

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan maisteriohjelma

Oskari Thitz

Kauraöljyn ylikriittisen CO₂-uuton teknoekonominen laskenta

Diplomityö

2019

Tarkastajat: Prof. Tuomas Koiranen

ETT Markku Mikola

Ohjaajat: Prof. Tuomas Koiranen

ETT Markku Mikola

Abstract

Lappeenranta University of Technology
LUT School of Engineering Science
Degree Programme in Chemical and Process Engineering

Oskari Thitz

Techno-economical evaluation of supercritical CO₂-extraction of oat oil

Master's Thesis
2019

Examiners: Prof. Tuomas Koiranen
Ph.D. Markku Mikola
Supervisors: Prof. Tuomas Koiranen
Ph.D. Markku Mikola

89 pages, 25 figures, 33 tables, 0 appendices

Keywords: Oat oil, supercritical fluid extraction, techno-economical evaluation

The scope of this work was to conduct a techno-economical evaluation for a plant which would use pure supercritical carbon dioxide to extract oat oil from oat flakes. In this work a literature review was made about oat and oat oil in general and about their properties and usage. Different conventional and non-conventional extraction techniques and their applications in vegetable oil extraction and food and beverage industry were reviewed in this work. Equations of state and mass transfer models associated with supercritical fluid extraction were reviewed. Work listed also some companies working in the field of process design and equipment and plant manufacturing in supercritical fluid extraction. Finally, patents revolving around this works scope and oat oils situation in current consumer market were reviewed shortly.

In the applied part of this work plans and parameters for the designed plant (4x0.5 m³) were presented. Process parameters and extraction conditions (60 °C, 55 MPa) were determined using papers focused on oat and vegetable oil extraction using supercritical carbon dioxide. Aspen Plus-process design software was used in equipment sizing and defining the energy consumption of the process. Investment costs of the designed plant were evaluated mainly by using existing cost estimates made by different authors and companies. Profitability of the project was examined by calculating cumulative cash flow, internal rate of return and return of investment. Sensitivity analysis was conducted for investment costs, oat oil price, variable production costs and fixed production costs to see how they affected the profitability of the project.

Calculated capacity of the designed plant was 597 t/a in fed oat flakes. Total investment costs were estimated to be 7.26 M€ + 0.54 M€ and production costs 72.90 €/kg oat oil ja 2.9 €/kg raw oats. Project was found kind of unprofitable producing 70 000 € loss annually.

Tiivistelmä

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan maisteriohjelma

Oskari Thitz

Kauraöljyn ylikriittisen CO₂-uuton teknoekonominen laskenta

Diplomityö
2019

Tarkastajat: Prof. Tuomas Koironen
ETT Markku Mikola
Ohjaajat: Prof. Tuomas Koironen
ETT Markku Mikola

89 sivua, 25 kuvaa, 33 taulukkoa, 0 liitettä

Avainsanat: Kauraöljy, ylikriittinen uutto, teknoekonominen selvitys

Tämän työn tarkoituksena oli laatia teknoekonominen analyysi laitokselle, joka uuttaa kauraöljyä kaurahiutaleista käyttäen puhdasta ylikriittistä hiilidioksidia. Työssä tehtiin kirjallisuusselvitys yleisesti kaurasta ja kauraöljystä ja niiden ominaisuuksista ja sovelluksista. Työssä selvitettiin myös eri uutustekniikoita, perinteisiä sekä vähemmän perinteisiä, kasviöljyjen uutossa ja muuten elintarviketeollisuudessa. Ylikriittisen hiilidioksidiuuton mallintamiseen käytettyjä aineensierrollisia malleja käytiin myös lyhyesti läpi. Lisäksi listattiin muutamia toimijoita ylikriittisten uuttoprosessien suunnittelun piirissä. Lopuksi tehtiin lyhyt katsaus aiheeseen liittyviin patentteihin ja kauraöljyn kuluttajahintoihin.

Soveltavassa osassa esitettiin suunniteltu laitos (4x0.5 m³) ja prosessi parametreineen. Prosessin ajoparametrit ja uutto olosuhteet (60 °C, 55 MPa) määritettiin kauraöljyn ja muiden kasviöljyjen ylikriittiseen hiilidioksidiuuttoon keskittyvien tutkimusten perusteella. Prosessin energiankulutus sekä laitemitoitus tehtiin Aspen Plus-prosessisuunnitteluohjelmalla. Suunnitellusta laitoksesta tehtiin kustannuslaskelmat skaalaten laitoksen investointikustannukset kirjallisuudesta hankitun datan perusteella. Projektin kannattavuutta tarkasteltiin laskemalla kumulatiivinen kassavirta, sisäinen korko ja investoinnin palautusprosentti. Projektille tehtiin myös herkkyyshanalyysi, jossa tarkasteltiin investointikustannusten, kauraöljyn hinnan, ja tuotantokustannusten muutoksen vaikutusta projektin kannattavuuteen.

Suunnitellun laitoksen kapasiteetiksi määritettiin 597 t/a kauraa. Kokonaisinvestointikustannusten arvioitiin olevan 7.26 M€ + 0.54 M€ ja tuotantokustannusten 72.90 €/kg öljyä ja 2.9 €/kg raakakauraa. Projekti paljastui lopulta jokseenkin kannattamattomaksi tehden tappiota vuosittain noin 70 000 €.

Sisällysluettelo

Abstract.....	I
Tiivistelmä	II
Sisällysluettelo	III
Symboliluettelo.....	V
Lyhenneluettelo.....	IX
KIRJALLISUUSOSA.....	1
1. Johdanto.....	1
2. Kaura ja kauraöljy	3
3. Perinteinen liuotinuutto	11
3.1. Elintarviketeollisuudessa.....	14
3.2. Öljyn perinteinen liuotinuutto	14
3.3. Rajoitukset liuottimien käytölle	15
4. Ylikriittinen uutto	18
4.1. Elintarviketeollisuudessa.....	33
4.2. Kauraöljyn uuttaminen ylikriittisellä hiilidioksidilla	34
4.4. Triglyseridien liukoisuus SC-CO ₂ :een	35
4.5. Ylikriittisten uuttoprosessien mallinnukset ja kustannuslaskelmat.....	37
4.6. Kaupalliset laitteistot ja prosessit.....	42
5. Vaihtoehtoiset uuttotekniikat.....	44
6. Patenttiselvitys.....	45
7. Kauraöljyn tilanne markkinoilla.....	46
SOVELTAVA OSA.....	48
8. Prosessin periaate	48
9. Prosessiturvallisuus	51
10. Päälaitteet ja ajoparametrit.....	52
11. Kustannusarvio	59

12.	Kannattavuuslaskelmat	74
13.	SWOT-analyysi.....	78
	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	80
	LÄHDELUETTELO.....	81

Symboliluettelo

A	Pinta-ala	m^2
a_0	Ominaispinta-ala	m^2/m^3
C_e	Laitekustannus	€, USD
C_{sat}	Aineen liukoisuus hiilidioksidiin	kg_{oil}/kg_{CO_2}
D	Halkaisija	m
D_i	Sisähalkaisija	m
D_m	Aineensiirrollinen diffuusiokerroin	m^2/s
D_{eff}	Efektiivinen diffuusiokerroin	m^2/s
E	Saumahyötysuhde	-
f	Lang-tekijä	-
F_c	Korjaustekijä	-
g	Jauhatustehokkuus	-
h	Aksiaalinen koordinaatti	m
h	Ominaisentalpia	kJ/kg
H	Korkeus	m
j_f	Vuo rikkoutuneista soluista ylikriittiseen faasiin	kg/m^3s
j_s	Vuo ehjistä soluista rikkoutuneisiin soluihin	kg/m^3s
k	Assosiaatioluku	-
k	Aineensiirtokerroin	m/s
k_f	Konvektiivinen aineensiirtokerroin	m^3/s
l	Levyn paksuus	m
L	Korkeus	m
L_b	Pedin korkeus	m

L_i	Sisäkorkeus	m
m	Massa	kg
N_{batch}	Panosten lukumäärä	-
N_{ext}	Uuttoreaktoriin lukumäärä	-
P	Teho	W
p	Paine	bar, Pa
p_c	Kriittinen paine	bar, Pa
p_i	Sisäinen paine	bar, Pa
p_r	Vähennetty paine	bar, Pa
q	Ominaismassavirta	kg/h/kg
Q	Massavirta	kg/h
r	Radiaalikoordinaatti	m
R_p	Partikkelin säde	m
s	Ominaisentropia	kJ/kg K
S	Erotusreaktorin poikkileikkauspinta-ala	m ²
S	Suurin sallittu rasitus	bar, Pa
S/F	Liuottimen suhde syöttömateriaaliin	kgCO ₂ /kg _{raaka-aine}
t	Aika	s, min, h
t	Seinämän paksuus	m
T	Lämpötila	°C, K
T_b	Kiehumispiste	°C, K
T_c	Kriittinen lämpötila	°C, K
t_e	Uuttoaika	s, min, h
t_p	Tuotantoaika	s, min, h

t_{pb}	Takaisinmaksuaika	a
T_r	Vähennetty lämpötila	-
t_s	Panosaika	s, min, h
U	Välillinen nopeus	m/s
u_s	Pinnallinen nopeus	m/s
V	Tilavuus	m ³
V_b	Pedin tilavuus	m ³
V_c	Kriittinen tilavuus	m ³
V_{ex}	Tilavuudellinen uuttokerroin	kg/m ³
V_{ext}	Reaktorin tilavuus	L, m ³
w	Paino	kg
x	Liutettavan aineen massa	kg
y	Liukoisuus	kg/kg
Y	Saanto	kg

Kreikkalaiset tunnukset

ΔH	Liukenemiseen tarvittava lämpömäärä	J/mol
ε_b	Pedin huokoisuus	-
η_e	Sähköhyötysuhde	-
η_i	Isentrooppinen hyötysuhde	-
η_m	Mekaaninen hyötysuhde	-
ρ	Tiheys	kg/m ³
ρ_b	Pedin tiheys	kg/m ³
ρ_f	Liuottimen tiheys	kg/m ³
ρ_s	Syöttömateriaalin tiheys	kg/m ³

ω

Asentrinen tekijä

-

Lyhenneluettelo

AV	Avenantramidi, <i>Avenanthramide</i>
AV-2c	<i>N-(3',4'-dihydroxycinnamoyl)-5-hydroxyanthranilic acid</i>
AV-2f	<i>N-(4'-hydroxy-3'-methoxycinnamoyl)-5-hydroxyanthranilic acid</i>
AV-2p	<i>N-(4'-hydroxycinnamoyl)-5-hydroxyanthranilic acid</i>
BCIM	Rikkonaiset ja ehjät solut-malli, <i>Broken plus intact core model</i>
SCM	Kutistuva ydin-malli, <i>Shrinking core model</i>
SC-BCIM	Kutistuva ydin-rikkonaiset ja ehjät solut-malli. <i>Shrinking core-broken plus intact cells model</i>
BFD	Lohkovirtauskaavio, <i>Block flow diagram</i>
bp	Kiehumispiste, <i>Boiling point</i>
CCOP	Tuotantokustannus, <i>Cash cost of production</i>
CEPCI	Kemiantekniikan tehdaskustannusindeksi, <i>Chemical engineering plant cost index</i>
CER	Tasaisen uuttonopeuden vaihe, <i>Constant extraction rate</i>
CF	Kassavirta, <i>Cash flow</i>
CHD	Synnynäinen sydänvika, <i>Congenital heart defect</i>
COM	Valmistuskustannus, <i>Cost of manufacturing</i>
COL	Työvoimakustannus, <i>Cost of labor</i>
COP	Raakapalmuöljy, <i>Crude palm oil</i>
CRM	Raaka-ainekustannus, <i>Cost of raw material</i>
CUT	Hyödykekustannus, <i>Cost of utility</i>
CWT	Jätteidenkäsittelykustannus, <i>Cost of waste treatment</i>
DC	Diffuusion hallitsema erotusvaihe, <i>Diffusion controlled</i>
DFE	Folaattiekvivalentti, <i>Dietary folate equivalent</i>

