



BIOpartnerit - Demonstraatioraportti

Bioöljyn koostumuksen analyysi

Termokemiallisilla menetelmillä, kuten pyrolyysillä tai hydrotermisellä nesteytyksellä, uusiutuvista materiaaleista tuotettujen bioöljyjen koostumusta voidaan selvittää fysikokemiallisten ominaisuuksien, alkuaineekoostumuksen tai molekyylien tasolla. **Olellisia bioöljyn perusominaisuuksia ovat sen energiatiheys, vesipitoisuus, pH-arvo, sekä kokonaishappoluku (TAN).** Bioöljyn koostumukseen vaikuttavia tekijöitä ovat käytetty raaka-aine, termokemiallinen prosessi itsessään, sekä prosessissa käytetyt olosuhteet. Bioöljyjen molekyyli- ja atomitasoista koostumusta voidaan tutkia massaspektrometrin menetelmin, josta saadun tiedon avulla voidaan päätellä, mitä mahdollisia arvokemikaaleja bioöljystä voitaisiin eristää tai miten sitä voitaisiin jatkojalostaa esimerkiksi liikennepolttoaineiksi.

Käytetyt testilaitteet

Ultrakorkean erotuskyvyn FT-ICR massaspektrometria - Bruker solariX XR 12T

FT-ICR-massaspektrometria on suorituskykyisin olemassa oleva analyttinen menetelmä monimutkaisten orgaanisten seosten koostumusanalyysiin. Menetelmällä voidaan määrittää seosten sisältämien komponenttien molekyylikaavat yksiselitteisesti niistä mitattujen tarkkojen molekyyli- ja atomimassojen avulla. Siten menetelmällä voidaan tunnistaa yksittäisellä mittauksella jopa kymmeniä tuhansia eri yhdisteitä samasta näytteestä, mikä mahdollistaa sen käytön hyvin monimutkaisten seosten, kuten biomassapohjaisten bioöljyjen analytiikassa. Kuvassa on Itä-Suomen yliopiston kemian ja kesto- ja ympäristötekniikan laitoksen 12 teslan Bruker solariX FT-ICR -laitteisto. Puu-TKI hankkeessa on 2024 hankittu laitteen käyttöaluetta laajentava pyroprobe-lisäosa joka mahdollistaa tarkemmat ja monipuolisemmat öljymäisten tuotteiden analyysit myös korkeissa lämpötiloissa.

Analyyysiä varten bioöljyt laimennetaan HPLC-laatuiseen liuottimeen (yleensä metanoli tai metanoli-tolueeni seos, yhdisteiden liukoisuuksista ja käytetystä ionisaatiomenetelmästä riippuen) noin 1 mg/ml konsentraatioon, välttämällä muovisten esineiden käyttöä näytteen valmistamisessa ja säilyttämisessä, kontaminaatioriskin minimoimiseksi. Mittausta varten

näytettä laimennetaan edelleen 50-200 µg/ml konsentraatioon. Sähkösumutusionisaatiossa (ESI) käytetään liuottimena tyypillisesti metanolia ja normaali-ilmanpaineisessa fotoionisaatiossa (APPI) metanolin ja tolueenin seosta. ESI soveltuu erityisesti poolisten yhdisteiden, kuten fenolien, sokerien sekä poolisten uuteaineiden mittaamiseen kun taas APPI soveltuu poolittomille tai semipoolisille yhdisteille, esimerkiksi hiilivedyille, täydentäen ESI:llä saatavaa molekyyli-tason koostumuksellista dataa.

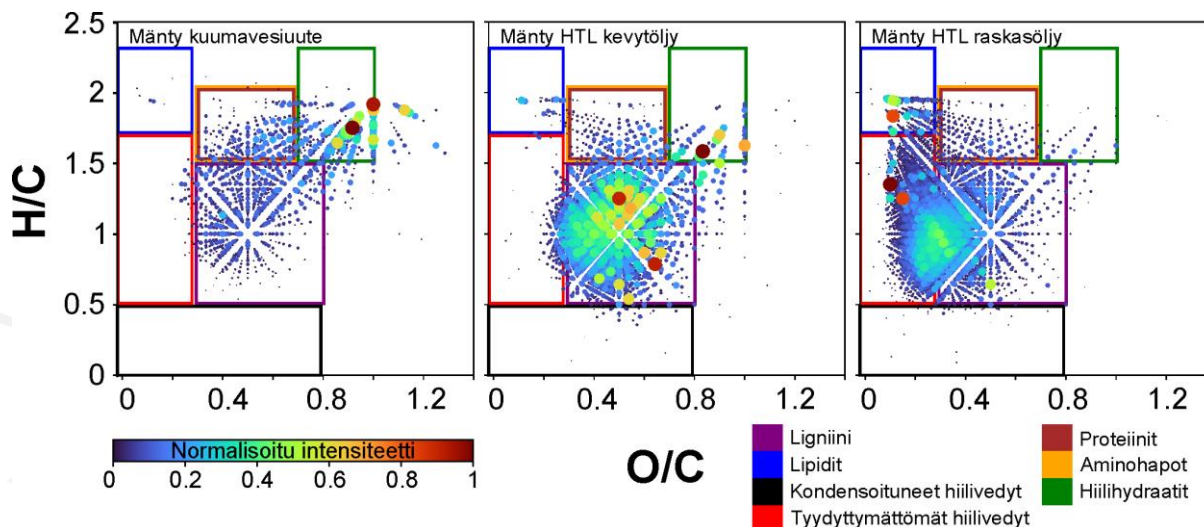
Analyysimenetelmän esittely, demonstraation kuvaus

