitaan silylointiseoksen lämmitys 70 °C lämpötilassa tai muutoin on käytettävä pyridiiniä katalyyttinä silyloinnin onnistumiseksi.

Silyloitujen johdannaisten näyte voidaan analysoida kaasukromatografilla, jossa käytettävän kolonnin sidosfaasina on pooliton dimetyylipolysiloksaani tai 5%difenyyli-95%dimetyyli-polysiloksaani. Edellisen kolonnin kaupallisia nimiä ovat muun muassa HP-1 ja DP-1 ja jälkimmäisen HP-5, DB-5 ja ZB-5. Standardissa mainitun kolonnin pituus on 10 m, sisähalkaisija 0,32 mm ja stationäärifaasin paksuus 0,1 µm. Kantajakaasuna standardissa mainitaan vety. Määrityksessä käytettiin ZB-5 – merkkistä kolonnia, jonka pituus on 15 m, sisähalkaisija 0,32 mm ja stationäärifaasi oli paksumpi

kuin standardissa mainittu, 0,25 µm. Kantajakaasuna käytettiin vedyn sijasta typpeä. (Taulukko 12)

Analyysissä käytettiin kahta sisäistä standardia, 1,2,4-butaanitriolia ja trioktanoyyliglyserolia. 1,2,4-butaanitrioli toimi sisäisenä standardina määritettäessä glyserolipitoisuutta. Trioktanoyyliglyseroli oli glyseridien standardiaine. Butaanitrioli toimi samalla herkkänä indikaattorina silyloitumisen onnistumiselle. Jos silyloituminen ei ole ollut täydellistä eli kaikki kolme hydroksyyliryhmää eivät ole silyloituneet, 1,2,4-butaanitriolin piikki jakautuu kahteen. Kromatogrammissa yhdisteryhmien erottuminen on olennaista, ei eri yhdisteiden. Glyseroli ja 1,2,4-butaanitrioli eluoituvat jo alle 100 °C lämpötilassa.

Standardin ohjeen mukaan näyte injektoidaan suoraan kolonniin. Injektointilaitteessa oli puutteita neulan ohjauksen suhteen, joten neulat vääntyivät lähes joka kerta yritettäessä suoraa kolonniin injektointia. Oli siis palattava perinteiseen höyrystävään näytteensyöttöön. Tällöin havainnoitavat pitoisuudet ovat hieman suurempia kuin käytettäessä suoraa kolonniin injektointia. Pidemmän kolonnin ja paksumman sisäfaasin vuoksi yhdisteet retentoituvat myöhemmin kuin käytettäessä standardin mukaista kolonnia. Lämpötilaohjelmaa täytyi muokata; injektorin lämpötilaa korotettiin ja uunin lämpötilaohjelmaa pidennettiin hidastamalla lämpötilan nousunopeutta ajo-ohjelman loppupuolella.

***Taulukko 12. Kaasukromatografin ajo-olosuhteet glyserolimäärityksessä***

| | *Standardi* | *Käytäntö* |
|---|---|---|
| Kolonni | | ZB-5 |
| Pituus | 10 m | 15 m |
| Sisähalkaisija | 0,32 mm | 0,32 mm |
| Stationäärifaasin paksuus | 0,1 µm | 0,25 µm |
| Injektointitekniikka | Suora | Höyrystävä |
| Injektointitilavuus | 1µl | 1µl |
| Uunin lämpötilaohjelma | | |
| Alkulämpötila | 50°C, jossa 1 min | 50°C, jossa 1 min |
| Nousunopeus | 15°C/min, kunnes 180°C | 15°C/min, kunnes 180°C |
| | 7°C/min, kunnes 230°C | 7°C/min, kunnes 230°C |
| | 10°C/min, kunnes 370°C | 5°C/min, kunnes 360°C |
| Loppulämpötila | 370°C, jossa 5 min | 360°C, jossa 20 min |
| Kokonaiskesto | 34,8 min | 62,8 min |
| Kantajakaasu | $H_2$ tai He | $N_2$ |
| Kantajakaasun paine | 80 kPa | 20 kPa |

Taulukossa 12 on esitetty sekä standardissa mainitut että glyserolimäärityksessä käytetyt olosuhteet. Kolonnin lisäksi taulukon 12 menetelmät erosivat toisistaan käytetyn injektointitekniikan, uunin lämpötilaohjelman sekä kantajakaasun suhteen. Määrityksessä injektorin lämpötila oli 120 °C ja kantajakaasuna käytettiin typpeä. Kun uunin lämpötila oli 50 °C, kantajakaasun paine oli 20 kPa ja virtausnopeus 1,08 ml/min. Uunin loppulämpötilassa 360 °C virtausnopeus oli enää 0,354 ml/min.

