

Biodieselin valmistus kasviöljyistä vaihtoesteröintimenetelmällä

Helsingin yliopisto
Matemaattis -luonnontieteellinen
tiedekunta
Kemian laitos
Kemian opettajankoulutusyksikkö
Kandidaatintutkielma

Anna Tähtinen
25.10.2007

Ohjaajat: Mikko Oivanen
Maija Aksela

Sisällysluettelo

<u>Sisällysluettelo.....</u>	<u>3</u>
<u>1 Johdanto.....</u>	<u>4</u>
<u>2 Yleistä biodieselistä.....</u>	<u>5</u>
<u>3 Perinteinen dieselpolttoaine ja dieselmoottori.....</u>	<u>5</u>
<u>4 Rasvat.....</u>	<u>6</u>
<u>4.1 Rasvahapot.....</u>	<u>7</u>
<u>5 Kasviöljyt ja öljykasvit.....</u>	<u>9</u>
<u>5.1 Rapsi ja rypsi.....</u>	<u>10</u>
<u>5.2 Soija.....</u>	<u>10</u>
<u>5.3 Palmuöljy.....</u>	<u>11</u>
<u>6 Kasviöljyjen käyttö biodieselinä.....</u>	<u>12</u>
<u>7 Biodieselin valmistus vaihtoesteröimällä</u>	<u>14</u>
<u>7.1 Kasviöljyjen käyttö.....</u>	<u>14</u>
<u>7.2 Happokatalysointi.....</u>	<u>17</u>
<u>7.3 Emäskatalysointi.....</u>	<u>18</u>
<u>7.4 Entsyymikatalysointi.....</u>	<u>20</u>
<u>7.5 Katalysoimaton vaihtoesteröinti ylikriittisellä alkoholilla.....</u>	<u>20</u>
<u>8 Reaktion päättyminen.....</u>	<u>21</u>
<u>8.1 Vapaa glyseroli.....</u>	<u>21</u>
<u>8.2 Jäännösalkoholi ja -katalyytti.....</u>	<u>22</u>
<u>9 Biodieselin säilyvyys.....</u>	<u>24</u>
<u>10 Kylmäkäyttöominaisuudet.....</u>	<u>24</u>
<u>11 Yhteenveto.....</u>	<u>27</u>
<u>12 Kirjallisuusluettelo.....</u>	<u>29</u>

1Johdanto

Öllyvarojen ehtyminen ja huoli ilmaston lämpenemisen kiihtymisestä luo suuria haasteita tulevaisuuden energiantuotantoon ja -käyttöön. Uusiutuvien energialähteiden lisääminen energiantuotannossa on yksi mahdollinen ratkaisuvaihtoehto.

Uusiutuvia energiamuotoja ovat ne, joita muodostuu jatkuvasti luonnossa erityisesti auringonsäteilyn ansiosta. Näitä ovat aurinko- ja tuulienergia, vesivoima ja vuorovesienergia, bioenergia, sekä maa- ja ilmalämpö. Maapallon kiihtyvä väestönkasvu ja kaupungistuminen kasvattavat energian kulutusta. Suurinta fossiilisten polttoaineiden tarve on liikenteessä. Tämän vuoksi polttoaineiden kehittäminen ympäristöystävällisemmiksi ja moottoreiden kulutuksen pienentäminen ovat yksi tärkeimmistä kasvihuoneilmiötä hidastavista tekijöistä.

Biopolttoaineet ovat uusiutuvia energialähteitä, jotka sitovat kasvaessaan ilmakehästä sen hiilidioksidimäärän mikä vapautuu niitä poltettaessa. Perinteisiä biopolttoaineiden raaka-aineita ovat sokeri, kasviöljyt sekä eläinrasvat. Näistä valmistettuja biopolttoaineita ovat kasviöljy, bioetanolit, alkoholit sekä kiinteät biopolttoaineet. Tärkeää on kiinnittää huomiota biopolttoaineen korjaamiseen ja jalostamiseen. Biopolttoaineeseen ei ole ympäristöystävällistä jos sen tuottaminen kuluttaa suuria määriä fossiilisia polttoaineita, tai saastuttaa ja tuhoaa muuten luontoa.

2Yleistä biodieselistä

Biodieselillä tarkoitetaan yleisesti dieselmootoreissa polttoaineena käytettävää metyyliesterien seosta, joka on tuotettu uusiutuvista lähtöaineista. Kemiallisesti synteesi tapahtuu antamalla eläinrasvan tai kasviöljyn reagoida alkoholin kanssa katalyytin läsnäollessa. Päätuotteena olevan esteriseoksen lisäksi saadaan tällä vaihtoesteröintireaktiolla sivutuotteena glyserolia.

TRIGLYSERIDI + ALKOHOLI + KATALYTTI → ESTERISEOS + GLYSEROLI

Koska näin tuotetun biodieselin lähtöaineet ovat uusiutuvia, voidaan sitä pitää perinteistä dieseliä ja muita fossiilisia polttoaineita ympäristöystävällisempänä (Van Gerpen 2005, Knothe ym.).

E. Duffy ja J. Patrick keksivät triglyseridien vaihtoesteröinnin jo vuonna 1853. Dieselmoottorien kehityksen voidaan katsoa alkaneen 1893, kun keksijä Rudolph Diesel julkaisi artikkelinsa ” *The theory and construction of a rational heat engine*”. Kirjoituksessa kuvattiin uusi mullistavaa tekniikkaa käyttävä moottori, missä ilma puristettiin korkeaan paineeseen ja moottorin lämpötila samalla kohosi. Alkuperäinen dieselmoottori suunniteltiin käyttämään kasviöljyä ja R. Dieselin Pariisin maailmannäyttelyssä 1900 esittelemä moottori kävikin maapähkinäöljyllä (Van Gerpen). Erilaisten kasviöljyjen käytön mahdollisti tuotettu korkea lämpötila.

3Perinteinen dieselpolttoaine ja dieselmoottori

Bensiinimoottorissa sytytys tapahtuu kipinällä. Dieselmoottorissa mäntä puristaa pelkkää ilmaa, jolloin sen paine nousee 30-50 bar ja saavutetaan 500-800 °C lämpötila. Hienona sumuna kuumaan ilmaan ruiskutettu dieselpolttoaine höyrystyy ja syttyy tällöin itsestään. Syttyminen edellyttää polttoaineelta korkeaa setaanilukua ja alhaista oktaanilukua, eli sopivaa tislusalueita. Bensiinillä nämä ominaisuudet ovat päinvastoin, minkä vuoksi dieselmoottori ei toimi tavallisella bensiinillä.