DIC	Nopea hallittu paineen lasku, <i>Détente instantané contrôlée</i> , <i>Instant controlled pressure drop</i>
EC	Uuttokäyrä, <i>Extraction curve</i>
FCI	Kiinteä investointikustannus, <i>Fixed cost of investment</i>
FCOP	Kiinteä tuotantokustannus, <i>Fixed cost of production</i>
FDA	Yhdysvaltain elintarvike- ja lääkevirasto, <i>U.S. Food and Drugs Administration</i>
FER	Laskevan uuttonopeuden vaihe, <i>Falling extraction rate</i>
FFA	Vapaa rasvahappo, <i>Free fatty acid</i>
GMP	Hyvien valmistustapojen mukainen käytäntö, <i>Good manufacturing practice</i>
GRAS	Yleisesti turvalliseksi todettu, <i>Generally recognized as safe</i>
IRR	Sisäinen korko, <i>Internal rate of return</i>
ISBL	Pääasialliset kiinteät kustannukset, <i>Inside battery limits</i>
IU	Kansainvälinen yksikkö, <i>International unit</i>
LDL	Alhaisen tiheyden lipoproteiini, <i>Low density lipoprotein</i>
LER	Matalan erotusnopeuden, <i>Low extraction rate</i>
MHG	Mikroaaltohydrodiffuusio ja painovoima, <i>Microwave hydrodiffusion</i> <i>and gravity</i>
mp	Sulamispiste, <i>Melting point</i>
MW	Molekyylipaino, <i>Molecular weight</i>
M&S	Marshall & Swift-indeksi, <i>Marshall & Swift index</i>
NIST	Kansallinen standardi- ja teknologiainstituutti, <i>National institute of standards</i> <i>and technology</i>
NPV	Nettonykyarvo, <i>Net present value</i>
NR	Ei ilmoitettu, <i>Not reported</i>
OEC	Uuttokäyrä, <i>Overall extraction curve</i>

OSBL	Ulkopuoliset kustannukset, <i>Outside battery limits</i>
PED	Painelaitedirektiivi (EU:n), <i>Pressure vessel directive</i>
PEF	Pulssitettu sähkökenttä, <i>Pulsed electric field</i>
PFD	Prosessivirtauskaavio, <i>Process flow diagram</i>
PTFE	Polytetrafluorieteeni, <i>Polytetrafluoroethylene</i>
RAE	Retinoliekvivalentti, <i>Retinol activity equivalent</i>
ROI	Investoinnin palautus, <i>Return on investment</i>
SC-CO ₂	Ylikriittinen hiilidioksidi, <i>Supercritical carbon dioxide</i>
SCF	Ylikriittinen fluidi, <i>Supercritical fluid</i>
SFE	Ylikriittinen uutto, <i>Supercritical fluid extraction</i>
SFME	Liutinvapaa mikroaaltouutto, <i>Solvent-free microwave extraction</i>
SODD	Soijapapuöljytisle, <i>Soybean oil deodorizer distillate</i>
sp	Sublimoitumispiste, <i>Sublimation point</i>
TCI	Kokonaisinvestointikustannukset, <i>Total cost of investment</i>
TCOP	Kokonaistuotantokustannus, <i>Total cost of production</i>
TAG	Tri(asyyli)glyseroli, <i>Triacylglycerol</i>
VCOP	Muuttuva tuotantokustannus, <i>Variable cost of production</i>

KIRJALLISUUSOSA

1. Johdanto

Kaura on pohjoisella pallonpuoliskolla viljelty viljalajike, joka on alkanut lähiaikoina nostaa päätään funktionaalisen elintarvikkeenä. Kaura sisältää paljon β -glukoania, E-vitamiineja ja antioksidantteja sekä kauralle ominaisia avenantramideja. Ravintosisältönsä takia kauralla on monia terveysvaikutuksia, kuten ruokailun jälkeisen verensokerin ja insuliinitasojen nousun hillitseminen sekä alhaisen tiheyden lipoproteiinin määrän ja suolistosyöpien riskiä alentaminen. Kaura sisältää myös paljon lipidejä moniin muihin viljalajikkeisiin verrattuna, mistä johtuen kauran voi nähdä potentiaalisena kasviöljyn raaka-aineena. Kauraöljy sisältää, uuttotavasta riippuen, suuren osan kauran terveysvaikutuksista. Kauraöljyllä on myös muun muassa ihonhoidollisia ominaisuuksia hyvien emulgointiominaisuuksiensa vuoksi. (Arendt & Zannini, 2013)

Pääasiassa kasviöljyt tuotetaan perinteisellä liuotinuutolla. Yleisin liuotin öljyjen uuttoon on heksaani, joka on ympäristölle ja ihmisten ja eläinten terveydelle haitallinen orgaaninen liuotin. Heksaani muodostaa myös herkästi palavan seoksen ilman kanssa, joten uuttolaitokset vaativat erityisen tarkkoja turvatoimia. Liuottimilla uutettaessa lopputuotteeseen jää yleensä liuotinta jossain pitoisuuksissa ja liuotinjäämien pitoisuudet tulee laskea vähintään lain vaatimiin pitoisuuksiin, mikäli tuote on päätyössä esimerkiksi ihmisten ravinnoksi. (Hamm, 2013)

Täysin liuottimista vapaita uuttomenetelmiä on esimerkiksi puristaminen, joka vaatii paljon energiaa, varsinkin jos öljyjen saannot halutaan saada korkeiksi. Puristamista käytetäänkin yleensä esikäsittelyvaiheena ennen liuotinuuttoa. (Voeste, 2012) Vielä pienessä mittakaavassa olevia liuotinvapaita uuttoprosesseja ovat muun muassa mikroaaltoihin ja sähkökenttiin perustuvat uuttomenetelmät, joiden sovellukset ovat vielä rajallisia. (Chemat, et al., 2015)

Ylikriittinen uutto on todettu potentiaalisesti uuttomenetelmäksi kasviöljyjen uuttoon. Ylikriittisen uuton nousi pinnalle 1970- ja 80-luvuilla erilaisten funktionaalisten elintarvikkeiden käsittelyyn ja arvokkaiden aineiden uuttamiseen liittyen. Ylikriittisistä fluideista käytetyin liuotin on hiilidioksidi, joka on epäorgaaninen ja ylikriittisenä fluidina katsotaan poolittomaksi, kuten esimerkiksi heksaani. Vaikka triglyseridit ovat vain kohtalaisen hyvin liukoisia ylikriittiseen hiilidioksidiin, menetelmän tuomat edut ovat

johtaneet useisiin teollisen mittakaavan uuttolaitokseen tällä alueella. Ylikriittisen hiilidioksiduuton etuja ovat liuotinvapaa ja laadukas (uutto voidaan suorittaa verrattain matalissa lämpötiloissa, jolloin esimerkiksi lämpöhajoamista ei pääse tapahtumaan suurissa määrin) lopputuote. Lisäksi käyttämällä hiilidioksidia päästään eroon orgaanista liuottimista. Uuttoprosesseissa, kuten myös ylikriittisissä, liuotin usein kierrätetään vähintään taloudellisista syistä, jolloin hiilidioksidipäästöt ilmakehään ovat pieniä. Ylikriittisten uuttoprosessien haittana on kuitenkin korkeat investointikustannukset sekä korkeat paineet (jopa 1000 bar). Korkeat paineet nostavat prosessin turvallisuusriskejä ja aiheuttavat erityistoimenpiteitä uuttolaitoksiin. Korkeat painehäviöt nostavat myös käsittelykuluja. (Brunner, 2005) SFE-laitoksien investointi ja käyttökustannuksia pidetään usein kannattamattoman korkeina, joten tarkat kustannusarviot ovat tarpeen riskien minimoiseksi mahdollisesti vastahakoisille yrityksille (del Valle, 2015).

2. Kaura ja kauraöljy

Kaura on maailman kuudenneksi tärkein viljakasvi, viljellyistä lajikkeista yleisimpänä *Avena sativa* eli peltokaura. Kaura kestää muita viljoja paremmin kylmää ja sadetta ja suurin osa siitä tuotetaan pohjoisella pallonpuoliskolla (Taulukko I). Peltokauralle läheisiä kauralajikkeita ovat lämpimämmillä alueilla viljelty kaura *Avena byzantine*, villi rikkakaura *Avena fatua*, Välimeren alueiden villikaura *Avena sterilis* ja kuoreton kaura *Avena nuda*. Kauran pääasiallinen käyttökohde maailmalla on eläinten rehuna, mutta kauraa käytetään myös ihmisravintona ja teollisissa käyttökohteissa. (Arendt & Zannini, 2013)

Taulukko I. Maailman 10 suurinta kauran tuottajaa ja vuosittaiset tuotantomäärät. (ChartsBin, 2017)

Maa	Kauran tuotanto, t/a
Venäjä	5407000
Kanada	4696300
Puola	1462349
Yhdysvallat	1312590
Espanja	1302400
Suomi	1220000
Ruotsi	889800
Australia	843000
Saksa	727926
Iso-Britannia	712000

Kauraa suositaan eritoten hevosten rehuksi sen maistuvuuden, hyödynnettävyyden ja ravinteikkuuden vuoksi. Kaura on hyvä proteiinien, rasvojen, kuidun, vitamiinien (varsinkin B-vitamiinien) ja hivenaineiden lähde (Taulukko II) ja kehitys terveystieteissä on lisännyt kauran käyttöä useissa ihmisille suunnatuissa elintarvikkeissa. Kaura sisältää terveysvaikutteisia ravintokuituja (esim. β -glukaani) ja merkittävät määrät tokoferolia ja luonnollisia antioksidanteja (fenolihapot, avenantramidit, flavonoidit, sterolit ja fytiinihapot), minkä johdosta kauran on väitetty muun muassa hillitsevän ruokailun jälkeistä verensokerin ja insuliinitasojen nousua, alentavan alhaisen tiheyden lipoproteiinin (LDL, *low-density lipoprotein*) määrää ja suolistosyöpien riskiä. (Seibel, et al., 2012)

Taulukko II. Kauran ja kauraöljyn (tavanomainen) ravintosisältö. NR: Ei ilmoitettu. (USDA, 2018) (USDA, 2018).

	Kaura	Kauraöljy	
Ravinne	Arvo, Yksikkö/100g		Yksikkö
Yleiset			
Vesi	8.22	0	g
Energia	389	884	kcal
Proteiinit	16.89	0	g
Lipidit	6.9	100	g
Hiilihydraatit	66.27	0	g
Ravintokuitu	10.6	0	g
Sokerit	NR	0	g
Hivenaineet			
Kalsium, Ca	54	0	mg
Rauta, Fe	4.72	0	mg
Magnesium, Mg	177	0	mg
Fosfori, P	523	0	mg
Kalium, K	429	0	mg
Natrium, Na	2	0	mg
Sinkki, Zn	3.97	0	mg
Vitamiinit			
C-vitamiini	0	0	mg
Tiamiini	0.763	0	mg
Riboflaviini	0.139	0	mg
Niasiini	0.961	0	mg
Vitamiini B-6	0.119	0	mg
Folaatti, DFE	56	0	µg
B-12-vitamiini	0	0	µg
A-vitamiini A, RAE	0	0	µg
A-vitamiini, IU	0	0	IU
D-vitamiini (D2 + D3)	0	NR	µg
D-vitamiini	0	NR	IU
E-vitamiini (alfa-tokoferoli)	NR	14.4	mg
K-vitamiini (fyllokinoni)	NR	24.7	µg
Lipidit			
Rasvahapot, Tyydyttyneet	1.217	19.62	g
Rasvahapot, Tyydyttymättömät	2.178	35.11	g
Rasvahapot, Monitydyttymättömät	2.535	40.87	g
Kolesteroli	0	0	mg

Yleisimmät kaurapohjaiset elintarvikkeet ovat puurot, aamiaismurot, patukat ja keksit. Kaurasta valmistetaan myös korkean proteiinipitoisuuden omaavia lihankorvikkeita. Kaurasta erotettuja ravintokuituja voidaan käyttää rasvojen korvikkeina esimerkiksi leipomotuotteissa. Teollisuudessa kauraa käytetään muun muassa sidosaineissa, paperissa, tablettien kalvopäällysteissä ja puhdistusaineissa. Kauran käsittelyn sivutuotteena tulevat kauran kuoret ovat tärkeä raaka-aine furfuraalin valmistuksessa. (Seibel, et al., 2012) Kauraa on käytetty (puurona) myös sen ihoa rauhoittavan ja kutinaa ja ärsytystä lieventävien vaikutuksiensa vuoksi kosmeettisissa tarkoituksissa. (Mureau & Kamal-Edin, 2009)