### 9.2. Liuosten ja näytteiden valmistus

Glyseroli- ja glyseridimäärityksessä tarvittavat reagenssit ja liuottimet:

N-metyyli-N-trimetyylisilyylitrifluoroasetamidi
Pyridiini
Heksaani
1,2,4-butaanitrioli
Trioktanoyyliglyseroli
Glyseroli
1-mono-oleoyyliglyseroli (mono-oleiini)
1,3-dioleyyliglyseroli (dioleiini)
1,2,3-trioleyyliglyseroli (trioleiini)

Sisäisistä standardeista valmistettiin perusliuokset; butaanitriolin pitoisuus oli noin 1 mg/ml ja trioktanoyyliglyserolin 8 mg/ml. Glyseroliliuos valmistettiin välilaimennoksen avulla, jolloin loppupitoisuus oli 0,626 mg/ml. Kaikissa liuoksissa liuottimena käytettiin pyridiiniä. Mono-, di- ja trioleiinista valmistettiin glyseridiliokset, joiden pitoisuudet olivat noin 5 mg/ml (Taulukko 13). Standardiliuokset ajettiin ensin yksittäin, jotta retentioajat saatiin selville.

***Taulukko 13. Glyseroli- ja glyseridimäärityksessä käytetyt liuokset***

| | *Punnittu [mg]* | *Tilavuus [ml]* | *Pitoisuus [mg/ml]* | *Laimennos* | *Pitoisuus [mg/ml]* |
|---|---|---|---|---|---|
| Glyseroli (0,5 mg/ml) | 62,6 | 10 | 6,26 | 1:10 | 0,626 |
| Mono-oleiini (5 mg/ml) | 51,5 | 10 | 5,15 | | |
| Dioleiini (5 mg/ml) | 51,2 | 10 | 5,12 | | |
| Trioleiini (5 mg/ml) | 103,0 | 20 | 5,15 | | |
| 1,2,4-butaanitrioli (1 mg/ml) | 63,1 | 50 | 1,262 | | |
| 1,2,3-trikaproyyliglyseroli (8 mg/ml) | 84,5 | 10 | 8,45 | | |

Näytettä punnittiin noin 100 mg näytevialliin, lisättiin 80 µl 1,2,4-butaaanitrioli-liuosta ja 100 µl trioktanoyyliglyseroli-liuosta sisäisiksi standardeiksi sekä 100 µl MSTFA. Viallit suljettiin tiiviisti ja sekoitettiin huolellisesti. Viidentoista minuutin kuluttua vialliin lisättiin 500 µl heksaania. Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaiskoetta.

## 9.3. Tulokset

Glyserolin määrityksessä sisäisenä standardina käytettiin 1,2,4 –butaanitriolia. Glyserolipitoisuus lasketaan standardissa EN-14105 mainitun yhtälön (10) mukaan, jossa $a_g$ ja $b_g$ ovat glyserolin kalibrointisuorasta (yhtälö 11) saatavat vakiot.

$$G = \left( a_g \left( \frac{A_g}{A_{ei}} \right) + b_g \right) \cdot \left( \frac{M_{ei}}{m} \right) \cdot 100\% \qquad (10),$$

jossa

G= glyserolin prosenttiosuus

$a_g$ ja $b_g$ =glyserolin kalibrointisuorasta saatavat vakiot

$A_g$ =glyserolin pinta-ala

$A_{ei}$= sisäisen standardin pinta-ala

$M_{ei}$= sisäisen standardin massa [mg]

m= näytteen massa [mg]

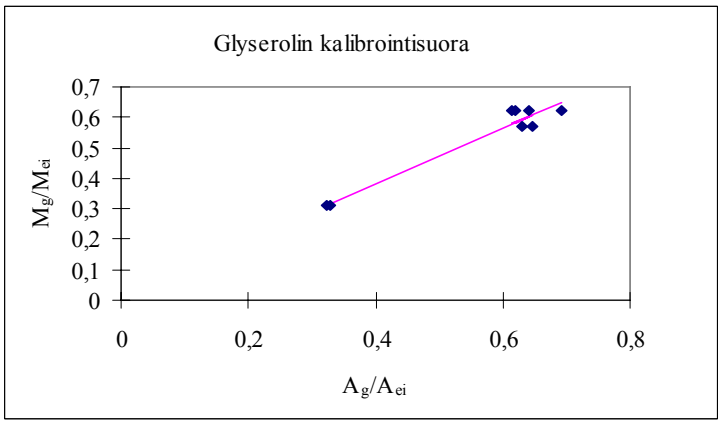
Glyserolin kalibrointisuora:

$$\frac{M_g}{M_{ei}} = a_g \frac{A_g}{A_{ei}} + b_g \qquad (11),$$

jossa $M_g$=glyserolin massa [mg]

$M_{ei}$=sisäisen standardin massa [mg]

Glyserolin kalibrointisuoraa varten puhtaasta glyserolista valmistetaan standardiliuokset, joiden avulla määritetään glyserolin ja sisäisen standardin piikkien pinta-alojen ja näytemäärien välinen korrelaatio. Tämän korrelaation pitäisi standardin mukaan olla vähintään 0,95, tässä päästiin 0,98. Glyserolin ja sisäisen standardin massasuhde oli välillä 0,06-0,62 ja glyserolistandardien pitoisuus 0,005-0,05 m-%.