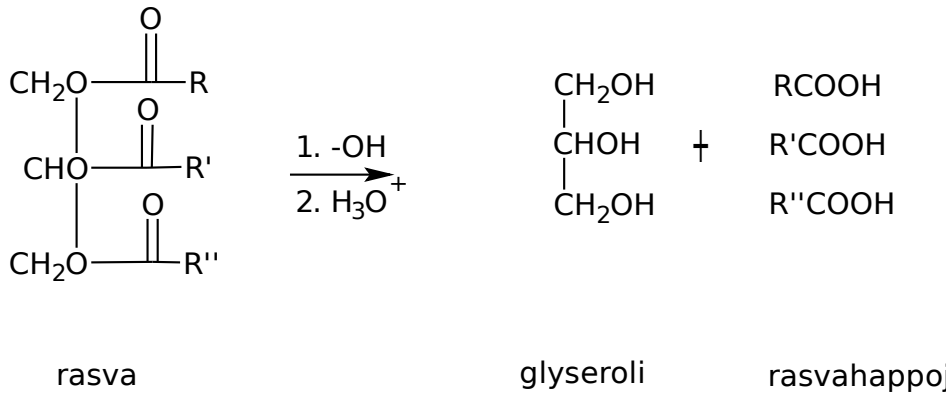
Polttoaineen syttymiseen vaikuttavat erityisesti ruiskutettavan polttoaineen hienojakoisuus ja palotilan riittävän korkea lämpötila puristustahdin lopussa. Mikäli syttyminen on liian hidasta voi moottori alkaa "nakuttaa". Tällä tarkoitetaan terävää palamisääntä joka syntyy, kun palotilaan kertyy paljon polttoainetta ja tilan paine nousee normaalia nopeammin. Nakutusta esiintyy etenkin moottorin ollessa kylmä ja kuormituksen pieni. Dieselmoottorissa nakutus häviää moottorin lämmittyä ja jäljelle jää vain moottorityypille tavanomainen käyntiäänäni (NesteOil 2007).

Dieselpolttoaine koostuu sadoista erilaisista 120-200 hiiliatomia sisältävistä hiilivedyistä, joiden kiehumispisteet vaihtelevat yleensä välillä 180-360°C. Dieselöljyn hiilivedyt ovat huomattavasti raskaampia ja kiehuvat korkeammalla kuin bensiinin. Tavallinen dieselpolttoaine ja bensiini sisältävät suunnilleen samassa suhteessa hiiltä (86,5%) ja vetyä (13,5%) (Motiva 2007).

4Rasvat

Rasvat eli glyseridit ovat luonnossa esiintyviä pitkäketjuisten karboksyylihappojen ja glyserolin estereitä. Yleisimpiä ovat eläin- ja

kasvirasvat. NaOH:lla hydrolysoimalla saadaan glyserolia ja 3 pitkäketjuista rasvahappoa (McMurry 1998).



Kuva 1. Rasvamolekyylin hydrolyysi

4.1 Rasvahapot

Rasvahapot ovat amfipaattisia, eli sekä lipo- että hydrofiilisiä. Alkyyliosaa pyrkii lipofiilisenä eli rasvaliukoisena vetäytymään pieneen tilaan mahdollisimman kauas vedestä. Karboksyyliiryhmä taas hakeutuu kohti ympäristön vettä ja on hydrofiilinen. Rasvahappojen suolat muodostavat vesiliuoksessa misellejä. Yleensä misellit ovat pallomaisia joissa lipofiilinen hiilivetyosa on suuntautunut pallon keskusta, ja pooliset hydrofiiliset karboksyyliiryhmät muodostavat pallon pinnan, joka on kosketuksissa veden kanssa. Rasvahappojen sulamispiste kohoaa hiiliketjun pituuden kasvaessa ja alenee tyydyttymättömyysasteen eli kaksoissidosten lukumäärän kasvaessa (Hiltunen ym. 2000). Rasvahappo on tyydyttynyt kun siinä ei ole yhtään kaksoissidosta ja tyydyttymätön kun siinä on yksi tai useampia kaksoissidoksia.

Rasvahapossa hiiliketju tekee molekyylin rasvaliukoiseksi. Luonnossa esiintyvät rasvahapot ovat lähes poikkeuksetta rakenteeltaan ja konfiguraatioltaan cis -muotoa, jolloin rasvahappoketjun päät ovat samalla puolella kaksoissidosta. Cis -isomerian seurauksena glyseridimolekyylit eivät pakkaudu tiiviisti (Fessenden & Fessenden

1998). Tällöin molekyylien välinen van der Waals -vetovoima on heikko, kiehumispiste jää alhaiseksi ja rasvat ovat huoneenlämmössä nestemäisiä. Trans -isomeerissä rasvahappoketjujen päät ovat eri puolilla kaksoissidosta tasoon nähden. Ne mahtuvat pakkautumaan tiiviisti ja yhdisteet ovat yleensä kiinteitä huoneenlämpötilassa.

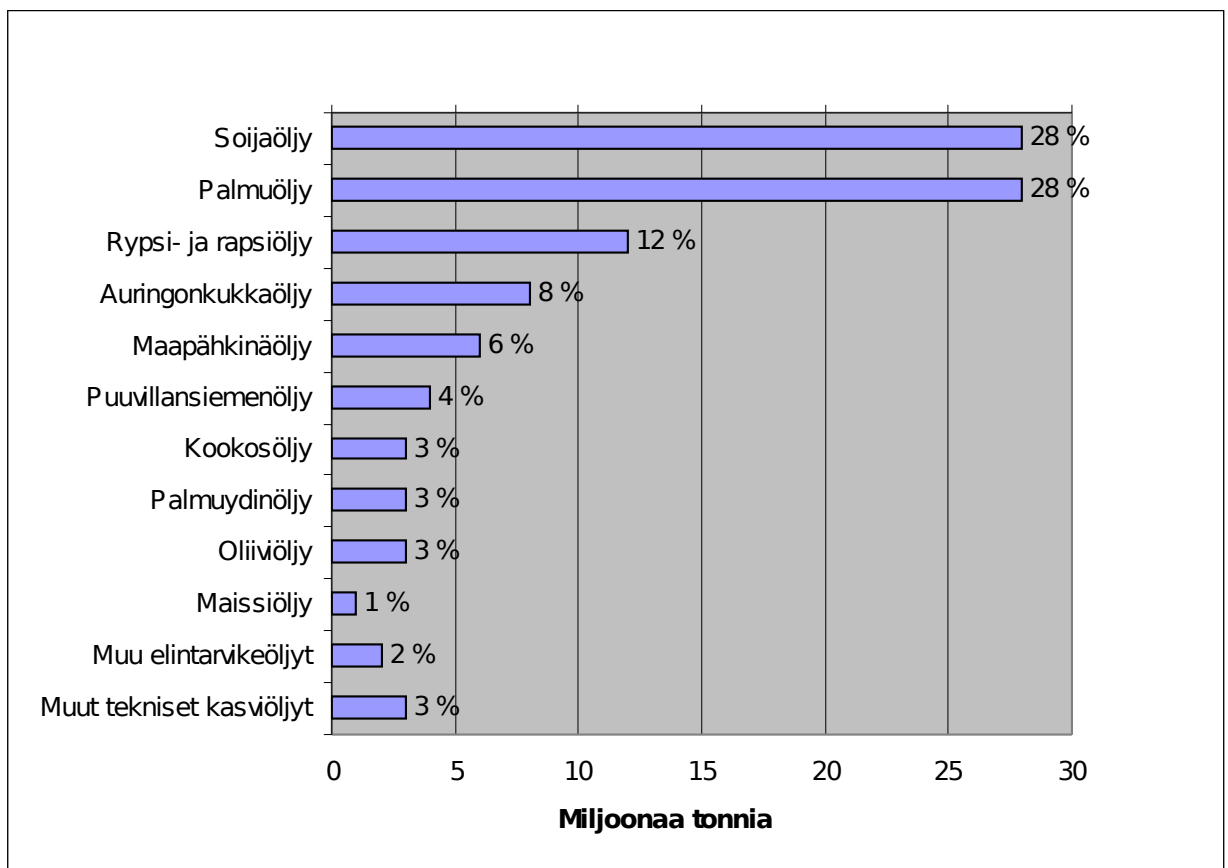
Taulukko 1. Yleisimpien rasvahappojen ominaisuuksia