Kauran hedelmä on kuoripäällysteinen jyvä. Kuoren osuus koko hedelmän painosta on noin 30–40 %. Kuori sisältää enimmäkseen selluloosaa ja hemiselluloosaa sekä pieniä määriä ligniiniä ja muita fenolisia yhdisteitä. Jyvä koostuu leseestä, endospermistä ja alkioista. Jyvän painosta endospermi muodostaa 58–60 %, lese 38–40 % ja itu 3 %, riippuen lajikkeesta ja kasvuympäristöstä. Lese sisältää erityisen paljon vitamiineja, hivenaineita, fytaatteja ja antioksidantteja. Tarkemmin lese sisältää: 67.9 % hiilihydraattia, 15–22 % ravintokuitua, 10.4 % β -glukaania, 8.6 % rasvaa, 1.3 mg/100 g niasiinia, 171 mg/ 100 g magnesiumia, 6.4 mg/100 g rautaa, 0.17 mg/100 g kuparia, 441 mg/100 g kaliumia ja 0.5 mg/100 g α -tokoferolia. Endospermi koostuu pääasiassa proteiinista, tärkkelyksestä, lipideistä ja β -glukaanista. Kauran alkio sisältää paljon proteiinia ja lipidejä mutta ei juurikaan tärkkelystä. Alkioon on myös varastoitunut suuri osa jyvän fosforyhdisteistä ja pienemmissä määrin rautaa, magnesiumia, mangaania, kaliumia ja kalsiumia. (Arendt & Zannini, 2013)

β -glukaani on ravintokuitu, lineaarinen haaroittumaton polysakkaridi, joka koostuu β -D-glukoosiyksiköistä (kuten esim. selluloosa). Suurin osa viljoista sisältää β -glukaania, mutta ohra ja kaura sisältävät sitä viljoista kaikkein eniten. (Seibel, et al., 2012) Kaurasuurimoissa β -glukaanipitoisuus vaihtelee 2–8 % välillä ja on helposti liukoisemmassa muodossa kuin muissa viljoissa (Arendt & Zannini, 2013). β -glukaanit muodostavat jopa 250000 β -D-glukoosi-yksikön sylinterimäisiä molekyyliä. Suurikokoiset β -glukaanit ovat viskooseja ja pienikokoiset molekyylit voivat muodostaa geelimäisiä rakenteita. Teksturoivien ominaisuuksiensa vuoksi β -glukaanit ovat potentiaalisia kalorittomia rasvojen korvaajia elintarvikkeissa. (Seibel, et al., 2012) Ravintokuituna β -glukaanit hillitsevät glykeemistä vastetta (hyötyjen saamiseksi suositetaan, että aterialla nautitaan 4 g β -glukaania kaurasta tai ohrasta jokaista 30:a hiilihydraattigrammaa kohti) ja laskevat LDL-kolesterolitasoja. LDL-kolesterolitasojen lasku johtaa myös sepelvaltimosairauksien riskin laskuun. Lisäksi β -

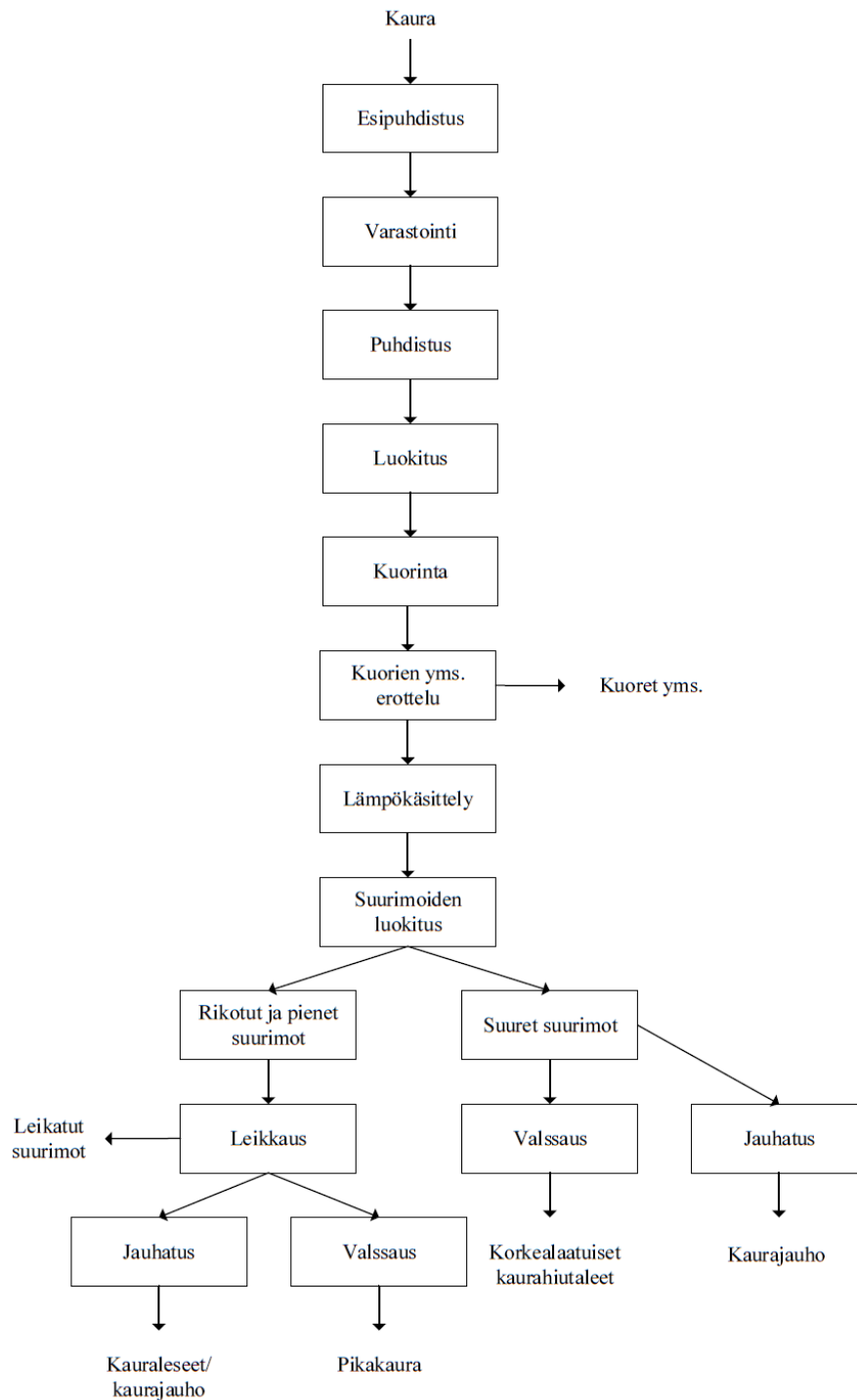
glukaanien on väitetty lisäävän kylläisyyden tunnetta, mikä voisi vähentää ihmisten nauttiman energian määrää. Väittämälle ei kuitenkaan ole löytynyt selkeitä syy-seuraussuhteita. (EFSA, 2011)

Avenantramidit (AV, avenantramidi) ovat yksinomaan kaurasta, jonka mukaan ne on myös nimetty (vrt. *Avena sativa*), löytyviä fenolisia yhdisteitä. Tutkituimpia sekä runsaimmin esiintyviä avenantramideja ovat AV-2p, AV-2c ja AV-2f. Avenantramidit muodostavat suurimman osan kauran vapaista fenolisista yhdisteistä, kuitenkin avenantramidien kokonaismäärä kaurassa on pieni (2–289 mg/kg). (Mureau & Kamal-Edin, 2009) Avenantramidit sijaitsevat pääasiassa leseessä ja sub-aleuroni-kerroksissa. Avenantramideilla on todistettu vahvoja antioksidatiivisia, tulehdusta ehkäiseviä, ei-toivottujen solujen kasvua ehkäiseviä ja ärsytystä lievittäviä vaikutuksia. Edellä mainitut hyödyt voivat edelleen antaa lisäsuojaa synnynnäistä sydänvikaa (CHD, *congenital heart defect*), suolistosyöpiä, ja ärsyyntynyttä ihoa vastaan. (Arendt & Zannini, 2013)

Yleisimpiä laatuparametreja liittyen kauran prosessointiin ovat suurimopitoisuus, tilavuuspaino, epäpuhtaudet ja vapaiden rasvahappojen pitoisuus. Suurimopitoisuudella tarkoitetaan suurimon osuutta jyvästä, kuori mukaan luettuna. Optimaalinen suurimopitoisuus on 75 % tai enemmän. Tilavuuspaino tarkoittaa kuinka paljon tietty tilavuus viljaa painaa (esim. lb/bu tai kg/hl). Tilavuuspainon ohella käytetään myös 1000 jyvän painoa, joka ilmaistaan yleensä grammoina 1000:tta jyvää kohti. Kauran tapauksessa kaksi tärkeintä epäpuhtausparametria ovat gluteenia sisältävien viljalajien sotkeutuminen kauran sekaan lähinnä keliaakikkojen tapauksessa ja saastuminen punahomeen homebakterioiden kuluttajien tapauksessa. Vapaiden rasvahappojen määrä voi viitata jyvävaurioihin. Korkea vapaiden rasvahappojen määrä voi myös aiheuttaa epämiellyttäviä tuoksua ja makuja lopulliseen tuotteeseen (Arendt & Zannini, 2013)

Kauran prosessointi (Kuva 1) alkaa kauran ensisijaisesta puhdistamisesta vieraasta materiaalista kuten rikkaruohojen siemenistä, oljista, kivistä, metalleista ja pölystä. Puhdistuksen jälkeen kaura luokitetaan fraktioihin jyvien koon, tiheyden ja painon perusteella esimerkiksi erikokoisten pyörivien tai värähtelevien seulojen systeemillä. Seuraavaksi jyväjakeista poistetaan ja erotetaan kuoret ja mahdolliset kuorelliset jyvät palautetaan taikaisin kuoriin. Kuorinnan jälkeen suurimot lämpökäsitellään. Lämpökäsittely deaktivoi lipaaseja, lipoksigenaaseja ja peroksidaaseja, jotka aiheuttavat eltaantuneisuutta ja kitkeryyttä lopulliseen tuotteeseen. Lisäksi korkea lämpötila ja alhainen

vähentävät bakteerien ja homeiden määrää suurimoiden pinnalla. Lämpökäsittely antaa kaurasuurimoille myös paahdetun maun ja hennon ruskean värin. Haittapuolena lämpökäsittely vähentää esim. kaurasuurimoiden B₁-vitamiinipitoisuutta, johtuen sen lämpölabiiliudesta. Lämpökäsitellyt suurimot luokitetaan, leikataan ja joko jauhetaan tai valssataan. (Arendt & Zannini, 2013)



Kuva 1. Kauran käsittelyn kulku. (Arendt & Zannini, 2013)

Yleisesti ottaen kaura sisältää enemmän lipidejä kuin muut viljat, mikä ei ainoastaan tee siitä hyvää energian ja rasvahappojen lähettä ihmisille, mutta myös potentiaalisen raaka-aineen öljyn valmistukseen. Kauran lipidipitoisuus vaihtelee suuresti kauralajikkeiden välillä (3.1–11.8 % jyvän painosta). Vaihteluun vaikuttaa myös käytetty analyysimenetelmä ja se onko lipidipitoisuus mitattu jyvistä kuorineen vai ilman. Korkeaöljypitoiset lajikkeiden jyvien on ilmoitettu sisältävän lipidejä jopa 18.1 %. (Arendt & Zannini, 2013) Öljypitoisuuden kasvaessa yleensä kauran oleiinipitoisuus kasvaa linolipitoisuuden laskiessa (Mureau & Kamal-Edin, 2009). Yleisesti kaura sisältää öljyä 5–9 %. Lipidipitoisin osa kaurassa on alkio mutta suurin osa lipideistä on kuitenkin endospermissä (erityisesti aleuroni- ja sub-aleuronikerroksissa) ja leseessä, sillä alkio käsittää vain pienen osan koko jyvän painosta. Kauran kuori ei käytännössä sisällä lipidejä. Kauran lipidit voidaan jaotella triglyserideihin (TAG, *triacylglycerol*), fosfolipideihin, glykolipideihin, vapaisiin rasvahappoihin (FFA, *free fatty acid*) ja steroleihin, mistä triglyseridejä on 32–85 %, fosfolipidejä 5–26 %, glykolipidejä 7–12 %, vapaita rasvahappoja 2–11 % ja steroleita 0.1–4 % kaikista lipideistä (Arendt & Zannini, 2013)

Yleisimmät rasvahapot kaurassa ovat linolihappo, linoleenihappo, oleiinihappo, palmitiinihappo ja steariinihappo. Oleiinihappo ja linolihappo muodostavat suurimman osan edellä mainituista. Muita vähäisimmissä määrin kaurassa esiintyviä rasvahappoja ovat lauriinihappo, 9-dodekaanihappo, myristiinihappo, palmitoleiinihappo, arakidihappo, eikoseenihappo, beheenihappo, erusiinihappo, lignoseriinihappo, nervonihappo ja avenoleiinihappo. (Mureau & Kamal-Edin, 2009) Taulukko III esittää kauran pääasiallisen rasvahappokoostumuksen ja valikoituja ominaisuuksia (MW, molekyylipaino, *molecular weight*; mp, sulamispiste, *melting point*; bp, kiehumispiste, *boiling point*).