FT-ICR massaspektrometrialla voidaan karakterisoida bioöljyn koostumusta sen sisältämien yhdisteiden, kuten biomassan sisältämien uuteaineiden, sekä hemiselluloosan, selluloosan ja ligniinin termokemiallisten hajoamistuotteiden tunnistamiseksi ja kvantitoimiseksi.

Saadusta massaspektrometrisesta datasta voidaan selvittää yhdisteiden heteroatomiluokkajakauma, molekyyli-painojakauma, yhdisteiden tyydyttymättömyysaste (double bond equivalent, DBE), sekä tunnistaa tarkemmin osa yhdisteistä. Mittausdatan visuaalinen esittäminen (esim. van Krevelen -diagrammit) on välttämätöntä numeerisen datan suuresta määrästä johtuen.

Van Krevelen diagrammit mäntypuun hydrotermisille nestetuotteille

Van Krevelen -diagrammi on graafinen esitystapa, jossa tunnistettujen yhdisteiden happi-hiili-suhde (O/C) ja vety-hiili-suhde (H/C) lasketaan ja esitetään X-Y-koordinaatistossa. Jokaiselle yhdisteelle muodostuu näin oma pisteensä diagrammissa, joka kuvastaa sen kemiallista tyyppiä. Tätä kuvaajaa käytetään usein näytteiden karkeaan luokitteluun ja karakterisointiin, sillä se paljastaa rakenteellisia ja kemiallisia eroja yhdisteiden välillä. Tarkempaa ja yksityiskohtaisempaa analyysiä varten voidaan hyödyntää muita kehittyneempiä visualisointi- ja analyysimenetelmiä. Oheisessa kuvassa on van Krevelen diagrammit mäntypuun kuumavesiuutteen sekä kevyen ja raskaan HTL-öljyn ESI FT-ICR MS menetelmällä havaituille yhdisteille.



Kaasukromatografia-massaspektrometria (GC-MS)

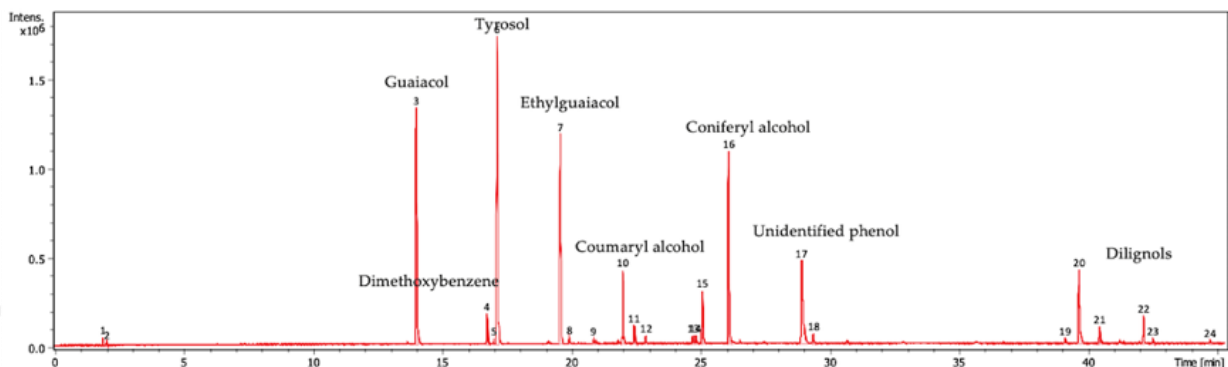
Bruker Scion 456-GC FID / timsTOF Q-TOF MS

Bioöljyissä on usein myös runsaasti pienimolekyyllisiä matalalla kiehuvia yhdisteitä. Näitä yhdisteitä ovat erityisesti ligniinin hajoamistuotteet sekä raaka-aineiden sisältämät jotkin uuteaineet.

Kaasukromatografia-massaspektrometria (GC-MS) on analyttinen menetelmä haihtuvien yhdisteiden tunnistamiseen ja kvantitointiin.