Yleisnimi	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	$C_{16}H_{32}O_2$
steariinihappo	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
oleiinihappo	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
linolihappo	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
linoleenihihappo	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
erukahappo	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

* rakenteessa xx viittaa rasvahapon hiiliketjun hiilien lukumäärään ja y kaksoissidosten lukumäärään.

5 Kasviöljyt ja öljykasvit

Monenlaisia kasviöljyjä voidaan käyttää biodieselin raaka-aineena. Soija-, rapsi-, auringonkukka ja palmuöljy ovat tutkituimmat (Demirbas 2005). Niiden suosio vaihtelee maapallolla maantieteellisen sijainnin perusteella siten, että soijaöljy on suosituin Amerikan mantereella, palmuöljy päiväntasaajan alueella ja rapsi Euroopassa.



*Kuva 2. Maailman kasviöljyn tuotanto vuonna 2003
(Öljykasvinviljelijän opas 2007)*

Suurin osa kasviöljyistä on triglyseridejä. Triglyseridillä tarkoitetaan glyserolin ja kolmen rasvahapon muodostamaa esteriyhdistettä, jollaisista neutraalirasvat koostuvat. Neutraali- eli yksinkertainen lipidi on rasvahappoesteri jossa alkoholiosana on joko 3 -arvoinen

alkoholi, glyseroli (rasvat) tai 1 -arvoinen alkoholi (vahat) Kasviöljyjen rasvahappoketjut sisältävät yleensä vähintään yhden kaksoissidoksen, eli ne ovat rakenteeltaan tyydyttymättömiä ja huoneenlämpötilassa nestemäisiä. Tyypillistä kasviöljyille on runsas kaksoissidosten määrä (Hiltunen ym. 2000).

5.1 Rapsi ja rypsi

Euroopassa suosittua rapsiöljyä sekä sen lähisukulaista rypsiöljyä tuotetaan öljyrapsista (*Brassica napus*) ja rypsistä (*Brassica rapa*). Ne kuuluvat molemmat ristikukkaisheimoon, ja englanninkielinen termi *rapeseed oil* tarkoittaa sekä rypsistä että rapsista puristettua öljyä (Hiltunen ym. 2000). Öljyjen rasvahappokoostumukset ovat varsin samankaltaiset, eikä lajeja Elintarvikeviraston mukaan tarvitse erotella toisistaan (Malkki 2006). Suurempana kasvina rapsi vaatii pidemmän kasvukauden, minkä vuoksi rypsi on suositumpi viljelykasvi lyhyen kasvukauden alueilla Pohjois-Euroopassa. Rypsi myös kestää rapsia paremmin pakkasta, sairauksia ja tuhoeläimiä. Rapsin ja rypsin öljyn rasvahappokoostumus on hyvin samankaltainen. (Öljykasvinviljelijän opas 2007). Öljy kerääntyy siementen alkioon. Se koostuu triglyserideistä, joissa rasvahappoina on öljy- linoli- ja α -linoleenihappoa. Toksista erukahappoa nykyisissä viljelylajeissa on alle 2%.

5.2 Soija

Soijaöljyä saadaan hernekasveihin (*Fabacea*) kuuluvasta soijapavusta (*Glycine soja*). Se on maailmassa eniten käytetty ruokaöljy, jonka päätuottajamaita ovat USA, Brasilia, Kiina ja Japani. Siemenet sisältävät 40% proteiinia ja 13-26% rasvaöljyä. Öljy koostuu palmitiini-, öljy- ja linolihaposta. Siinä on myös huomattavan paljon α -linoleenihappoa (Hiltunen ym. 2000)

5.3 Palmuöljy

Palmuöljyä eristetään öljypalmun (*Elaeis guineensis*) hedelmien mesokarpista. Sivutuotteena syntyy palmurasvaa. Palmuöljy koostuu pääasiassa öljy- ja palmitiinihapon triglyserideistä (Hiltunen ym. 2000).

Taulukko 2. Rasvahappojen koostumuksen massaprocentin vertailua (Knothe)

Rasvahapot	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
palmuöljy		0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	37-53	6-12		
rapsiöljy		1,5	1-4,7	1-3,5	13-38	9,5-22	1-10	40-64
soijaöljy			2,3-11	2,4-6	22-30,8	49-53	2-10,5	

6 Kasviöljyjen käyttö biodieselinä

Kasviöljyjen ja niiden johdosten sopivuus dieseliksi korreloi yhdisteen setaaniluvun kanssa. Kun polttoaine ruiskutetaan moottorin palotilaan, se syttyy korkean paineen ja lämpötilan vaikutuksesta viiveen jälkeen. Jos polttoaineella on suuri setaaniluku, viive on lyhyt ja palaminen tehokasta. Mikäli polttoaine syttyy vasta pitemmän viiveen jälkeen, syntyy enemmän päästöjä ja melua, sekä moottoria rasittavia iskuja. Tällöin polttoaineella on pieni setaaniluku. Kokeiltavaa polttoainetta verrataan näytteisiin, joiden setaaniluvut tunnetaan asteikolla 0 - 100. Setaaniluvun määritelmäksi on sovittu, että suoraketjuisen n-heksadeksaanin setaaniluku on 100 ja 1-metyyli-naftaleenin 0. Dieselpolttoaineiden setaaniluku on yleensä 40-55. Mitä lähempänä kasviöljyn setaaniluku on dieselin vastaavaa, sitä paremmin se soveltuu polttoaineeksi (Knothe ym., Dieselpolttoaineopas 2007).