Taulukko III. Kauran pääasiallinen rasvahappokoostumus ja valikoituja termofysikaalisia ominaisuuksia. Sulamis- ja kiehumispisteet (vastaavasti mp ja bp) ovat normaalipaineessa (101.325 kPa). NR = Ei ilmoitettu. (Mureau & Kamal-Edin, 2009)^a (Haynes, 2018)^b

Rasvahappo	Osuus, %, ^a	MW, g/mol, ^b	mp, °C, ^b	bp, °C, ^b
Linolihappo	26–48	280.446	-6.9	NR
Linoleenihappo	1–3.5	278.43	-10	NR
Oleiinihappo	29–52	282.462	14	360
Palmitiinihappo	14–23	256.424	62.49	351
Steariinihappo	0.5–3.9	284.478	69.3	371

Vapaiden rasvahappojen määrä kaurassa ja kauraöljyssä on vähäinen, mikä on toisaalta myös toivottua. Huolellisesti uutetun öljyn FFA-pitoisuus voi olla noin 5 %. Kauran öljyä sisältävät kennot koostuvat pääasiassa triglyserideistä (94–98%), fosfolipideistä (0.5–2%) and oleosiineista (0.5–3.5%). Triglyseridikoostumus kaurassa ja kauraöljyssä on huomattavasti monimutkaisempi kuin rasvahappokoostumus ja vaihtelee luonnollisesti lajikkeittain, kuitenkin suhteessa pääasialliseen rasvahappokoostumukseen. (Mureau & Kamal-Edin, 2009) Taulukko IV esittää erään kauranäytteen triglyseridikoostumuksen.

Taulukko IV. Erään kauranäytteen sisältämiä triglyseridejä ja niiden osuudet. L = Linoleaatti, Ln = Linolenaatti, O = Oleaatti, P = Palmitaatti, S = Stearaatti. (Mureau & Kamal-Edin, 2009)

Triglyseridi	Osuus, %
POP	2.3
PLP	1.8
POO	8.5
SOO	0.7
PLO	11.7
SLO	1.2
OOO	13.4
OOL	26.8
PLL	6.2
PLLn	0.6
OLL	16.3
OLLn	1.5
LLL	6.0
LLLn	1.2

Rasvahappojen ja triglyseridien sulamispiste riippuu hiiliketjun pituudesta ja tyydyttyneisyysasteesta, mutta myös glyseridien polymorfisesta muodosta. Glyseridit jaotellaan kolmeen ryhmään polymorfisen rakenteen perusteella: α -, β' - and β -muoto. Näistä β -muoto on kaikkein vakain ja samalla sillä on myös korkein sulamispiste. (Thomas, 2002) Erilaisten glyseridien termofysikaalista dataa ei ole paljoa saatavilla (esim. sulamis- ja kiehumispisteet normaalipaineessa) ja olemassa olevassa datassa on merkittävää vaihtelua lähteiden välillä (pätee myös rasvahapoille). Taulukko V esittää sulamispisteet trioleiinille, tristeariinille ja tripalmitiinille.

Taulukko V. Kolmen yksinkertaisen triglyseridin sulamispisteet. (Thomas, 2002)

Triglyseridi	MW, g/mol	mp, °C		
		α	β'	β
Trioleiini	885.432	-32	-12	5.5
Tristeariini	891.479	54.5	65	73
Tripalmitiini	807.339	45	56	65.5

Kauraöljy itsessään on pääasiassa kirkas vaalea öljy. Se sisältää merkittävän määrän poolisia lipidejä (fosfo- ja glykolipidit) eikä juurikaan vapaita trans-rasvahappoja. Kauraöljyssä on enemmän antioksidantteja kuin missään yleisimmissä öljysiemenissä tai viljoissa poisluettuna vehnänalkio. Uniikkien antioksidanttien ja niiden runsauden vuoksi kauraöljyllä on erinomainen säilyvyys ja se on hyvä stabilointiaine esimerkiksi elintarvikkeissa ja kosmetiikkatuotteissa. Kauraöljyä on tuotettu aikojen saatossa enimmäkseen muihin tarkoituksiin kuin elintarvikekäyttöön (esim. kosmetiikka), pääasiassa kannattavuussyistä. Kauraöljyä voidaan käyttää lisäaineena leipomotuotteissa kuten leivässä, parantamaan leivän kohoamista ja koostumusta sekä hidastamaan vanhaksi menemistä. Pääasiassa kauraöljyn sisältämät pooliset lipidit ovat syynä edellä mainittuihin etuihin. Kauraöljyllä ja sen johdannaisilla on useita farmakologisia ja dermatologisia ominaisuuksia, minkä takia se on potentiaalinen raaka-aine kosmeettisiin käyttökohteisiin. Kauraöljy kykenee emulgoimaan suuria määriä vettä, mikä tekee siitä hyvän pohjan ihoa kosteuttaville aineille. Öljyn fenoliset yhdisteet suojaavat esimerkiksi ihoa UV-säteilyltä ja tarjoavat antioksidatiivisia ja tulehdusta ehkäiseviä vaikutuksia. Öljyn on myös väitetty lisäävään ihon ja hiusten elastisuutta. (Mureau & Kamal-Edin, 2009)

Kauraöljyä voidaan erottaa kauranjyvistä esimerkiksi uuttamalla orgaanisilla liuottimilla. Yleinen tähän tarkoitukseen käytetty liuotin on heksaani, muita potentiaalisia liuottimia ovat esimerkiksi aseton, propanoli, butanoli ja dietyylieetteri. Liuottimia voi käyttää erikseen tai yhdessä. Liuotinjäämät erotetaan lopputuotteesta yleensä tislamalla. Perinteisen liuotinuuton lisäksi kauraöljyä voidaan erottaa myös ylikriittisillä liuottimilla, missä liuotin erottuu luonnostaan erotetusta öljystä painetta laskemalla. Ylikriittisessä uutossa käytetään pääasiassa hiilidioksidia, mutta myös orgaanisia liuottimia tai vettä. Erotusmenetelmä, käytetyt liuottimet ja erotusolosuhteet vaikuttavat öljyn saantoon sekä sen kemialliseen koostumukseen ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Erotetun öljyn väri voi vaihdella vaalean ruskeasta mustanruskeaan riippuen käytetystä liuottimesta. (Mureau & Kamal-Edin, 2009)

3. Perinteinen liuotinuutto

Liuotinuutossa, tai vaihtoehtoisesti kiinteä-nesteuutossa tässä tapauksessa, liukoinen (arvokas) ainesosa liuotetaan kiinteästä materiaalista, joko osittain tai kokonaan, sopivaan liuottimeen. Kiinteä-nesteuuttoa sovelletaan moniin eri käyttökohteisiin kuten öljysiementen uuttoon, sokerin valmistukseen, öljyhiekan ja -liuskeen uuttoon. Myös kahvin valmistus on yksi esimerkki kiinteä-nesteuutosta. Uttaminen voi tapahtua ilman kemiallisia reaktioita kuten esimerkiksi öljysiementen uuttamisessa tai siihen voi liittyä jokin kemiallinen reaktio kuten hydrolyysi selluloosan erotuksessa puusta. (Voeste, 2012)

Liuotettava komponentti voi olla syöttömateriaalissa joko kiinteänä tai nestemäisenä. Syöttömateriaali ei ole homogeenistä vaan huokoista materiaalia, joka sisältää useita kapillaareja. Uutossa liuotin tunkeutuu syöttömateriaaliin kapillaarien kautta ja liuottaa liukoisin aineen muodostaen erittäin konsentroituneen liuoksen. Uuton aikana syöttömateriaalin sisältämän uuteliuoksen ja kiintoaineen ympäröimän uuteliuoksen välille muodostuu tasapaino johtuen diffuusiosta. Uuton päättyessä osa liuottimesta jää kiintoaineeseen johtuen adessiivisista voimista. Liuotinjäämä sisältää myös liuotettavaa ainetta, joka jää myös jäännöskiintoaineeseen. Edellä mainitusta syystä täydellistä uuttoa ei käytännössä ole olemassa. (Voeste, 2012)

Uuton nopeuteen liittyy pääasiassa kolme teoriaa: Diffuusioteoria, jonka mukaa uuttonopeus riippuu pääasiassa diffusiviteetista; liotusteoria, jonka mukaan uuttonopeuteen vaikuttaa diffuusion lisäksi myös uutettavan aineen liukenemisnopeus liuottimeen ja kolmas teoria, joka selittää uuttonopeutta uuteliuoksen virtausnopeuden funktiona kiintoaineen kapillaareissa. Edellä mainittujen teorioiden perusteella voidaan johtaa vaatimukset korkeiden uuttonopeuksien saavuttamiseksi. Uutto tulee suorittaa mahdollisimman korkeissa lämpötiloissa, sillä useiden uutettavien aineiden viskositeetti ja liukoisuus ovat lämpötilariippuvaisia. Kapillaariteiden tulee olla mahdollisimman lyhyitä, jolloin väli, jossa diffuusio tapahtuu, on myöskin mahdollisimman lyhyt. Tasapainouutossa tähän päästään pienentämällä syöttömateriaalin partikkelikokoa esim. jauhamalla. Muissa tapauksissa, kuten esim. perkoloinnissa syöttömateriaali on käsiteltävä niin että liuotin pääsee perkoloitumaan vapaasti. Öljysiementen tapauksessa tähän päästään valssaamalla siemenet ohiuksi hiutaleiksi, jolloin syöttömateriaalin kapillaaritiet ovat lyhyitä yhteen suuntaan ja perkolaatio-ominaisuudet hyvät. Siementen valssaaminen rikkoo myös soluja, jotka sisältävät öljyä, mikä lisää öljyn (tässä tapauksessa) suoraa kontaktia liuottimen kanssa.