Menetelmää voidaan käyttää täydentämään FT-ICR:llä saatavaa informaatiota, erityisesti, jos näytteissä on paljon pienimolekyyllisiä yhdisteitä, jotka eivät ionisoidu ESI tai APPI -menetelmillä, tai yhdisteiden joukossa on runsaasti isomeerisia yhdisteitä, joita ei voi erottaa FT-ICR-tekniikalla.





GC-MS - menetelmällä voidaan erottaa näytteen sisältämät komponentit niiden retentioaikojen perusteella, jotka tutkittavat yhdisteet käyttävät kolonnin läpäisemiseen. Detektio tehdään liekki ionisaatio detektorilla (*Flame Ionization Detector* - FID) erityisesti analyyttien kvantitoimiseksi, sekä samanaikaisesti normaali ilmanpaineisella kemiallisella ionisaatiolla (APCI) timsTOF Q-TOF massaspektrometrillä detektiolla, jolla havaitusta molekyylistä saadaan sille ominainen massaspektri. FID on hyödyllinen työkalu erityisesti heikosti ionisoituvien yhdisteiden, kuten tyydyttyneiden hiilivetyjen havaitsemiseen ja kvantitointiin. APCI on vuorostaan korkeampi energinen ionisaatiotekniikka verrattuna ESI ja APPI ionisaatiotekniikoihin aiheuttaen analyyttien fragmentoitumista ionisaation yhteydessä mahdollistaen yhdisteiden yksiselitteisen tunnistamisen.

Alkuaineanalyysi

Elementar Vario MICRO cube V1.7 CHNS

ICP OES Thermo Scientific iCAP 7200

Bioöljyn alkuaineakoostumuksen määrittäminen on tärkeää, koska se antaa perustietoa öljyn kemiallisesta koostumuksesta, mahdollistaa sen energiasisällön, palamisominaisuuksien ja stabiilisuuden arvioinnin sekä auttaa sen valmistusprosessin optimoinnissa. Bioöljyn lämpöarvo voidaan laskelmallisesti arvioida sen alkuaineakoostumuksesta, mutta öljyn vesipitoisuus täytyy kuitenkin tuntea tarkasti öljyn kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseksi.



Bioöljyn alkuainekoostumus rajoittaa sen potentiaalisia käyttökohteita ja jatkojalostamista, erityisesti silloin kun öljy sisältää runsaasti muita alkuaineita kuin happea, hiiltä, typpeä ja vetyä. Alkuainekoostumuksen määrittämiseen käytetään yleensä CHNOS-analysaattoria sekä induktiivisesti kytkettyä plasmaa (ICP), jolla voidaan myös tunnistaa ja kvantitoida laajasti eri epäorgaanisia alkuaineita, kuten raskasmetalleja. Tämä on tärkeää erityisesti silloin kun bioöljyn valmistamiseen on käytetty muita raaka-aineita kuin lignoselluloosapohjaisia materiaaleja.

Vesipitoisuus

Metrohm 870 KF Titrino plus

Bioöljyn vesipitoisuuden määrittämiseen käytetään tavallisesti Karl Fischer -titrausmenetelmää, jolla näytteen vesipitoisuus voidaan määrittää tarkasti laajalla vesipitoisuusalueella (0.01-100%) nestemäisistä näytteistä. Vesipitoisuus voidaan määrittää myös gravimetrisesti haihduttamalla, mutta menelmällä veden mukana voivat haihtuvat myös orgaaniset, helposti haihtuvat yhdisteet vääristäen tulosta.



Happamuus (pH ja TAN)

Mettler Toledo pH meter Seven Direct SD20, Metrohm 907 Titrando

Bioöljyjen pH-arvo on usein välillä 2-4, johtuen öljyjen sisältämisestä orgaanisista hapoista, joita biomassasta muodostuu termokemiallisissa prosesseissa. Bioöljyjen happamuus on merkittävä tekijä niiden säilyvyyden ja käytettävyyden kannalta. Bioöljyjen pH-arvo voidaan tavallisesti mitata käyttämällä digitaalista pH-mittaria.

Kokonaishappoluku (*total acid number*, TAN) kertoo mikä on bioöljyn titrautuvien happojen kokonaismäärä; heikot hapot laskevat pH-arvoa vähemmän kuin vahvat, pienimolekyyliset orgaaniset hapot. Öljyjen TAN-arvoa käytetään tyypillisesti bioöljyjen korroosio-

ominaisuuksien arviointiin ja se soveltuu myös vedettömien öljyjen analysointiin. Kokonaishappoluku voidaan määrittää bioöljyistä ns. TAN-titrauksella, jossa näyte liuotetaan orgaaniseen liuottimeen ja näyte titrataan vedettömällä emäksisellä kaliumhydroksidi liuoksella.

Yhteystiedot

Professori Antti Haapala

antti.haapala[at]uef.fi

Puh. 044 520 2849

Itä-Suomen yliopisto, Kemian ja kestävän teknologian laitos

PL 111, 80101 Joensuu