Setaanilukua ei pidä sekoittaa sekoittaa setaani -indeksiin. Se kuvaa polttoaineen syttyvyyttä kuten setaanilukukin, mutta lasketaan lasketaan tilastoihin perustuen polttoaineen tiheyden ja tislausalueen arvojen perusteella (Knothe ym.).

Rasvojen ja öljyjen sopivuus dieseliksi johtuu niiden molekyyli-rakenteesta ja korkeasta energiasisällöstä. Pitkäketjuisia, tyydyttyneitä ja haarautumattomia hiiliketjuja sisältävät yhdisteet

ovat erityisen sopivia. Tyydyttyneillä rasvahappoyhdisteillä on tyydyttymättömiä korkeampi setaaniluku. Muita rakenteeseen liittyviä ominaisuuksia voidaan eritellä seuraavasti:

- kaksoissidokset laskevat laatua (vähemmän kaksoissidoksia parempi)
- mahdollisen kaksoissidoksen tulisi sijaita lähellä molekyylin päätä
- ei aromaattisia ryhmiä (Van Gerpen)

Kasviöljyjen suoraan käyttöön polttoaineena moottoreissa liittyy useita ongelmia. Ne ovat 11-17 kertaa viskoosimpia kuin perinteinen diesel ja haihtuvat heikosti. Tämän vuoksi ne eivät pala täydellisesti moottorissa. Kasviöljyjen suurta viskositeettia on yritetty muokata mm. seuraavilla menetelmillä:

1. Laimentamalla kasviöljyä 25/75 suhteessa perinteiseen dieseliin.
2. Mikroemulsoimalla lyhytketjuisilla alkoholeilla, kuten etanolilla tai metanolilla.
3. Lämpöhajoamisella, missä tuotetaan alkaaneja, alkeeneja karboksyylihappoja ja alkyylibentseenejä.
4. Vaihtoesteröimällä etanolilla tai metanolilla (Demirbas, 2005).

Kasviöljyjen laimentaminen liuottimilla ja mikroemulsointi pienentää viskositeettia ja helpottaa siten moottorin käyttöongelmia. Kaikista vaihtoehdoista kuitenkin vaihtoesteröinti vaikuttaa parhaalta menetelmältä, sillä rasvahappoesterien fysikaaliset ominaisuudet ovat lähellä perinteistä dieseliä ja prosessi on melko yksinkertainen. Tällä hetkellä yleisin tapa biodieselin valmistukseen on vaihtoesteröidä triasyyliglyseroleja kasviöljystä tai eläinrasvasta alkoholin ja emäskatalyytin läsnäollessa.

Taulukko 3. Kasviöljyjen jodilukuja ja muita polttoaineisiin liittyviä ominaisuuksia (Knothe ym.)

	jodiluku	CN	HG (kJ/kg)	viskositeetti (mm ² /s)	CP (°C)	PP (°C)	FP (°C)
palmuöljy	35-61	42,0					
rapsiöljy	94-120	37,6	39709	37,0 (38°C)	-3,9	-31,7	246
soijaöljy	117-143	37,9	39623	32,6 (38°C)	-3,9	-12,2	254
dieselöljy		47,0	45343	2,7 (38°C)	-15,0	-33,0	52

jodiluku: Kuvaa rasvan tyydyttymättömyyttä sen kyvyllä sitoa jodia grammoina/ 100g rasvaa. tyydyttynyt rasva ei sido jodia.

CN (cetane number) =setaaniluku: Mittaa dieselpolttoaineen syttymisherkkyyttä.

CP (cloud point) =samepiste: Tarkoittaa lämpötilaa jossa tuotteessa olevat parafiiniset hiilivedyt alkavat kiteytyä.

PP (pour point) =jähmepiste: ilmoittaa öljylle sen lämpötilan missä se muuttuu juoksevasta jähmeäksi

FP (flash point) =leimahduspiste: ilmoittaa lämpötilan missä öljystä nouseva höyry leimahtaa avoimen liekin vaikutuksesta

7 Biodieselin valmistus vaihtoesteröimällä

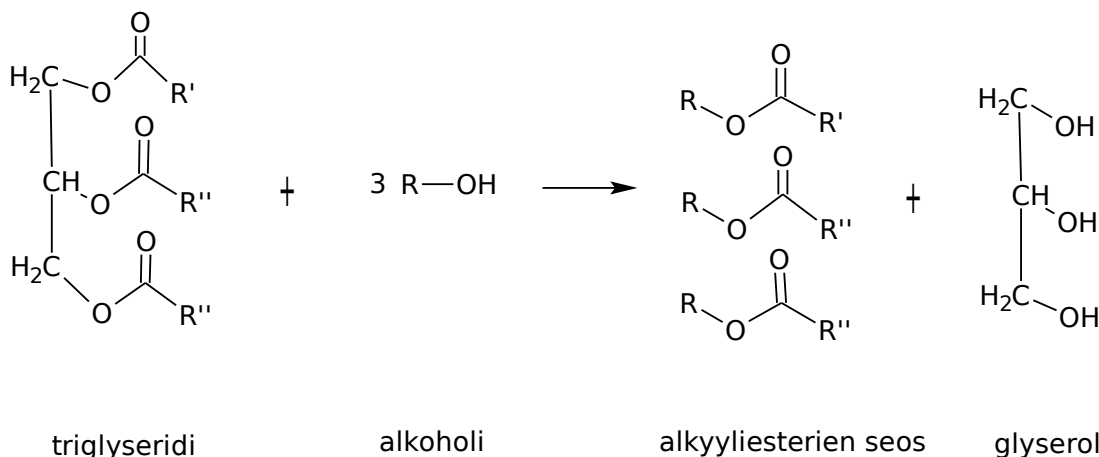
Vaihtoesteröinti eli transesteröinti on yleisnimitys ryhmälle orgaanisen kemian reaktioita, joissa esteri muuttuu toiseksi alkoksiryhmän vaihdon kautta. Kun alkuperäinen esteri reagoi alkoholin kanssa reaktiota kutsutaan alkoholyyksiksi. Vaihtoesteröinti on tasapainoreaktio ja sitä voidaan nopeuttaa katalyytin avulla. Jotta reaktion saanto olisi hyvä, on alkoholia käytettävä ylimäärin.