Kuva 2. Glyserolin kalibrointisuora.

Kalibrointisuoralta saadaan pistejoukon pienimmän neliösumman menetelmällä kulmakertoimen $a_g$ arvoksi 0,91 ja leikkauspisteen $b_g$ arvoksi 0,019.

Pesemättömälle biodieselnäytteelle glyserolipitoisuus on laskettu yhtälön 10 mukaan, muille näytteille pitoisuudet ovat taulukossa 14.

$$G = \left(0{,}91069 \cdot \left(\frac{525394}{340026}\right) + 0{,}018911\right) \cdot \left(\frac{0{,}10096mg}{127{,}8mg}\right) \cdot 100\%$$

= 0,1127 m-%
≈ 0,11 m-%

Glyserolipiikin pinta-alavasteen arvolla 2000 biodieselnäytteen vapaan glyserolin pitoisuuksi tulee 0,002 massaprosenttia. Tämä on huomattavasti alle standardin raja-arvon 0,02 m-%, jolloin pinta-alavasteen havainnointirajaksi voidaan asettaa kyseinen 2000. Tällä havainnointirajalla vesipestyissä biodieselnäytteissä glyserolipiikkiä ei esiinny lainkaan (Liitteet 3a ja 3 b), jolloin näytteen glyserolipitoisuus jää alle 0,002 m-%. Pesemättömissä biodieselnäytteissä glyserolipiikki sen sijaan näkyy hieman ennen sisäisen standardin piikkiä (Liitteet 4a ja 4b). Pesemättömän biodieselin glyserolipitoisuus vaihteleekin välillä 0,11–0,13 m-%, jolloin standardin raja-arvo 0,02 m-% ylittyy (taulukko 14).

***Taulukko 14. Näytteiden glyserolipitoisuudet***

| | *Glyserolia, m-%* |
|---|---|
| Pesemätön RME ei-puhtaasta rypsiöljystä | 0,11 |
| Pesemätön RME puhtaasta rypsiöljystä | 0,13 |
| Pesty RME ei-puhtaasta rypsiöljystä | alle 0,002 |
| Pesty RME puhtaasta rypsiöljystä | alle 0,002 |
| Standardin raja-arvo | *max. 0,02* |

Biodieselissä näyttäisi olevan vain hieman monoglyseridiä, eli esteröityminen on reaktiona mennyt käytännöllisesti loppuun. Glyseridipitoisuuksien määrittäminen ei kuitenkaan onnistunut odotetulla tavalla useiden tekijöiden vuoksi. Ohjeen mukaista kolonnia ei ollut saatavilla; paksumpi sisäfaasi hidastaa glyseridien erottumista. Myös typen käyttö kantajakaasuna vedyn sijaan hidastaa erottumista. Lisäksi silyloimisen täydellinen onnistuminen oli epävarmaa, koska 2,4-butaanitriolin piikki oli jakautunut osittain kahdeksi. Käytetty injektointitapa saattaa aiheuttaa epäherkkyyttä. Myös glyseridien standardin mukaisen sisäisen standardin määrittely oli epäselvää. Tässä työssä trikaprinin (glyserolin triheksanoaatti) sijasta käytettiin trikapryliiniä (glyserolin trioktanoaatti), jonka moolimassa on viidenneksen suurempi kuin trikaprinin. Kansainvälisissä standardeissa olisikin yksikäsitteisempää käyttää kemikaaleille CAS-rekisterinumeroa (Chemical Abstract Service) nimen lisäksi. Taulukossa 15 on mainittu kaikki tässä erikoistyössä käytetyt kemikaalit.