Hienojakoisten kiintoaineiden tapauksessa (esim. kalajauho) kapillaaritiet ovat lyhyitä, mutta perkolaatio-ominaisuudet ovat huonot. Tällöin materiaali joudutaan esim. pelletöimään parempien perkolaatio-ominaisuuksien saavuttamiseksi, toki uhraten hieman diffusiviteetista. Perkolaationopeus tulee olla korkein mahdollinen, jotta kiintoaineen pinnalle diffundoitunut uuteliuos huuhtoutuu mahdollisimman hyvin. Tällöin kiintoaineen sisällä olevan uuteliuoksen ja kiintoaineen pinnalla ja ulkopuolella olevan uuteliuoksen konsentraatiogradientti pysyy mahdollisimman suurena. Hienojakoisten kiintoaineiden tapauksessa partikkelien pinnalla ja ympäröivässä liuottimessa olevan uutteen tasapainoon voidaan vaikuttaa parhaiten seikoittamalla. Monivaiheisten uuttoprosessien tapauksessa paras erotustehokkuus saavutetaan, kun uuttojäännökseen ei jää juurikaan liuotinta. Teollisesti siihen päästään käyttämällä uuttureaktoreissa eräänlaisia valutusosioita. Mekaaniset erotusmenetelmät (puristaminen, sentrifugointi) liuotinjäämien poistoon ovat yleensä poissuljettuja, nimenomaan suuren tehontarpeen vuoksi. (Voeste, 2012)

Uuttoprosessien ja laitteistojen suunnitteluun liittyy oleellisesti ideaaliaskeleiden määrä. Se ilmaisee, kuinka monta tasapainotilaa on käytävä läpi, jotta saavutetaan haluttu lopputulos. Ideaaliaskeleiden määrä voidaan laskea massataseista tai graafisesti. (Voeste, 2012)

Ideaallinen liuotin omaa suuren liuotuskapasiteetin ja korkean selektiivisyyden ainoastaan liuotettavaa ainetta, eikä mitään muita syöttömateriaalin sisältämiä aineita kohtaan. Sillä on alhainen lämpökapasiteetti, tiheys ja höyrystymislämpö. Se on myrkytön ja ei-korroosiivinen eikä muodosta palo- tai räjähdysvaaraa yksin tai seoksissa esim. ilman kanssa. Kykenee tunkeutumaan hyvin syöttömateriaaliin ja on helposti erottavissa uutteesta sekä uuttojäännöksestä eikä aiheuta muutoksia tuotteiden hajuun tai makuun. Se homogeeninen, vakaa ja omaa riittävän matalan ja vakion kiehumispisteen. Todellisuudessa yksikään liuotin ei ole ideaallinen vaan liuotin on valittava prosessikohtaisesti. Nafta, bentseeni, hiilisulfidi, dietyylieetteri, asetoni, klooratut hiilivedyt, 2-propanoli, etanoli ja vesi ovat esimerkkejä merkittävistä liuottimista. Liuottimia voidaan käyttää myös yhdessä tiettyjen vaikutuksien aikaansaamiseksi. (Voeste, 2012)

Uuttoprosessi voi olla joko panosprosessi tai jatkuvatoiminen prosessi. Panosprosessi perustuu joko syrjäytykseen tai väkevöintiin. Syrjäytysmenetelmä toimii sekoitin-selkeytin-periaatteella, missä tiettyyn määrään syöttömateriaalia lisätään tietty määrä liuotinta, sekoitetaan, annetaan laskeutua ja lopuksi uuteliuos erotetaan uuttojäännöksestä. Mikäli laskeutus ei ole riittävä tai soveltuva erotusmenetelmä uuteliuoksen erottamiseen

uutejäännöksestä, käytetään esimerkiksi puristusta tai sentrifugointia. Prosessi toistetaan, kunnes päästään haluttuun lopputulokseen. Sarjaa, joka koostuu useista panoksista, joita käsitellään puhtaalla liuottimella, kutsutaan muun muassa ristivirtauutoksi. Vaikka ristivirtauutossa askelien lisääminen parantaa uuttoaastetta, lisää se myös uuton kustannuksia, sillä uuteliuksen uuteainekonsentraatio laskee joka askeleella. Väkevöintimentelmä soveltuu materiaaleille, joilla on hyvät perkolaatio-ominaisuudet. Tässä menetelmässä on yleensä sarjassa useita uuttoreaktoreita, joiden läpi liuotinta syötetään. Menetelmää kutsutaan myös vastavirtauutoksi. Liuotin syötetään systeemiin siihen reaktoriin, joka sisältää lähes täysin uutettua syöttömateriaalia. Liuottimen uutekonsentraatio kasvaa sen virratessa reaktorisysteemin läpi ja se poistetaan reaktorista, joka sisältää lähes uuttamatonta syöttömateriaalia. Väkevöintimenetelmän investointi- ja käyttökustannukset ovat yleisesti ottaen alhaisemmat kuin syrjäytysmenetelmän. Panosprosessille ominaisesta jaksottaisesta reaktorin latauksesta ja tyhjennyksestä aiheutuu väistämättä liuotin- ja lämpöhäviöitä, jotka vaikuttavat prosessin kannattavuuteen. Panosreaktori voi olla perinteinen stationaarinen tai pyörivä ja siinä tapahtuu itse uuttoprosessi sekä liuottimen erotus uuttojäännöksestä. Yleisesti panosreaktori on pystyasennossa oleva sylinterinmuotoinen terässäiliö. Panosreaktorin sisällä voi olla rakenteita syöttömateriaalia varten, kuten ritilöitä tai koreja. Lisäksi reaktori voi sisältää sekoittimen ja lämmittimen. (Voeste, 2012)

Jatkuvatoiminen prosessi perustuu täysin perkolaatioon. Jatkuvatoimisessa prosessissa syöttömateriaaliin kohdistuu vähemmän mekaanista rasitusta. Lisäksi uuteliuos sisältää vähän hienojakoista materiaalia johtuen osittaisesta itsesuodattavuudesta liuottimen virratessa materiaalin läpi. Jatkuvatoimisia uuttolaitteita käytetään teollisessa mittakaavassa esimerkiksi öljysiemmenten, teen ja lääkkeiden uuttamiseen. Käytännössä toimivia jatkuvatoimisia uuttolaitteistotyyppisiä on useita erilaisia. Bollmann-uuttolaite (elevaattoriuuttolaite) oli ensimmäisiä toimivia laitteistoratkaisuja. Siinä syöttömateriaali ladataan laitteen sisällä kiertäviin koreihin, korit tyhjentyvät laitteen yläosassa ja uuteliuos otetaan talteen laitteen alaosassa. Esimerkkejä jatkuvatoimisista vastavirta perkolaatiouuttolaitteista ovat Harburg-Freudenberger-karuselliuuttolaite, De Smet Reflex-uuttolaite, Lurgi-uuttolaite, De Smet LM-uuttolaite ja Crown Iron-uuttolaite. (Voeste, 2012) Crown Iron Works ja Desmet Ballestra ovat alan johtavat laitevalmistajat ja alun perin tunnettuja ainutlaatuisista uuttolaitteistoistaan (Hamm, 2013).

3.1. Elintarviketeollisuudessa

Elintarviketeollisuudessa liuotinuuttoa on todistetusti käytetty Ranskassa vuonna 1855, jolloin hiilisulfidilla uutettiin oliiviöljyä puristusjätteestä panosuutolla (patentti 1856) (Hamm, 2013). Liuotinuuttoa käytetään nykyäänkin laajalti elintarviketeollisuudessa. Esimerkkejä käyttökohteista ovat sokerin valmistus juurikkaista tai ruo'oista, öljyn uutto öljynsiemenistä ja puristusjätteistä ja kahvin ja kofeiinin uuttaminen kahvipavuista. Lisäksi proteiineja, pektiinejä, vitamiineja, pigmenttejä, eteerisiä öljyjä, aromiaineita ja väriaineita valmistetaan uuttamalla lukuisista eri syöttömateriaaleista. (EU, 2006)

Yleisiä liuottimia elintarviketeollisuudessa ovat vesi, heksaani, metyleenikloridi, etyyliasettaatti ja etanoli. Lisäksi hiilidioksidi (ylikriittinen) on yleinen liuotin kahvipapujen uutossa. (EU, 2006) Heksaani on liuottimista kaikkein käytetyin elintarviketeollisuudessa. Heksaanilla tai kaupallisella heksaanilla tarkoitetaan yleensä tässä yhteydessä seosta, joka sisältää 65 % heksaania ja loput esim. syklopentaania ja heksaanin isomeerejä. Heksaanin suosio johtuu hyvästä saatavuudesta, alhaisesta hinnasta, hyvästä diffusiviteetista muun muassa öljysiementen soluseinämien läpi, korkeasta öljyjen liuotuskapasiteetista, alhaisesta liukoisuudesta veteen, matalasta höyrystymislämmöstä, matalasta ominaislämpökapasiteetista ja sopivasta kiehumisalueesta. Heksaani muodostaa kuitenkin jo vähäisissä määrissä räjähtävän seoksen ilman kanssa, mikä on otettava huomioon muun muassa uuttolaitoksen suunnittelussa ja rakentamisessa. Yleisesti uuttoprosessi on turvallisuussyistä eristettävä laitoksen tärkeistä osista ja muista osista, joissa elintarvikkeita käsitellään. (Hamm, 2013)

Ennen uuttamista syöttömateriaali esikäsitellään, usein raaka-aineelle ominaisella tavalla, jotta uutto tapahtuu mahdollisimman tehokkaasti. Esimerkiksi sokerijuurikkaat ja ruo'ot leikataan ohuiksi siivuiksi, pähkinät ja siemenet jauhetaan, rouhitaan tai valssataan (hiutaleiksi), kahvipavut paahdetaan ja jauhetaan ja teelehdet kuivataan ja jauhetaan. Yleisin uuttomenetelmä on vastavirtauutto, joko panoksena tai jatkuvatoimisena. Panosprosessia käytetään yleensä vain pienille tuotantomäärille. (EU, 2006)

3.2. Öljyn perinteinen liuotinuutto

Pelkkää liuotinuuttoa käytetään öljyn erotukseen enimmäkseen, kun syöttömateriaalin öljypitoisuus on suhteellisen alhainen (esim. < 30 %). Tähän kategoriaan kuuluu muun muassa soijapavut, puuvillansiemenet, kuivaprosessoitu maissinalkio ja riisi. Suuremman öljypitoisuuden omaavista syöttömateriaaleista, kuten rapsinsiemenet,

auringonkukansiemenet, maapähkinät, märkäprosessoitu maissinalkio ja kopra, osa öljystä erotetaan esimerkiksi mekaanisin menetelmin ennen liuotinuuttoa. (Hamm, 2013) Nykyaikaisella teknologialla voidaan päästä jopa 0.3 % jäännösöljypitoisuuteen. Erotuskustannukset kuitenkin nousevat sen mukaan mitä pienemmäksi jäännösöljypitoisuus halutaan. Yleensä hieman korkeamman jäännösöljypitoisuuden (0.6–1 %) salliminen johtaa paremman tuottavuuden lisäksi myös laadukkaampaan öljyyn (verrattuna maksimaalisen saannon uuttoon). (Voeste, 2012)

3.3. Rajoitukset liuottimien käytölle

Hyvien valmistustapojen mukaisessa käytössä (GMP, *good manufacturing practise*) saa kaikissa käyttökohteissa käyttää propaania butaania, etanolia, etyyliasettaattia, hiilidioksidia, asetonia ja typpioksidia. GMP:n mukaisessa toiminnassa käytetystä liuottimesta jää vain ihmisen terveydelle haitattomia jäämiä tai johdannaisia niissä määrin, joissa niiden välttäminen on teknisesti mahdotonta. Poikkeuksena on kuitenkin oliiviöljyn erottaminen puristusjätteistä, missä asetonin käyttö on kiellettyä. (EU, 2010) Taulukko VI ja Taulukko VII listaavat käyttökohteittain direktiivissä 2009/32/EC määrättyt raja-arvot liuotinjäämille elintarvikkeissa Euroopan unionin alueella.

Taulukko VI. Uuttoliuottimet, joille yksilöidään käytön ehdot ja liuotinjäämän enimmäismäärä uutetussa elintarvikkeessa tai elintarvikkeen ainesosassa. (EU, 2010)

Liutin	Käyttökohde	Raja-arvo, mg/kg	Selite
Heksaani ¹	Rasvojen ja öljyjen valmistus tai fraktiointi sekä kaakaovoin valmistus	1	Rasvassa, öljyssä tai kaakaovoissa
	Rasvattomien proteiinivalmisteiden ja rasvattomien jauhojen valmistus	10	Elintarvikkeessa, joka sisältää rasvatonta proteiinivalmistetta ja rasvattomia jauhoja
		30	Kuluttajalle myytävissä rasvattomissa soijatuotteissa
Metyyliasettaatti	Rasvattomien viljan itujen valmistus	5	Rasvattomissa viljan iduissa
	Kofeiinin sekä ärsyttävien ja kitkerien aineiden poistaminen kahvista ja teestä	20	Kahvissa tai teessä

	Sokerin valmistaminen melassista	1	Sokerissa
Etyylimetyyliketoni ²	Rasvojen ja öljyjen fraktiointi	5	Rasvassa tai öljyssä
	Kofeiinin sekä ärsyttävien ja kitkerien aineiden poistaminen kahvista ja teestä	20	Kahvissa tai teessä
Dikloorimetaani	Kofeiinin sekä ärsyttävien ja kitkerien aineiden poistaminen kahvista ja teestä	2	Paahdetussa kahvissa
		5	Teessä
Metanoli	Kaikkiin käyttötarkoituksiin	10	
Propan-2-oli	Kaikkiin käyttötarkoituksiin	10	
Dimetyylieetteri	Rasvasta puhdistettujen eläinperäisten proteiinituotteiden valmistus, gelatiini ³ mukaan luettuna	0.009	Rasvasta puhdistetuissa eläinperäisissä proteiinituotteissa, gelatiini mukaan
	Kollageenin ⁴ ja kollageenin johdannaisten valmistus, gelatiinia lukuun ottamatta	3	Kollageenissa ja kollageenin johdannaisissa, gelatiinia lukuun ottamatta

1: Heksaanilla tarkoitetaan kaupallista valmistetta, joka koostuu ensi sijassa asyklisistä tyydyttyneistä kuusihiilisisistä molekyyleistä, jotka tislautuvat lämpötilavälillä 64 °C–70 °C. Heksaanin ja etyylimetyyliketonin käyttö yhdessä on kiellettyä.