Kuva 2. Vaihtoesteröinnin yleiskaava

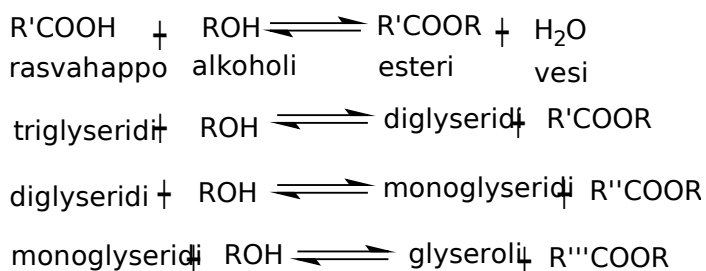
7.1 Kasviöljyjen käyttö

Kasviöljyjen vaihtoesteröinnissä triglyseridi reagoi alkoholin kanssa vahvan hapon tai emäksen läsnäollessa. Tuotteena muodostuu rasvahappojen alkyyliesterien seos, sekä glyserolia.



Kuva 3. Triglyseridin vaihtoesteröinti. Stoikiometrisesti reaktiossa 1 mooli triglyseridejä vaatii 3 moolia alkoholia.

Kasviöljyjen vaihtoesteröinti koostuu kolmesta peräkkäisestä käänteisreaktiosta. Triglyseridi muutetaan asteittain diglyseridiksi, monoglyseridiksi ja lopulta glyseroliksi. Alkyyliesterien muodostumisen monoglyseridistä uskotaan olevan reaktionopeutta rajoittava vaihe, koska monoglyseridit ovat reaktion pysyvimpiä välituotteita.



Kuva 4. Kasviöljyjen vaihtoesteröinnin vaiheet

Alkoholiylimäärää käytetään lisäämään alkyyliesterien saantoa ja helpottamaan sen faasin erottamista muodostuneesta glyserolista.

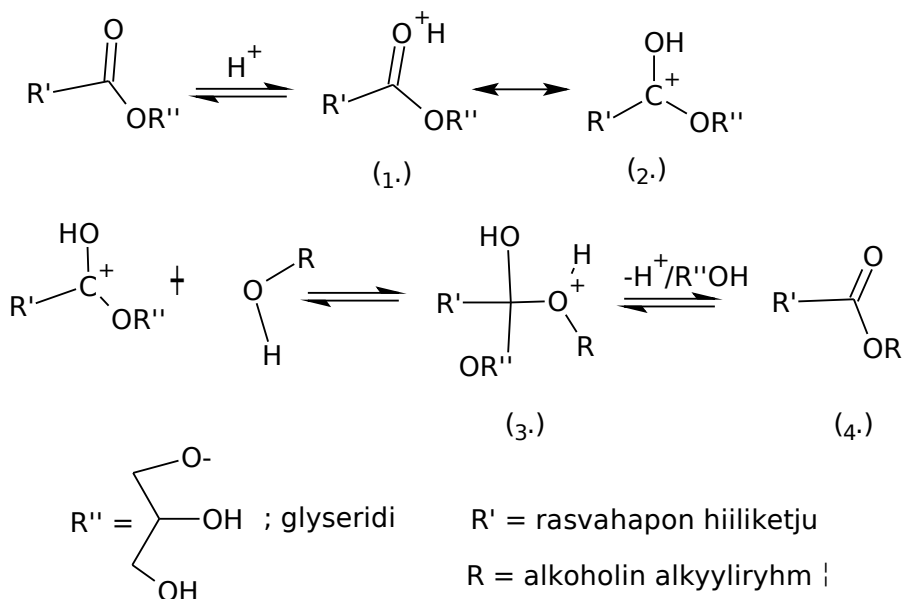
Alkoholina käytetään primaarista tai sekundaarista alkoholia. Periaatteessa voidaan käyttää metanolia, etanolia, propanolia, butanolia tai amyylialkoholia. Metanoli ja etanoli ovat suosituimmat, ja etanoli näistä kahdesta käytetympi. Tämä johtuu sen helposta saatavuudesta. Metanolin käyttö olisi suositellumpaa, koska se on edullista sekä rakenteeltaan lyhytketjuisempi ja poolinen. Vaihtoesteröintireaktiota voidaan katalysoida emäs- tai happokatalyytillä tai entsyymeillä (Demirbas 2005).

Useat tekijät, kuten katalyytti, alkoholin/kasviöljyn moolisuhde, lämpötila, vesipitoisuus ja vapaiden rasvahappojen määrä vaikuttavat vaihtoesteröintireaktion kulkuun. Kun vaihtoesteröidään biodieseliä kasviöljyistä, vapaat rasvahapot ja vesi heikentävät reaktion kulkua sekä saantoa. Tämä johtuu siitä, että vapaat rasvahapot saippuoituvat helposti ja heikentävät katalyytin tehoa.

7.2 Happokatalysointi

Kasviöljyjen vaihtoesteröinti voidaan katalysoida Brönstedtin hapoilla, suositeltuja ovat sulfoni- tai rikkihappo. Näillä katalyyteillä alkyylesterien saanto on hyvä, mutta reaktiot hitaita (3h) ja tarvitsevat yleensä $>100^{\circ}\text{C}$ lämpötilan mennäkseen päätökseen (Demirbas 2005).

Alkoholi/ kasviöljysuhde on yksi vaihtoesteröintiin vaikuttava päätekijä. Alkoholin ylimäärä suosii tuotteiden muodostumista, mutta toisaalta se tekee glyserolin keräämisen vaikeaksi. Tämän vuoksi ideaali alkoholi/öljysuhde täytyy määrittää jokaiselle reaktiolle erikseen.



Kuva 4. Happokatalysoidun vaihtoesteröinnin reaktio monoglyseridissä

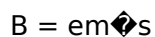
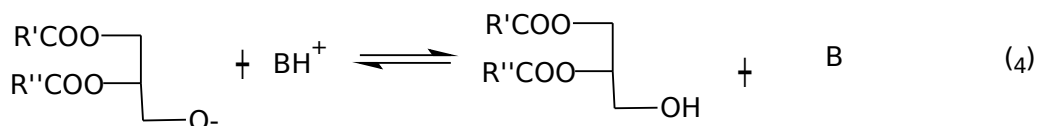
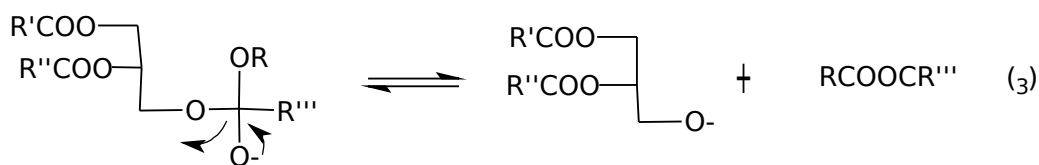
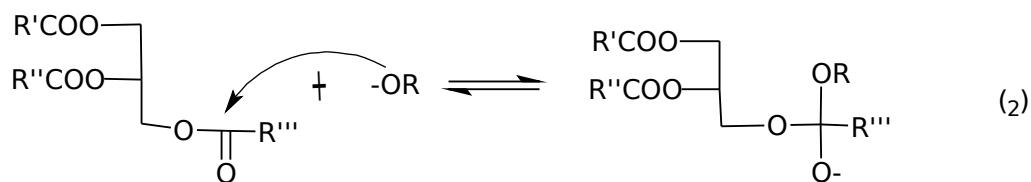
Reaktio voidaan laajentaa di- ja triglyserideihin. Karbonyyliryhmän protonointi esterissä johtaa karbokationiin (2), mikä alkoholin