***Taulukko 15. Erikoistyössä käytetyt kemikaalit***

| ***Yhdisteen nimi*** | ***CAS-numero*** | ***Valmistaja*** | ***Puhtausaste*** |
|---|---|---|---|
| Metyylilauraatti | 111-82-0 | Fluka | 99,50 % |
| Metyylimyristaatti | 124-10-7 | Fluka | 99,50 % |
| Metyylipalmitaatti | 112-39-0 | Fluka | 99,50 % |
| Metyylipalmitoleaatti | 1120-25-8 | Sigma | 99 % |
| Metyyliheptadekanoaatti | 1731-92-6 | Fluka | 99 % |
| Metyylistearaatti | 112-61-8 | Fluka | 99,50 % |
| Metyylioleaatti | 112-62-9 | Sigma | 99 % |
| Metyylilinoleaatti | 112-63-0 | Sigma | 99 % |
| Metyylilinolenaatti | 301-00-8 | Sigma | 99 % |
| Meyyliarakhidaatti | 1120-28-1 | Fluka | 99,50 % |
| Metyylieikosanoaatti | 2390-09-2 | Fluka | 98 % |
| Metyylibehenaatti | 929-77-1 | Fluka | 99 % |
| Metyylierukaatti | 1120-34-9 | Fluka | 99 % |
| Mono-oleiini 1-oleyyli-rac-glyseroli | 111-03-5 | Sigma | 99 % |
| Dioleiini 1,3-dioleiini | 2465-32-9 | Sigma | 99 % |
| Trioleiini Glyseryylitrioleaatti | 112-32-7 | Sigma | 99 % |
| Glyseryylitrioktanoaatti =tricaprylin | 538-23-8 | Sigma | 99 % |
| Metanoli | 67-56-1 | Fluka | 99,80 % |
| 2-propanoli | 67-63-0 | Rathburn | 99,70 % |
| Natriumhydroksidi | 1310-73-2 | Merck | 99 % |
| Heksaani | 110-54-3 | Merck | 99 % |
| Kaliumjodidi | 7681-11-0 | J.T. Baker Chemicals | 99,90 % |
| Tärkkelys | 90005-25-8 | Merck | pro analysi |
| Natriumtiosulfaatti | 10233-00-8 | Riedel-deHaën | 99,50 % |
| Sykloheksaani | 110-82-7 | Riedel-deHaën | 99,50 % |
| Etikkahappo | 64-19-7 | Merck | 99,50 % |
| Jodimonokloridi | | Merck | 98 % |
| Kaliumhydroksidi | 1310-58-3 | Merck | ampulli |
| Dietyylieetteri | 60-29-7 | Rathburn | tislattu laatu |
| Fenoliftaleiini | | Merck | 95 % |
| 1,2,4-butaanitrioli | 3068-00-6 | Fluka | 99 % |
| Glyseroli | 56-81-5 | Merck | 99 % |

# 10 Johtopäätökset

Biodieselstandardin vaatimukset täyttävää biodieseliä voidaan valmistaa pienessä mittakaavassa. Kromatografisten menetelmien hyödyntäminen tilakohtaisesti edellyttää kenttämittaukseen soveltuvia laitteistoja. Titrimetriset menetelmät ovat yksinkertaisia, ja ne soveltuvat paikalliseen laadunvalvontaan, samoin tiheyden ja viskositeetin määrittäminen. Onnistuneesta esteröintireaktiosta kertoo selvästi havainnoitava glyserolikerroksen erottuminen. Edullisin menetelmä biodieselin laadun parantamiseksi on sen vesipesu, jolloin glyserolin jäänteet saadaan poistettua biodieselistä kokonaan. Vesikerroksen laskeutuminen vie kuitenkin aikaa, mutta laadun varmistamiseksi

laskeutumisajan on oltava riittävän pitkä. Myös biodieselin saantoa voidaan parantaa antamalla biodieselin erottua kunnolla.

Siten onnistunut paikallinen tuotanto vaatii prosessin eri osavaiheiden hallintaa sekä paikallista, kohtuullisen yksinkertaista laadun valvontaa. Mitään periaatteellista estettä paikallisesti tuotetun biodieselin myynnille ulkopuolisille käyttäjille ei ole.

Biodieselin valmistusprosessissa ei voida suoraan parantaa säilyvyyttä tai kylmänkestävyyttä, mutta biodieselin käytön kannalta nämä ovat olennaisia ominaisuuksia. Rypsiöljyn sisältämät kaksoissidokset ovat eduksi käytettäessä biodieseliä kylmissä olosuhteissa, mutta samalla ne hapettuvat helposti. Biodieselin säilyvyyden parantamiseksi on tehtävä vielä kehitystyötä.

LIITTEET Retentioajat ja pinta-alavasteet sekä kromatogrammi:

1 a ja b, Metyyliesteristandardiseos
2, Vesipesty biodiesel (esteripitoisuus)
3 a ja b, Vesipesty biodiesel (glyserolipitoisuus)
4 a ja b, Pesemätön biodiesel (glyserolipitoisuus)

Liite 1a

# Area Percent Report

ata File Name : C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAM\028F0801.D
perator : Leena Malkki
nstrument : GC/FID
ample Name : uusistdseos
un Time Bar Code:
cquired on : 17 Jan 05 04:00 PM
eport Created on: 22 Sep 06 09:42 AM