2: N-heksaanin pitoisuus tässä liuottimessa ei saa ylittää 50 mg/kg. Heksaanin ja etyylimetyyliketonin käyttö yhdessä on kiellettyä.

3: Gelatiinilla tarkoitetaan luonnollista, liukoista ja hyytelöivää tai ei-hyytelöivää proteiinia, jota saadaan eläinten luista, vuodasta, nahasta ja jätteistä valmistetun kollageenin osittaisella hydrolyysillä asetuksen (EY) N:o 853/2004 asiaa koskevien vaatimusten mukaisesti.

4: Kollageenilla tarkoitetaan proteiinipohjaista tuotetta, jota saadaan asetuksessa (EY) N:o 853/2004 säädettyjen asiaan kuuluvien vaatimusten mukaisesti valmistetuista eläinten luista, vuodasta, nahasta ja jätteistä

Taulukko VII. Uuttoliuottimet, joille yksilöidään käytön ehdot ja enimmäismäärät elintarvikkeessa oleville liuotinjäämille, jotka johtuvat uuttoliuottimien käytöstä luonnon aromilähteistä valmistettavien aromiaineiden valmistuksessa. (EU, 2010)

Liuotin	Raja-arvo, mg/kg
Dietyylieetteri	2
Heksaani ¹	1
Sykloheksaani	1
Metyyliasettaatti	1
Butan-1-oli	1
Butan-2-oli	1
Etyylimetyyliketoni ¹	1
Dikloorimetaani	0.02
Propan-1-oli	1
1,1,1,2-tetrafluoroetaani	0.02
Metanoli	1.5
Propan-2-oli	1

1: Heksaanin ja etyylimetyyliketonin käyttö yhdessä on kiellettyä.

Yhdysvaltain elintarvike- ja lääkevirasto (FDA, *U.S. Food and Drugs Administration*) pitää myöskin kirjaa elintarvike ja lääketeollisuudessa käytettävistä liuottimista ja niiden käyttörajoituksista. (FDA, 2019) Taulukko VIII esittää FDA:n listaamat liuottimet, joiden käyttöä tulee välttää lääkeaineiden valmistuksessa ja Taulukko IX esittää liuottimet, joiden käytössä tulisi rajoittaa GMP:n mukaisesti.

Taulukko VIII. FDA:n listaamat lääkeaineiden valmistuksessa käytettävät liuottimet, joita tulisi välttää ja syyt liuottimien säätelylle. Raja-arvot ovat maksimipitoisuudet tuotteessa, mikäli liuottimen käyttö on välttämätöntä. (FDA, 2019)

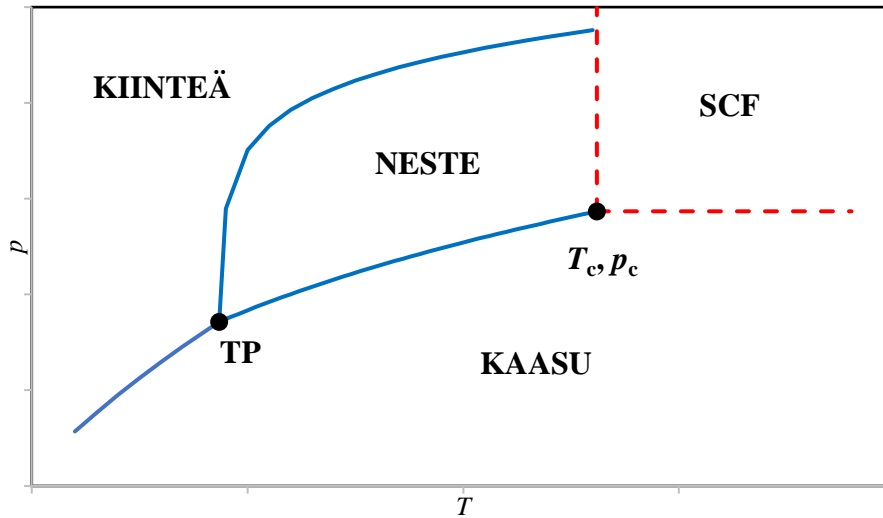
Liuotin	Raja-arvo, ppm	Selite
Bentseeni	2	Karsinogeeni
Hiilitetrakloridi	4	Myrkyllinen ja ympäristölle haitallinen
1,2-dikloorieteeni	5	Myrkyllinen
1,1-dikloorieteeni	8	Myrkyllinen
1,1,1-trikloorieteeni	1500	Ympäristölle haitallinen

Taulukko IX. FDA:n listaamat lääkeaineiden valmistuksessa käytettävät liuottimet, joita tulisi rajoittaa GMP:n mukaisesti. (FDA, 2019)

Liuotin	
Anisoli	Isobutyyliasetaatti
Asetoni	Isopropyyliasetaatti
1-butanoli	Metyyliasetaatti
2-butanoli	3-metyyli-1-butanoli
Butyyliasetaatti	Metyylietyyliketoni
tert-butyylimetyylieetteri	2-metyyli-1-propanoli
Dimetyylisulfoksidi	Muurahaishappo
Etanoli	Pentaani
Etikkahappo	1-pentanol
Etyyliasetaatti	1-propanoli
Etylieetteri	2-propanoli
Etyyliformiaatti	Propyyliasettaatti
Heptaani	Trimetyyliamiini

4. Ylikriittinen uutto

Ylikriittinen uutto (SFE, *supercritical fluid extraction*) on nimensä mukaisesti prosessi, jossa liuottimena on ylikriittinen fluidi. Ylikriittisellä fluidilla (SCF, *supercritical fluid*), myös tiheä kaasu, tarkoitetaan ainetta, jonka lämpötila ja paine ylittävät kyseisen aineen kriittiset arvot (vastaavasti T_c ja p_c). Kun olosuhteet ylittävät aineen kriittisen pisteen, aineominaisuuksissa ei enää tapahdu äkillisiä muutoksia (Kuva 2). Toisaalta muutosten suuruusluokka voi olla niin merkittävä, että pienetkin olosuhteiden muutokset vaikuttavat paljon esim. eri aineiden liukoisuuteen tai reaktiivisuuteen ylikriittisessä fluidissa. (Brunner, 2005) Ylikriittisten fluidien käyttö liuottimena ja ylikriittisten olosuhteiden vaikutus liuotuskapasiteettiin ja -selektiivisyyteen esiteltiin ensimmäisen kerran Lontoossa vuonna 1879. Kokeissa tutkittiin systeemiä, joka koostui ylikriittisessä lämpötilassa olevasta etanolista ja epäorgaanisesta suolasta (tutkittuja suoloja olivat mm. koboltikloridi, kaliumjodidi ja kaliumbromidi). Tutkijat huomasivat, että painetta nostaessa suolat liukenivat etanoliiin ja painetta laskiessa suolat alkoivat saostua ”lumeksi”. (McHugh & Krukoni, 1994)



Kuva 2. Hiilidioksidin faasidiagrammi. TP: Kolmoispiste, T_c : Kriittinen lämpötila, p_c : Kriittinen paine ja SCF: ylikriittinen alue.

Ylikriittinen fluidi ei ole neste eikä kaasu, vaan omaa ominaisuuksia kummastakin olomuodosta. Kun katsotaan tiheyttä ylikriittinen fluidi on lähellä nesteitä. Ylikriittisen fluidin viskositeetti on kuitenkin lähempänä kaasun viskositeettia (Taulukko X). Suuri tiheys on tarkoittaa usein suurta liuotuskapasiteettia ja alhainen viskositeetti ja verrattain korkea diffusiviteetti kuvastaa liuottimen kykyä tunkeutua syöttömateriaaliin ja uuttaa siitä haluttuja aineita. (Brunner, 2005)

Taulukko X. Aineiden tyypilliset tiheydet, diffusiviteetit ja viskositeetit kaasumaisessa, nestemäisessä ja ylikriittisessä olomuodossa. (Brunner, 2005)

Olomuoto	Tiheys, kg/m ³	Diffusiviteetti, cm ² /s	Viskositeetti, mPas
Kaasu			
$p = 1 \text{ atm}, T = 15\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$	0.6–2.0	0.1–0.4	0.006–0.02
Neste			
$p = 1 \text{ atm}, T = 15\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$	600–1600	$0.2 \cdot 10^{-5}\text{--}2.0 \cdot 10^{-5}$	0.2–3.0
Ylikriittinen			
$p = p_c, T \approx T_c$	200–500	$0.7 \cdot 10^{-3}$	0.01–0.03
$p = 4p_c, T \approx T_c$	400–900	$0.2 \cdot 10^{-3}$	0.03–0.09

Ylikriittisiä fluideja voidaan käyttää uuttoprosesseissa tavanomaisten nestemäisten liuottimien tapaan. Ylikriittisistä fluideista liuottimena käytetyin on hiilidioksidi sen käytännöllisen kriittisen pisteen (31.1 °C, 7.38 MPa), alhaisen hinnan ja hyvän saatavuuden vuoksi. Lisäksi hiilidioksidi on käytännössä inertti ja myrkytön. Ylikriittinen hiilidioksidi on

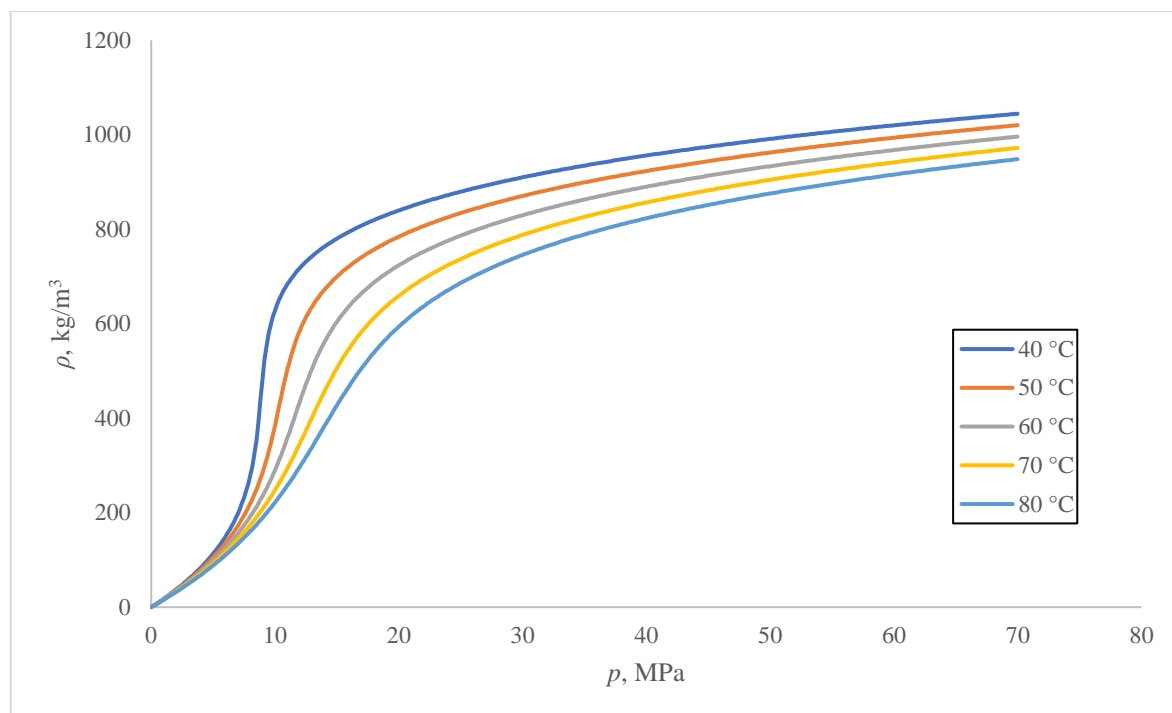
myös helppo poistaa uuton lopputuotteessa esimerkiksi laskemalla painetta, jolloin hiilidioksidin olomuoto muuttuu ylikriittisestä fluidista kaasuksi. Mikäli hiilidioksidi kierrätetään uuttoprosessissa, mikä on yleensä suotavaa esimerkiksi taloudellisista syistä, ei sitä vapaudu juurikaan ympäristöön. Ylikriittisessä uutossa voidaan periaatteessa käyttää mitä tahansa liuotinta. Hiilidioksidin rinnalla toiseksi yleisin SCF on vesi. Muita käytettyjä liuottimia ovat tässä yhteydessä esimerkiksi propaani, butanoli, etanoli ja vesi. Uusia epätavallisia liuottimia ovat muun muassa rikkiheksafluoridi (SF₆) ja argon. Tässä työssä keskitytään enimmäkseen ylikriittisen hiilidioksidin käyttöön liuottimena. Taulukko XI esittää eräiden liuottimien kriittisiä pisteitä.