nukleofiilisen hyökkäyksen jälkeen muodostaa tetraedrin mallisen välituotteen (3). Se saa glyserolin muodostamaan uuden välituotteen (4) ja luo uudelleen katalyytin H^+ .

Tämän mekanismin mukaan karboksyylihappoja voidaan muodostaa karbokationin (2) reaktiolla veden läsnäollessa seoksessa. Happokatalysoitu vaihtoesteröinti pitäisikin toteuttaa ilman vettä, jotta karboksyylihappojen muodostus ei kilpailisi esterinmuodostumisen kanssa rajoittaen päätuotteen saantoa.

7.3 Emäskatalysointi

Emäskatalysoidun vaihtoesteröinti tapahtuu nopeammin kuin happokatalysoitu ja sen mekanismi voidaan esittää kolmessa osassa (Kuva 5):



Kuva 5. Emäskatalysoidun vaihtoesteröinnin mekanismi

Reaktion ensimmäinen askel on emäksen reaktio alkoholin kanssa, mistä tuotteena muodostuu alkoksidi ja protonoitu katalyytti. Nukleofiilin hyökkäys triglyseridin karbonyyliryhmään tuottaa tetraedrin muotoisen välituotteen, josta alkyyliesteri ja vastaava anioni diglyseridistä muodostuvat. Jälkimmäinen deprotonoituu ja katalyytti voi reagoida toisen molekyylin kanssa aloittaen uuden katalyyttisen kierroksen. Di- ja monoglyseridit muuntuvat samalla mekanismilla alkyyliesterien seokseksi ja glyseroliksi.

Alkalimetalliset alkoksidit (CH_3ONa) ovat aktiivisimpia katalyyttejä, siellä ne tuottavat hyvin korkean saannon (>98%) lyhyessä ajassa (30 min.) vaikka konsentraatio olisi matala.

Vesi hydrolysoi osan estereistä ja samalla muodostuu saippuaa. K_2CO_3 2-3% konsentraatiolla antaa hyvän saannon rasvahappojen alkyyliestereitä ja estää saippuoitumista. Tämä voi selittyä bikarbonaatin muodostumisella veden sijaan, koska se ei hydrolysoi estereitä (Demirbas 2005).

7.4 Entsyymikatalysointi

Entsyymikatalysoidut reaktiot ovat vielä kehittelyasteella, eikä kaupallisia sovelluksia ole käytössä. Tärkeimpiä tutkimuskohteita on reaktio -olosuhteiden optimointi. Näihin kuuluvat sopivan liuoksen, pH:n, bakteerin sekä entsyymiyhdistelmän löytäminen, jotta reaktio olisi mahdollista toteuttaa myös teollisessa mittakaavassa. Toistaiseksi reaktion saanto sekä kesto häviävät emäskatalysoidulle vaihtoesteröinnille (Demirbas 2005).

7.5 Katalysoimaton vaihtoesteröinti ylikriittisellä alkoholilla

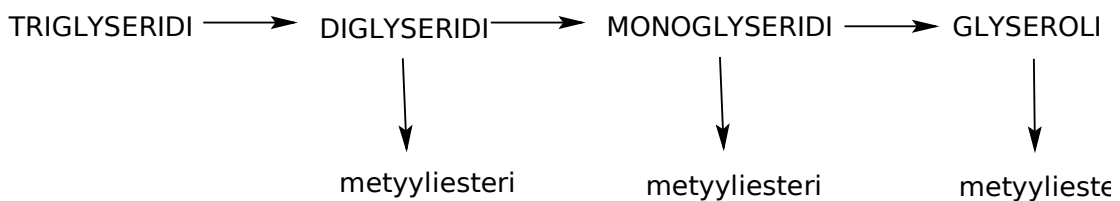
Ylikriittisessä tilassa aine on termodynaamista kriittistä pistettään korkeammassa olosuhteissa. Kriittinen piste on korkein lämpötila tai paine jossa aine voi esiintyä kaasuna tai nesteenä tasapainotilassa. Katalysoimaton vaihtoesteröinti ylikriittisellä metanolilla mahdollistaa suuren lopputuotteen saannon yksinkertaisella prosessilla, saanto voi olla jopa 96% 10 minuutin aikana. Tämä johtuu triglyseridien spontaanista vaihtoesteröitymisestä ja rasvahappojen metyyliesteröitymisestä. Metyyliesterin muodostumiseen vaikuttavat reaktiolämpötila, paine, lähtöaineiden moolisuhde ja vapaiden rasvahappojen pitoisuus.

Katalysoiduissa menetelmissä vesi häiritsee reaktion kulkua ja laskee tuotteen saantoa. Sen sijaan katalysoimaton vaihtoesteröinti

ylikriittistä alkoholia käyttäen ei häiriinny veden läsnäolosta, vaan se jopa parantaa metyyliesteröitymistä (Demirbas 2005).

8 Reaktion päätyminen

Tärkein vaihe biodieselin valmistuksessa on reaktion päätyminen. Sitä voidaan kuvata yksinkertaistetusti seuraavasti:



Kuva 6. Reaktion päätös biodieselin valmistuksessa

Triglyseridit muutetaan vaiheittain di- ja monoglyseridien kautta glyseroliksi. Jokainen vaihe tuottaa rasvahapon metyyliesterin. Jos reaktio ei ole täydellinen lopputuotteeseen jää välivaiheiden glyseridejä joista jokainen sitoo itseensä glyserolimolekyylin (Van Gerpen). Tämä sidottu glyseroli sekä vapaa glyseroli muodostavat yhdessä lopputuotteen kokonaisglyserolin, minkä määrä on biodieselin laatuvaatimuksissa säädetty. Sivutuotteena muodostuneen glyserolin poisto lopputuotteesta nostaa biodieselin hintaa. Eristetty glyseroli voidaan kuitenkin myydä ja nämä myyntitulot pienentävät biodieselin valmistuksen kustannuksia (Demirbas 2005).