Page Number : 1
Vial Number : 28
Injection Number : 1
Sequence Line : 8
Instrument Method: AFAME.MTH
Analysis Method : AFAME.MTH

ig. 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAM\028F0801.D

| Pk# | Ret Time | Area | Height | Type | Width | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 11.976 | 368299 | 67156 | BV | 0.076 | 7.6349 |
| 2 | 15.376 | 346822 | 80530 | BV | 0.060 | 7.1897 |
| 3 | 18.570 | 400070 | 82274 | BV | 0.067 | 8.2935 |
| 4 | 18.991 | 385997 | 85437 | VB | 0.063 | 8.0018 |
| 5 | 20.065 | 329589 | 71894 | BB | 0.061 | 6.8325 |
| 6 | 21.537 | 340373 | 57363 | BV | 0.078 | 7.0560 |
| 7 | 21.856 | 504479 | 95435 | VV | 0.070 | 10.4580 |
| 8 | 22.516 | 453782 | 94289 | VV | 0.070 | 9.4070 |
| 9 | 23.436 | 518634 | 109463 | BV | 0.065 | 10.7514 |
| 10 | 24.280 | 308390 | 56376 | PV | 0.072 | 6.3930 |
| 11 | 24.574 | 350994 | 68880 | VV | 0.070 | 7.2762 |
| 12 | 26.803 | 165366 | 32454 | BV | 0.072 | 3.4281 |
| 13 | 27.124 | 333459 | 62861 | VV | 0.072 | 6.9127 |
| 14 | 31.893 | 17616 | 2910 | BB | 0.087 | 0.3652 |

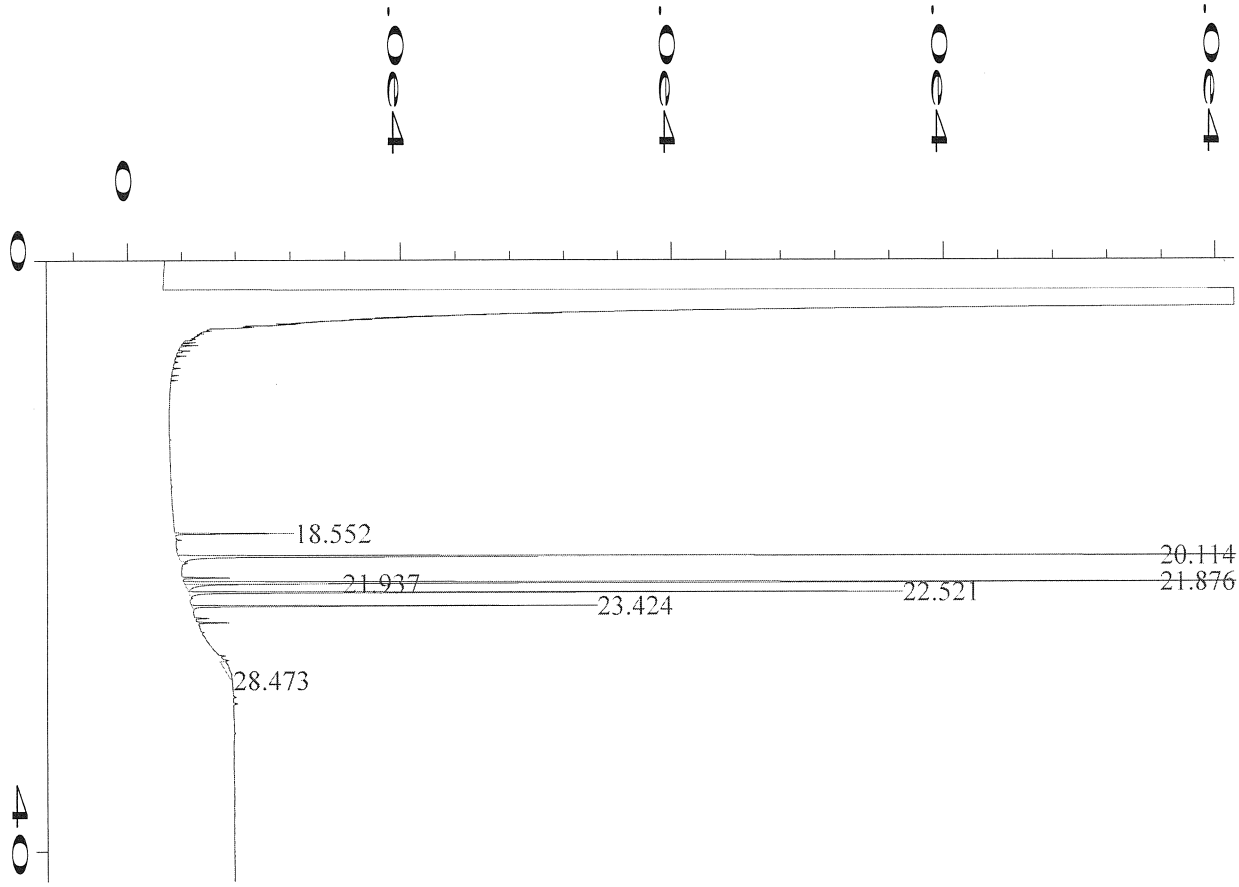
otal area = 4823872

Liite 1b




C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAM\02

Liite 2




==========

Area Percent Report

==========

ata File Name : C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAM\023F0801.D
perator : Leena Malkki
nstrument : GC/FID
ample Name : pep.sis
un Time Bar Code:
cquired on : 22 Nov 04 05:42 PM
eport Created on: 22 Sep 06 09:39 AM