Taulukko XI. Eräiden liuottimien kriittiset pisteet ja kiehumispisteet normaalipaineessa (101.325 kPa). Sp = sublimoitumispiste. (Haynes, 2018)

Liuotin	T_b, K	T_c, K	p_c, MPa
Hiilidioksidi	194.686 ^{SP}	304.13	7.375
Metanoli	337.7	512.7	8.01
Etaani	184.6	305.36	4.88
Etanoli	351.39	515	6.25
Etyleeni	169.4	282.35	5.06
Propaani	231.04	369.9	4.25
Propyleeni	225.6	364.9	4.59
Propan-2-oli	355.36	508.3	4.7
Heksaani	341.87	507.5	3.03
Sykloheksaani	353.9	553.4	4.07
Bentseeni	353.23	562	4.9
Tolueeni	383.75	591.9	4.13
Vesi	373.124	647.1	22.06

Aineiden liukoisuus riippuu liuottimen tiheydestä ja dielektrisestä vakiosta, mitkä riippuvat lämpötilasta ja paineesta. Prosessiolosuhteilla voidaan hienosäätää uutettavien aineiden liukoisuus ja prosessin ekonomia halutunlaiseksi. Täten SFE mahdollistaa aineiden selektiivisen uuttamisen ja/tai uutteen fraktioinnin. Ylikriittiset fluidit kykenevät liuottamaan hyvin monia vitamiineja, aromiaineita, luonnollisia väriaineita ja eteerisiä öljyjä. Yksi ylikriittisten fluidien sovelluksista tutkituin onkin arvokkaiden aineiden uutaminen luonnonmateriaaleista, joita on aiemmin uutettu perinteisellä liuotinuutolla. Perinteiseen liuotinuuttoon verrattuna SFE:n etuna on käytännössä liuotinvapaa lopputuote (ilman erotusvaiheen jälkeisiä puhdistusvaiheita). Uuttoprosessit voivat toimia matalissa

lämpötiloissa (mm. SC-CO₂ tapauksessa), mikä mahdollistaa lämpölabiilimpien aineiden talteenoton. Kuva 3 esittää hiilidioksidin tiheyden paineriippuvuuden eri lämpötiloissa. Data on haettu kansallisen standardi- ja teknologiainstituutin (NIST, *National Institute of Standards and Technology*) tietokannasta.



Kuva 3. Puhtaan hiilidioksidin tiheyden paineriippuvuus eri lämpötiloissa. Data on haettu NIST-tietokannasta. (NIST, 2018)

Ylikriittinen hiilidioksidi (SC-CO₂, *supercritical carbon dioxide*) luokitellaan poolittomaksi liuottimeksi ja se liuottaa poolittomia ja hieman poolisia aineita. SC-CO₂ liuottaa hyvin pieniä molekyyliä ja aineiden liukoisuus laskee molekyyliä painon kasvaessa. Keskisuuret hapettuneet orgaaniset molekyylit liukenevat kuitenkin erityisen hyvin SC-CO₂:iin. Vapaiden rasvahappojen ja niiden glyseridien liukoisuus on verrattain vähäistä ja pigmentit liukenevat vielä huonommin. Alle 100 °C:n lämpötiloissa vesi liukenee huonosti SC-CO₂:iin. Proteiinit, polysakkaridit, sokerit ja epäorgaaniset suolat eivät liukene lainkaan SC-CO₂:iin. Painetta nostamalla SC-CO₂ kykenee liuottamaan myös suurempia ja/tai enemmän poolisia molekyyliä. (Brunner, 2005) SC-CO₂:n kanssa voidaan käyttää myös lisäaineita, kuten esimerkiksi etanolia, lisäämään poolisten aineiden uuttotehokkuutta. Lisäaineiden käyttö SFE-prosesseissa lisää tarvetta lisäaskelille (mm. liuottimen regenerointi ja lopputuotteen puhdistus) ja niin edelleen lisää käyttökustannuksia. (Perrut, 2000)

SC-CO₂-uuton lisäaineena voidaan etanolin lisäksi käyttää lukuisia liuottimia lisäämään liuotustehokkuutta. Usein tavoitteena on jo aiemmin mainittu poolisuuden lisääminen. Heksaani, tolueeni, kloroformi, asetoni, dikloorimetaani, asetonitriili ja metanoli ovat etanolin lisäksi eräitä tutkittuja lisäaineita uuttotehokkuuden parantamiseen. Etanoli on kuitenkin yleisesti suosituin, johtuen etanolin suhteellisen vähistä haitoista ihmisille ja ympäristölle, varsinkin elintarvike- ja kosmetiikkateollisuudessa. Lisäksi etanoli on hyvin poolinen liuotin, jolloin jo pieni määrä lisäainetta lisää merkittävästä hiilidioksidin poolisuutta. Etanolin jälkeen tutkituin liuotin on metanoli. Metanoli on poolisempaa kuin etanoli mutta haitallisuutensa takia sen käytöstä ollaan useissa tapauksissa luopumassa. Vesi ja dikloorimetaani ovat kaksi seuraavaksi yleisintä SC-CO₂-uuton lisäainetta. Lisäaineita voidaan implementoida SC-CO₂-uutossa kahdella eri tavalla. Perinteinen tapa on sekoittaa SC-CO₂:iin ja sen jälkeen saattaa liuotinyhdistelmä kosketuksiin syöttömateriaalin kanssa. Toinen tapa on ensin kyllästää syöttömateriaali kyseisellä lisäaineella ja sen jälkeen uutaa sitä puhtaalla hiilidioksidilla. (de Melo, et al., 2014)

Ylikriittisessä uutossa aineen- ja lämmönsiirroliset ominaisuudet määritetään tilayhtälöillä. Tilayhtälöiden kautta saadaan tietoa muun muassa ylikriittisen liuottimen liuotuskapasiteetista, syöttömateriaaliin liuenneen liuottimen määrästä, liuottimen selektiivisyydestä liuotettavia aineita kohtaan (erotustekijä, α) ja edellä mainittujen ominaisuuksien riippuvuus olosuhteista (p , T). (Brunner, 2005) Yksi hiilidioksidin yhteydessä käytetty tilayhtälö on Bender-tilayhtälö, joka kuvaa SC-CO₂:n ominaisuuksia verrattain tarkasti. Yhtälö 1 esittää Bender-tilayhtälön parametreineen.

$$p = \frac{T}{V} \left[R + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \frac{E}{V^4} + \frac{F}{V^5} + \left(G + \frac{H}{V^2} \right) \cdot \frac{1}{V^2} \cdot e^{-\frac{a_{20}}{V^2}} \right] \quad (1a)$$

$$B = a_1 - \frac{a_2}{T} - \frac{a_3}{T^2} - \frac{a_4}{T^3} - \frac{a_5}{T^4} \quad (1b)$$

$$C = a_6 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2} \quad (1c)$$

$$D = a_9 + \frac{a_{10}}{T} \quad (1d)$$

$$E = a_{11} + \frac{a_{12}}{T} \quad (1e)$$

$$F = \frac{a_{13}}{T} \quad (1f)$$

$$G = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5} \quad (1g)$$

$$H = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5} \quad (1h)$$

$$a_{20} \approx V_c^2 \quad (1i)$$

missä	P	Paine	Pa
	T	Lämpötila	K
	V	Tilavuus	m ³
	V_c	Kriittinen tilavuus	m ³

Kirjallisuudesta on saatavilla a-parametrit Bender-tilayhtälöön. Bender-tilayhtälön lisäksi SC-CO₂:n tapauksessa toinen käytetty, myös monimutkainen, tilayhtälö on Span-Wagner-tilayhtälö. Edellä mainittujen tilayhtälöiden monimutkaisuuden vuoksi prosessisimulaatioissa käytetään useammin kuutiollisia tilayhtälöitä, kutsutaan myös Van der Waals-tyypin yhtälöiksi. Käytetyimpiä kuutiollisia tilayhtälöitä ovat Peng-Robinson (PR) (Yhtälö 2) ja Soave-Riedlich-Kwong (SRK) (Yhtälö 3). PR-tilayhtälö parametreineen:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2a)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (2b)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2c)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + km \left[1 - (T_r)^{\frac{1}{2}} \right] \right)^2 \quad (2d)$$

$$km = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2e)$$

missä	R	Moolinen kaasuvakio	m ³ Pa/°Cmol
	T_c	Kriittinen lämpötila	°C
	T_r	Vähennetty lämpötila	-
	p_c	Kriittinen paine	Pa
	ω	Asentrinen tekijä	-

ja SRK-tilayhtälö parametreineen:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (3a)$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3b)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (3c)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left(1 + km \left[1 - (T_r)^{\frac{1}{2}} \right] \right)^2 \quad (3d)$$

$$km = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (3e)$$

Verrattuna NIST ja IUPAC dataan PR-tilayhtälö approksimoi puhtaan CO₂:n tiheyttä hieman SRK-tilayhtälöä paremmin (T : 37–67 °C, p : 100–400 bar). (Karame, et al., 2018)

SC-CO₂-prosessien massansiirrollisia ominaisuuksia kuvaamaan voidaan käyttää esimerkiksi empiirisiä malleja kuten esimerkiksi Subra et al.- (Yhtälö 3) tai Naik et al.-mallia (Yhtälö 4). Empiiriset mallit ovat kaikista yksinkertaisempia malleja. Subra et al.-malli (de Melo, et al., 2014):

$$Y = x_0(1 - e^{-Kt}) \quad (3)$$

missä	Y	Saanto	kg
	x_0	Liuotettavan aineen määrä syöttömateriaalissa	kg
	K	Mallikohtaiset parametrit	-
	t	Aika	s

ja Naik et al.-malli:

$$Y = x_0 \left(\frac{t}{b+t} \right) \quad (4)$$

Yksinkertaistettuja SFE-prosesseja kuvaavia malleja ovat muun muassa logistinen malli (Yhtälö 5), desorptiomalli (Yhtälö 6), yksinkertainen levymalli (Yhtälö 7), diffuusiomalli (Yhtälö 8) ja Brunner-malli (Yhtälö 9). Logistinen malli (de Melo, et al., 2014):

$$Y = \frac{c_0}{e^{bt_m}} \left(\frac{1+e^{bt_m}}{1+e^{b(t_m-t)}} - 1 \right) \quad (5)$$

desorptiomalli:

$$Y = \frac{A}{k_d} (1 - e^{k_d B}) \times (e^{-k_d t} - 1) \quad (6a)$$

$$A = \frac{Q_{CO_2}(1-\epsilon_b)x_0\rho_s}{w_b\epsilon_b\rho_f} \quad (6b)$$

$$B = \frac{\epsilon_b L_b S \rho_f}{Q_{CO_2}} \quad (6c)$$

missä	Q_{CO_2}	Hiilidioksidin massavirta	kg/s
	ϵ_b	Pedin huokoisuus	-
	ρ_s	Syöttömateriaalin tiheys	kg/m ³
	w_b	Syöttömateriaalin massa	kg
	ρ_f	Liuottimen tiheys	kg/m ³
	L_b	Pedin korkeus	m
	S	Erotusreaktorin poikkileikkauspinta-ala	m ²

yksinkertainen levymalli:

$$Y = x_0 \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{0.8}{(2n+1)^2} e^{-\frac{D_{eff}(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}} \right) \quad (7)$$

missä	D_{eff}	Efektiivinen diffusiviteetti	m ² /s
	l	Levyn paksuus	m

diffuusiomalli:

$$Y = x_0 \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{D_m n^2 \pi^2 t}{R_p^2}} \right) \quad (8)$$

missä	R_p	Partikkelin säde	m
-------	-------	------------------	---

ja Brunner malli:

$$Y = \frac{y^* Q_{CO_2}}{w_b} t \left(1 - e^{-\frac{k_f a_0 w_b}{Q_{CO_2}(1-\epsilon_b)\rho_s} t} \right) \quad (9)$$

missä	y^*	Liukoisuus	kg/kg
-------	-------	------------	-------

k_f	Konvektiivinen aineensiirtokerroin	m^3/s
a_0	Syöttömateriaalin ominaispinta-ala	m^2/m^3