8.1 Vapaa glyseroli

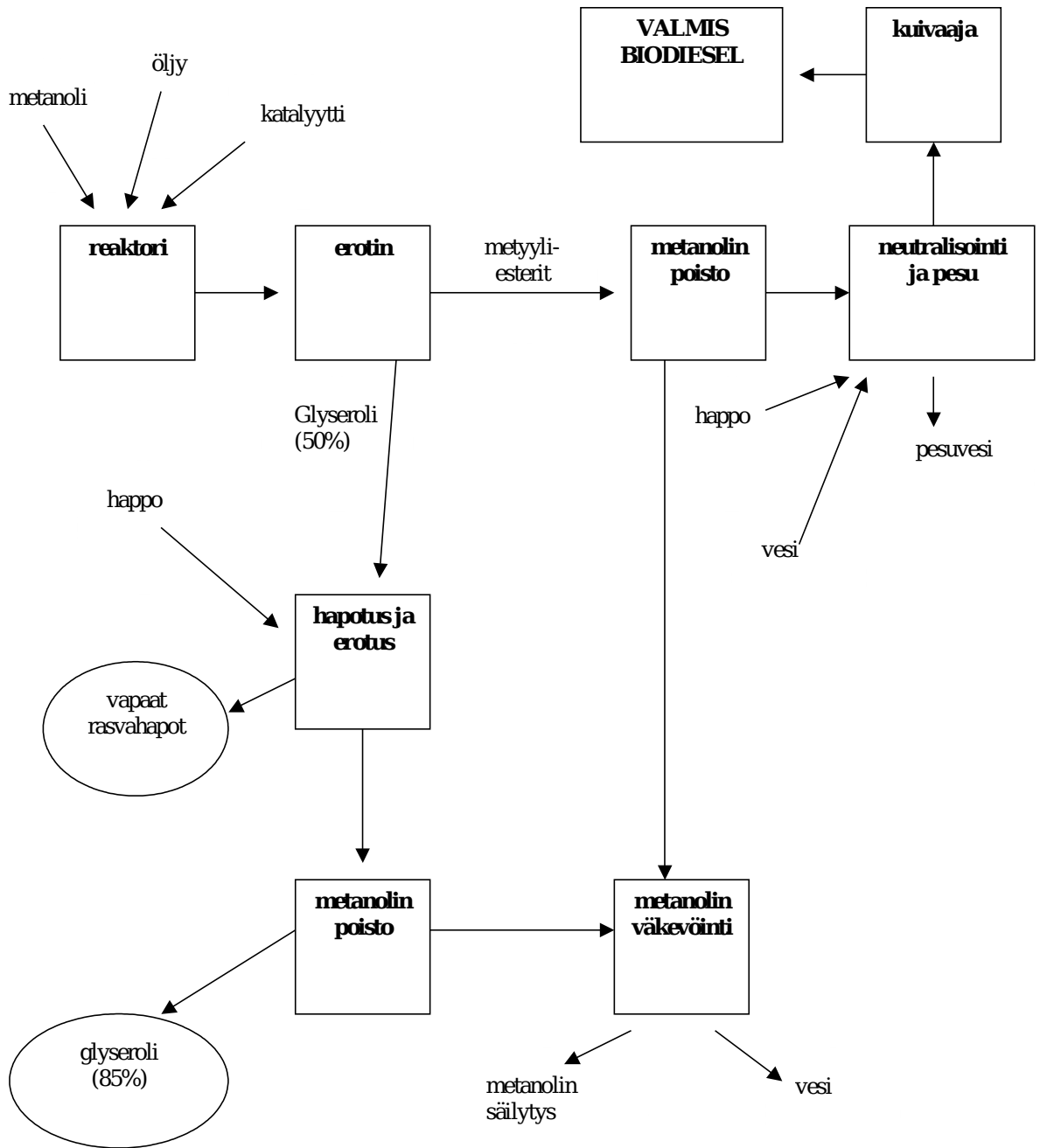
Lopputuotteessa olevan glyserolia kutsutaan vapaaksi glyseroliksi. Glyseroli ei liukene biodieseliin, joten se on helppo poistaa seisottamalla tai sentrifugoimalla. Toimenpiteistä huolimatta pieniä

määriä vapaata glyserolia voi jäädä pieninä pisaroina tai hyvin pieninä liuennaina pitoisuuksina ja alkoholi lisää glyserolin liukoisuutta biodieseliin. Suuren osan jäljellä olevasta glyserolista pitäisi poistua vedellä pestäessä ja kuuma vesi on erityisen tehokasta. Sen sijaan tislaminen poistaa glyserolia pesua huonommin. Ylimääräinen vapaa glyserolia vaikeuttaa biodieselin säilyttämistä, sillä se muodostaa hyvin viskoosin seoksen joka voi tukkia moottorin järjestelmiä (Van Gerpen).

8.2Jäännösalkoholi ja -katalyytti

Metanoli, etanoli ja emäksiset katalyytit liukenevat hyvin polaariseen glyserolifaasiin ja poistuvat siksi glyserolin poiston yhteydessä. Silti biodiesel sisältää yleensä 2-4% metanolia vielä erottamisenkin jälkeen. Jäljellä olevaa metanolia voidaan kerätä vakuumia apuna käyttäen, minkä jälkeen jäännösmetanolin määrän pitäisi olla hyvin alhainen. Testien mukaan jopa 1% metanolipitoisuus voi alentaa biodieselin leimahduspistettä 170 °C:stä alle 40 °C:een. Yleensä kuitenkin jäännösalkoholin määrä on liian pieni vaikuttaakseen polttoaineen suorituskykyyn (Van Gerpen).

Suurin osa biodieseliin jääneistä katalyyteistä poistuu samalla kun glyserolikin. Mahdolliset loput jäämät poistuvat vesipesun aikana (Van Gerpen).



Kuva 7. Kaavio biodieselin tuotannon vaiheista

9 Biodieselin säilyvyys

Perinteiseen dieseliin verrattuna biodieselin käyttö on edullista, kun tarkastellaan polttoaineen käsittely- ja säilyttämisturvallisuutta. Tämä johtuu kasviöljyjen ja niiden metyyliesterien perinteistä dieseliä korkeammasta leimahduspisteestä.

Yleensä rasvayhdisteiden pysyvyyteen vaikuttavat ilma, lämpötila, metallijäämät, peroksidit, valo sekä yhdisteen rakenne. Rakenneominaisuuksista erityisen tärkeä tekijä on kaksoissidokset. Mitä konjugoidumpia rasvamolekyylin kaksoissidokset ovat, sitä alttiimpia ne ovat hapettumiselle ja hajoamiselle.