Page Number : 1
Vial Number : 23
Injection Number : 1
Sequence Line : 8
Instrument Method: AFAME.MTH
Analysis Method : AFAME.MTH

ic 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAM\023F0801.D

| Pk# | Ret Time | | Area | Height | Type | Width | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18.552 | 16:00 | 13690 | 4400 | BB | 0.048 | 2.1820 |
| 2 | 20.114 | 17:00 | 215881 | 52772 | BV | 0.059 | 34.4094 |
| 3 | 21.876 | 18:01 | 223419 | 56213 | BV | 0.056 | 35.6108 |
| 4 | 21.937 | 18:01 | 23508 | 5803 | VV | 0.068 | 3.7470 |
| 5 | 22.521 | 18:02 | 90704 | 26295 | VV | 0.051 | 14.4574 |
| 6 | 23.424 | 18:03 | 47470 | 14885 | BV | 0.049 | 7.5663 |
| 7 | 28.473 | | 12718 | 62 | VB | 2.422 | 2.0271 |

otal area = 627391

==========

Area Percent Report

Liite 3a

ata File Name : C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAMA\029F0101.D
perator : Leena Malkki
nstrument : GC/FID
ample Name : pept1.1a
un Time Bar Code:
cquired on : 21 Mar 05 09:22 AM
eport Created on: 22 Sep 06 09:47 AM

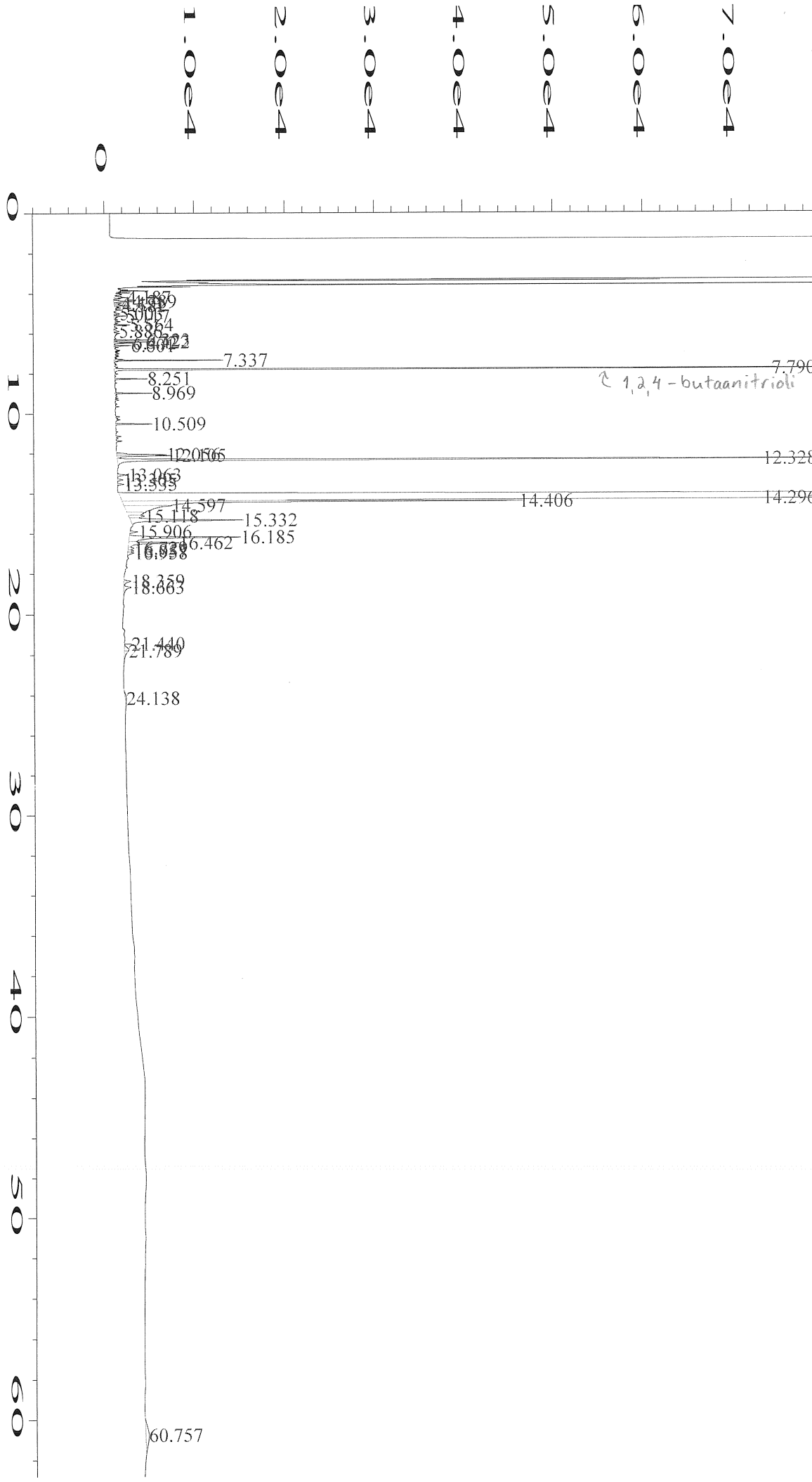
Page Number : 1
Vial Number : 29
Injection Number : 1
Sequence Line : 1
Instrument Method: AGLYSE.MTH
Analysis Method : AGLYSE.MTH

ig. 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAMA\029F0101.D

| Pk# | Ret Time | | Area | Height | Type | Width | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.187 | | 3866 | 1448 | VV | 0.036 | 0.0526 |
| 2 | 4.389 | | 7073 | 2142 | VV | 0.045 | 0.0963 |
| 3 | 4.471 | | 2451 | 804 | VV | 0.041 | 0.0334 |
| 4 | 4.582 | | 2411 | 845 | VV | 0.041 | 0.0328 |
| 5 | 5.003 | | 2219 | 634 | VV | 0.048 | 0.0302 |
| 6 | 5.117 | | 3687 | 1340 | VV | 0.040 | 0.0502 |
| 7 | 5.564 | | 3809 | 1772 | PV | 0.035 | 0.0518 |
| 8 | 5.886 | | 2392 | 575 | PV | 0.061 | 0.0326 |
| 9 | 6.323 | | 6840 | 3765 | VV | 0.028 | 0.0931 |
| 10 | 6.422 | | 6582 | 3663 | VV | 0.028 | 0.0896 |
| 11 | 6.472 | | 3951 | 2139 | VV | 0.029 | 0.0538 |
| 12 | 6.601 | | 3983 | 1932 | VV | 0.032 | 0.0542 |
| 13 | 7.337 | | 20397 | 12162 | VV | 0.026 | 0.2777 |
| 14 | 7.790 | but. trioli | 314045 | 160415 | VV | 0.030 | 4.2749 |
| 15 | 8.251 | | 6605 | 3721 | VV | 0.028 | 0.0899 |
| 16 | 8.969 | | 7786 | 4217 | VV | 0.029 | 0.1060 |
| 17 | 10.509 | | 9352 | 4144 | VB | 0.035 | 0.1273 |
| 18 | 12.056 | | 17633 | 5558 | BV | 0.046 | 0.2400 |
| 19 | 12.105 | | 18823 | 6203 | VV | 0.045 | 0.2562 |
| 20 | 12.328 | | 298345 | 96593 | VV | 0.047 | 4.0612 |
| 21 | 13.063 | | 5164 | 1218 | BV | 0.064 | 0.0703 |
| 22 | 13.305 | | 2901 | 639 | VV | 0.067 | 0.0395 |
| 23 | 13.535 | | 2649 | 725 | VB | 0.055 | 0.0361 |
| 24 | 14.296 | | 6073874 | 628972 | BV | 0.121 | 82.6805 |
| 25 | 14.406 | | 211736 | 44708 | VV | 0.065 | 2.8823 |
| 26 | 14.597 | | 68571 | 5332 | VV | 0.157 | 0.9334 |
| 27 | 15.118 | | 12409 | 1785 | VV | 0.086 | 0.1689 |
| 28 | 15.332 | | 63687 | 12598 | VV | 0.073 | 0.8669 |
| 29 | 15.906 | | 3832 | 930 | PV | 0.057 | 0.0522 |
| 30 | 16.185 | | 68367 | 12385 | PV | 0.080 | 0.9306 |
| 31 | 16.462 | | 29954 | 5640 | VV | 0.077 | 0.4077 |
| 32 | 16.729 | | 4216 | 672 | VV | 0.080 | 0.0574 |
| 33 | 16.857 | | 3200 | 665 | VV | 0.068 | 0.0436 |
| 34 | 16.958 | | 4348 | 728 | VV | 0.077 | 0.0592 |
| 35 | 18.359 | | 5441 | 813 | BV | 0.090 | 0.0741 |
| 36 | 18.663 | | 7677 | 816 | VB | 0.129 | 0.1045 |
| 37 | 21.440 | | 6209 | 872 | BV | 0.166 | 0.0845 |
| 38 | 21.789 | | 4945 | 462 | VB | 0.178 | 0.0673 |
| 39 | 24.138 | | 2169 | 116 | BV | 0.228 | 0.0295 |
| 40 | 60.757 | | 22600 | 374 | BB | 0.808 | 0.3076 |

otal area = 7346197

Liite 3b




C:\HPCHEM\BATALEENAMA\

Liite 4a

# Area Percent Report

ata File Name : C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAMA\027F0201.D
perator : Leena Malkki
nstrument : GC/FID
ample Name : epept1.2a
un Time Bar Code:
cquired on : 16 Mar 05 04:00 PM
eport Created on: 22 Sep 06 09:45 AM