Säilytyslämpötilan ja säiliön materiaalin on havaittu eniten vaikuttavan biodieselin säilyvyyteen. Näytteet jotka säilöttiin raudan läheisyyteen käyttäytyivät ei tavalla kuin lasisessa säiliössä olleet. Lämpötilan nosto nopeuttaa vetyperoksidin hajoamista huoneenlämpötilaa enemmän ja sekundäärisiä hapettumistuotteita muodostui enemmän rautaisessa kuin lasisessa säiliössä. Happamuutta tarkasteltaessa havaittiin, että jopa 40°C:ssa säilötyt näytteet sisälsivät sallitun määrän vapaita happoja. Näiden määrää tulee kontrolloida niiden aiheuttaman korroosion vuoksi (Knothe ym.).

10 Kylmäkäyttöominaisuudet

Yksi biodieselin käytön suurimmista ongelmista liittyy sen kylmän sään käyttäytymiseen. Biodieselillä on melko korkeat same- ja jähmepisteet. Kasviöljyissä ja niiden estereissä same- sekä jähmepisteet muodostuvat seoksien lopputuotteina. Esimerkiksi tyydyttyneiden rasvojen yhdisteillä on huomattavasti korkeammat

sulamispisteet kuin tyydyttymättömillä ja tämän vuoksi ne kiteytyvät korkeammissa lämpötiloissa kuin tyydyttymättömät rasvat. Samepiste on korkeampi kuin jäähmepiste ja siinä muodostuvat parafiinikiteet saattavat tukkia tiheitä polttoainesuodattimia.

Ratkaisuksi esterien kylmän ilman ongelmiin on ehdotettu seuraavia toimenpiteitä;

- sekoitus perinteiseen dieseliin
- lisäaineiden käyttö
- haarautuneiden esterien käyttö
- suurikokoisten substituenttien lisääminen hiiliketjuun
- erillisen talvilaadun valmistus

Näistä esterien sekoittaminen on suosituin menetelmä.

Perinteisen dieselin sekoittaminen kasviöljyjen metyyliesterien kanssa on biodieselin yleisin muoto. Yleensä sekoitussuhteena käytetään 80% perinteistä dieseliä ja 20% kasviöljyesteriä. Tällä tavalla sekoitettua biodieseliä kutsutaan lyhenteellä B20. Seoksen on havaittu vähentävän huomattavasti päästöjä, eikä moottoriongelmia ole esiintynyt (Knothe ym.).

11 Yhteenveto

Kasviöljyt eivät sellaisenaan sovi polttoaineeksi, sillä niiden viskositeetti on liian suuri dieselmoottorille. Vaihtoesteröintiä käytetään laskemaan kasviöljyn viskositeettia, sillä yleisesti ottaen esterien viskositeetti on huomattavasti öljyä pienempää. Liian suuri viskositeetti tukkii dieselmoottorin suodattimia ja häiritsee käyntiä. Suosituin menetelmä vaihtoesteröintiin on ollut emäskatalysoitu sen happokatalysoitua menetelmää suuremman saannon ja yksinkertaisempien reaktio -olosuhteiden vuoksi. Uudempi ja näitä selvästi tehokkaampi tuotantotapa on katalysoimaton ylikriittisen alkoholin vaihtoesteröinti, missä sekä reaktioaika että -olosuhteet ovat emäs- ja happokatalysoituja edullisemmat ja lisäksi saanto on parempi. Entsyymikatalysointimenetelmä on vasta kehittelyasteella.

Vaihtoesteröinti on biodieselin valmistusmenetelmänä yksinkertainen toteuttaa ja vaaditut lähtöaineet ovat edullisia. Raaka-aineena voidaan kasviöljyjen lisäksi käyttää eläinrasvaa sekä ravintoloiden ruoanvalmistuksesta syntynyttä jäterasvaa. Vaihtoesteröintireaktiossa sivutuotteena syntyvä glyseroli voidaan jatkokäyttää. Vaihtoesteröintimenetelmällä tuotettu biodiesel lisää tuottajamaan polttoaineomavaraisuutta. Polttoaineen ympäristöystävällisyys riippuu kuitenkin käytetystä raaka -aineesta sekä sen tuotanto- ja hankintatavoista. Huolimatta eduistaan biodiesel on toistaiseksi pysynyt marginaalisena polttoaineena. Öljyn hinnan noustessa kiinnostus biodieseliä kohtaan on ollut kasvussa. Tästä voi seurata konkreettisia päätöksiä biodieselin tuotannon lisäämiseksi ja sen käytön suosimiseksi. Biodieselin laajamittainen tuotanto on teknisesti täysin mahdollista, mutta suurin ongelma on ainakin toistaiseksi ollut poliittisen tahdon puute. Biodieselin tuotanto tarvitsee alkuvaiheessa valtion tukea päästäkseen lähelle perinteisten polttoaineiden hintatasoa. Biodieselin laajamittainen

suosiminen vaikuttaisi perinteisistä polttoaineista kerättäviin verotuloihin alentavasti.

12 Kirjallisuusluettelo

Agronet (2007) Yleistietoa öljykasveista. *Öljykasvinviljelijän opas*;
<http://www.agronet.fi/rypsi2000/>
(luettu 7.8.2007)

Fessenden R, Fessenden J (1998) *Organic Chemistry*, 6th ed,
Brooks/Cole Publishing Company, USA

Demirbas Ayhan (2005) Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*; 31: 466-487

Hiltunen R, Holm Y (2000) Lipidit. *Farmakognosia; farmaseuttinen biologia*, Toim. Y. Holm, Yliopistopaino, Helsinki, s. 142-145

Knothe G, Dunn R, Bagby M.
Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels,
http://www.journeytoforever.org/biofuel_library/VegetableOilsKnothe.pdf,
(luettu 1.8.2007)

Malkki L (2006) Rypsiöljyn metyyliesterin paikallinen valmistus ja käyttö. *Pro gradu -tutkielma*, Jyväskylä, s. 6-8

McMurry J (1998) Fats and Oils. *Fundamentals of Organic Chemistry*, 4th ed, Brooks/Cole Publishing Company, USA, s. 508

Motiva (2007) Dieselöljy. *Polttoainevaihtoehdot*,
<http://www.motiva.fi/yjay/kuljetusala/polttoainevaihtoehdot/dieseloljy.html>

(luettu 2.8.2007)

Neste Oil (2007) Dieselmoottori. *Dieselpolttoaineopas*, s. 7-8

Van Gerpen J (2005) Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*; s. 86, s.1097-1105

Van Gerpen J. (University of Idaho)

Biodiesel Production and Fuel Quality,

<http://www.uidaho.edu/bioenergy/biodieselED/publication/01.pdf>

(luettu 2.7.2007)