Page Number : 1
Vial Number : 27
Injection Number : 1
Sequence Line : 2
Instrument Method: AGLYSE.MTH
Analysis Method : AGLYSE.MTH

g. 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAMA\027F0201.D

| Pk# | Ret Time | | Area | Height | Type | Width | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.180 | | 2907 | 988 | VV | 0.042 | 0.0290 |
| 2 | 4.379 | | 6328 | 2738 | VV | 0.034 | 0.0631 |
| 3 | 4.565 | | 2768 | 740 | VV | 0.050 | 0.0276 |
| 4 | 4.998 | | 2023 | 630 | VV | 0.049 | 0.0202 |
| 5 | 5.107 | | 2966 | 1385 | VV | 0.032 | 0.0296 |
| 6 | 5.396 | | 2620 | 1018 | VV | 0.038 | 0.0261 |
| 7 | 5.561 | | 4888 | 2353 | VV | 0.033 | 0.0488 |
| 8 | 5.984 | | 2012 | 595 | VV | 0.048 | 0.0201 |
| 9 | 6.320 | | 2493 | 1269 | VV | 0.030 | 0.0249 |
| 10 | 6.471 | | 3887 | 2177 | VV | 0.028 | 0.0388 |
| 11 | 6.832 | | 2123 | 1169 | VV | 0.028 | 0.0212 |
| 12 | 7.039 | glyseroli | 568867 | 277604 | VV | 0.030 | 5.6752 |
| 13 | 7.337 | | 23587 | 13703 | VV | 0.027 | 0.2353 |
| 14 | 7.787 | but. trioli | 317498 | 161663 | VV | 0.030 | 3.1675 |
| 15 | 8.250 | | 4881 | 2580 | VV | 0.029 | 0.0487 |
| 16 | 8.968 | | 8422 | 4618 | VV | 0.028 | 0.0840 |
| 17 | 10.509 | | 11612 | 5006 | BB | 0.036 | 0.1158 |
| 18 | 11.370 | | 2064 | 841 | BV | 0.037 | 0.0206 |
| 19 | 12.060 | | 22266 | 6849 | BV | 0.048 | 0.2221 |
| 20 | 12.110 | | 23192 | 7515 | VV | 0.046 | 0.2314 |
| 21 | 12.336 | | 367032 | 117457 | VV | 0.047 | 3.6616 |
| 22 | 13.069 | | 6355 | 1494 | BV | 0.063 | 0.0634 |
| 23 | 13.313 | | 3041 | 735 | VV | 0.063 | 0.0303 |
| 24 | 14.331 | | 7933755 | 736116 | BV | 0.135 | 79.1501 |
| 25 | 14.430 | | 262531 | 60775 | VV | 0.061 | 2.6191 |
| 26 | 14.600 | | 78059 | 7706 | VV | 0.122 | 0.7788 |
| 27 | 15.136 | | 27511 | 3407 | VV | 0.103 | 0.2745 |
| 28 | 15.337 | | 56526 | 6518 | VV | 0.113 | 0.5639 |
| 29 | 15.924 | | 18458 | 2272 | VV | 0.106 | 0.1841 |
| 30 | 16.203 | | 106438 | 18107 | VV | 0.082 | 1.0619 |
| 31 | 16.480 | | 48015 | 8437 | VV | 0.080 | 0.4790 |
| 32 | 16.745 | | 8799 | 1231 | VV | 0.092 | 0.0878 |
| 33 | 16.877 | | 5879 | 1113 | VV | 0.071 | 0.0587 |
| 34 | 16.983 | | 8011 | 1079 | VV | 0.097 | 0.0799 |
| 35 | 17.238 | | 2022 | 304 | VV | 0.085 | 0.0202 |
| 36 | 18.380 | | 8534 | 1222 | BV | 0.091 | 0.0851 |
| 37 | 18.687 | | 12944 | 1273 | VB | 0.123 | 0.1291 |
| 38 | 20.817 | | 5384 | 417 | BV | 0.164 | 0.0537 |
| 39 | 21.181 | | 6391 | 273 | VV | 0.347 | 0.0638 |
| 40 | 21.762 | | 28928 | 932 | VB | 0.388 | 0.2886 |
| 41 | 24.297 | | 5030 | 183 | PV | 0.348 | 0.0502 |
| 42 | 58.162 | | 6640 | 122 | BB | 0.799 | 0.0662 |

otal area = 1.00237E+007

Liite 4b




C:\HPCHEM\1\DATA\LEENAMA\0