Edellä mainittujen mallien lisäksi käytetään vielä ilmiöitä laajemmin kuvaavia malleja, kuten rikkonaiset ja ehjät solut-mallia (BIC-malli, BICM, *broken plus intact core model*) (Yhtälö 10), kutistuva ydin-mallia (SC-malli, SCM, *shrinking core model*) (Yhtälö 11) ja näiden kahden yhdistelmä mallia (SC-BIC-malli, SC-BICM, *shrinking core-broken plus intact cells model*) (Yhtälö 12). BCI-mallissa ylikriittiselle faasille (de Melo, et al., 2014):

$$\rho_f \epsilon_b \left(\frac{\partial y}{\partial t} + U \frac{\partial y}{\partial h} \right) = j_f \quad (10a)$$

, rikkonaisille soluille:

$$g \rho_f (1 - \epsilon_b) \frac{\partial x_1}{\partial t} = j_s - j_f \quad (10b)$$

ja ehjille soluille:

$$(1 - g) \rho_s (1 - \epsilon_b) \frac{\partial x_2}{\partial t} = j_s \quad (10c)$$

missä	y	Liuotettavan aineen konsentraatio	
		nestefaasissa	kg/kg
	U	Välillinen nopeus	m/s
	h	Aksiaalinen koordinaatti	m
	j_f	Vuo rikkoutuneista soluista	
		ylikriittiseen faasiin	kg/m ³ s
	g	Jauhatustehokkuus	-
	j_s	Vuo ehjistä soluista	
		rikkoutuneisiin soluihin	kg/m ³ s
	x_1	Liuotettavan aineen konsentraatio	

	rikkonaisissa soluissa	kg/kg
x_2	Liuotettavan aineen konsentraatio	
	ehjissä soluissa	kg/kg

SC-mallissa ylikriittiselle faasille:

$$\rho_f \epsilon_b \left(\frac{\partial y}{\partial t} + U \frac{\partial y}{\partial h} \right) = j \quad (11a)$$

, jossa

$$j = k_f a_0 (y_{pores} - y) \quad (11b)$$

ja kiinteälle faasille:

$$\frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial y_{pores}}{\partial r} \right) = 0 \quad (11c)$$

missä	y_{pores}	Liuotettavan aineen konsentraatio	
		huokosissa	kg/kg
	r	Partikkelin radiaalikoordinaatti	m

SC-BIC-mallissa ylikriittiselle faasille:

$$\rho_f \epsilon_b \left(\frac{\partial y}{\partial t} + U \frac{\partial y}{\partial h} \right) = j \quad (12a)$$

ja kiinteälle faasille:

$$j = \frac{\partial V_{ex}}{\partial t} = 3\rho_f \frac{k}{R_p} \frac{y^* - y}{x_0} \quad (12b)$$

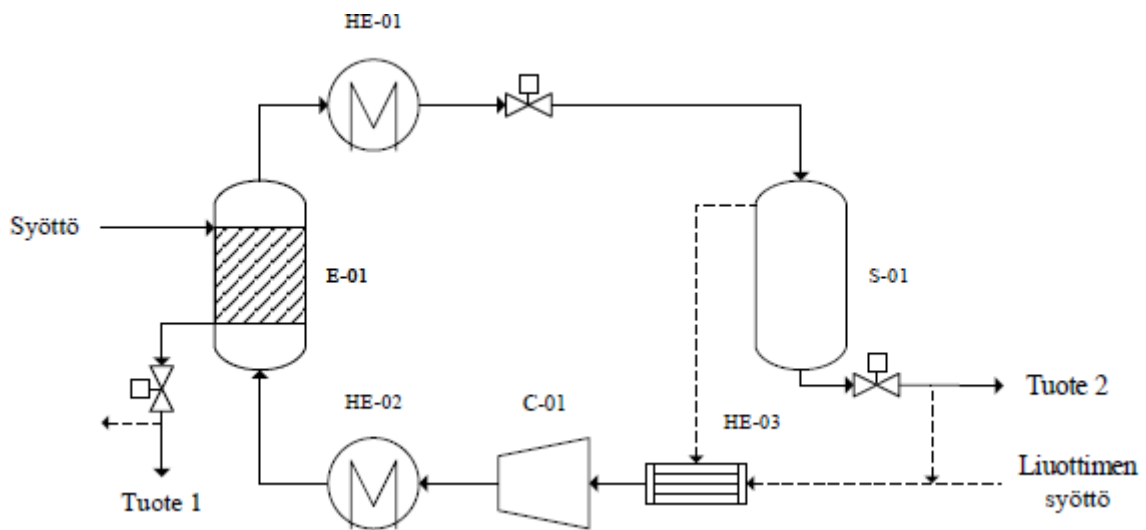
, jossa

$$k = f(\text{valittu malli}) \quad (12c)$$

missä	V_{ex}	Tilavuudellinen uuttokerroin	kg/m ³
	k	Aineensiirtokerroin	m/s

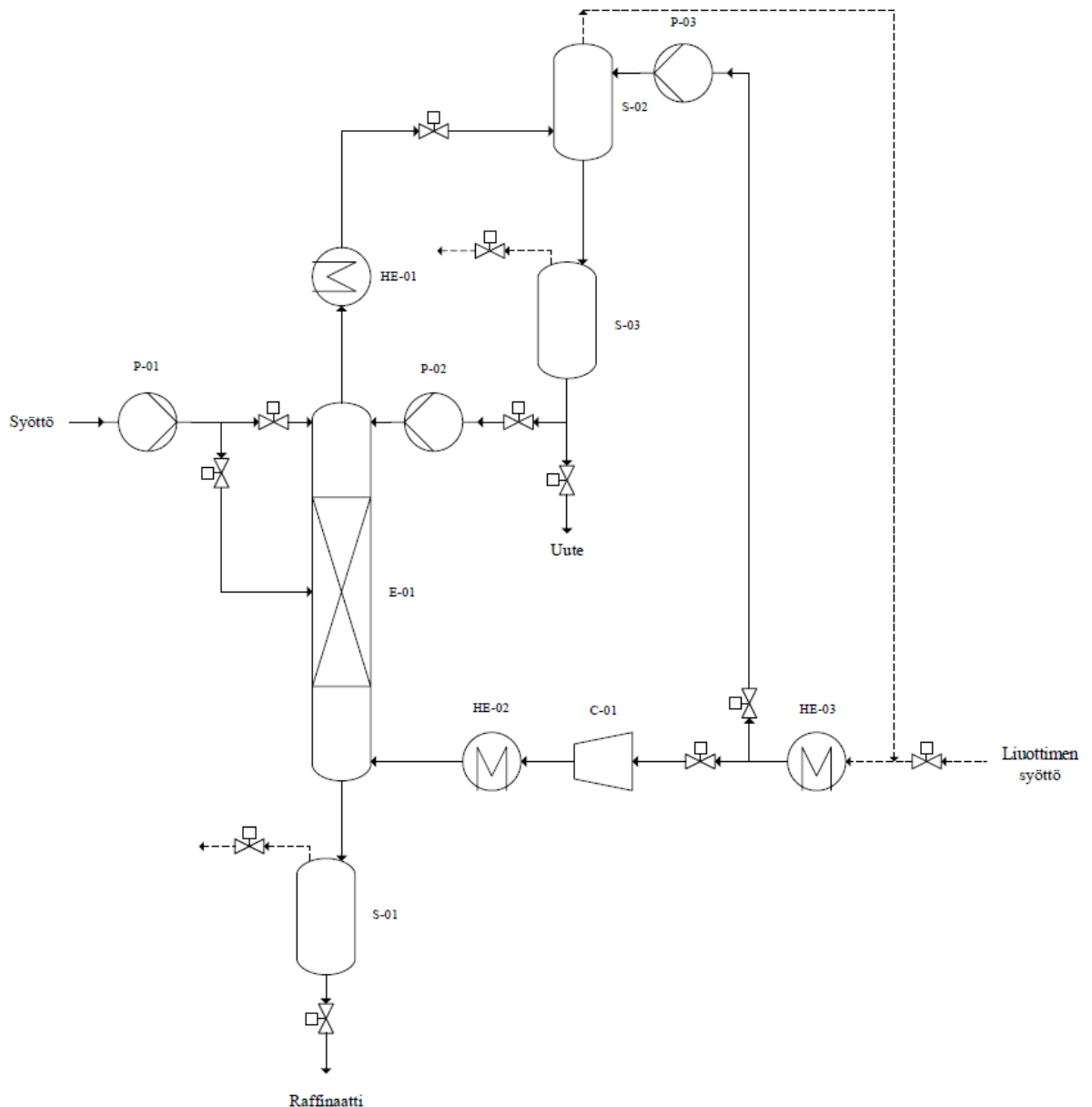
Ylikriittisen uuton sovellustapa riippuu yleensä syöttömateriaalista. Kiinteitä aineita uuttaessa käytetään yleensä panos- tai 1-vaiheuttoa. Tämä johtuu siitä, että kiinteitä aineita

on vaikea käsitellä jatkuvatoimisesti paineistetuissa reaktoreissa ja erotustekijät ovat korkeita (ei edes välttämättä tarvetta useammille vaiheille). Nestemäisten syöttömateriaalien uutossa on yleensä tarpeen käyttää monivaiheuuttoa (vastavirtauutto kaikkein tehokkain). Kiinteiden aineiden uutto tapahtuu useimmiten kiintopetireaktorissa. Ylikriittinen uuttoprosessi jakautuu kahteen vaiheeseen: itse uuttoon ja uuteaineen erotukseen liuottimesta (Kuva 4). Uuttovaiheessa ylikriittistä fluidia syötetään reaktoriin pakatun syöttömateriaalin läpi uutettavat aineet liukenevat virtaavaan liuottimeen. Liuotin voidaan syöttää reaktoriin joko reaktorin yläpäästä tai alapäästä. Reaktorin sisääntulossa ylikriittinen fluidi jaetaan tasaisesti petiin. Reaktorin ulostulosta ladattu liuotin johdetaan erottimeen. Yksinkertaisin tapa ajaa kiintopetireaktoria on syöttää sen läpi liuotinta, kunnes riittävä määrä uutetta on kerätty tai syöttömateriaalin jäännösuuteainepitoisuus on riittävän pieni. Tämä ei kuitenkaan ole missään tapauksessa paras tapa. Systeemin kinetiikka muuttuu uuttoprosessin aikana syöttömateriaalin köyhtyessä ja samalla myös optimaaliset prosessiolosuhteet muuttuvat. Lisäämällä uuttovaiheita ylikriittisen fluidin liuotuskapasiteetti voidaan hyödyntää paremmin ja lopputuloksena on konsentroidumpi uuteliuos (myös pienempi liuottimen kulutus). Useita eri uuteaineita sisältävien syöttömateriaalien kohdalla monivaiheinen uutto voi tuottaa useita erilaisia tuotteita. Eri vaiheissa voi myös olla eri olosuhteet ja eri liuotin, mikäli prosessi sitä vaatii. Monivaiheinen vastavirtauutto olisi kaikkein tehokkain uuttotapa (pienempi liuottimen kulutus, jatkuvatoiminen tuotanto). Todellinen vastavirtauutto on kuitenkin vaikea toteuttaa kiinteiden aineiden kohdalla, joten kiinteä materiaali pidetään usein stationaarisena ja vastavirtaisuus toteutetaan jollakin muulla tavalla. Useita reaktoreita voidaan kytkeä sarjaan, jonka läpi liuotinta johdetaan, siten että tuore liuotin syötetään petiin, jossa on vähiten uuteainetta jäljellä ja ladattu liuotin poistetaan pedistä, jossa uuteainetta on jäljellä eniten. Edellä mainittua kutsutaan muun muassa simuloiduksi vastavirtauutoksi. Vaihtoehtoisesti vastavirtaisuus voidaan saavuttaa yhdellä pedillä, missä yksittäisiä osioita voidaan muodostaa syöttämällä ja poistamalla liuotinta useista eri reaktorin (tai kolonnin) kohdista. (Brunner, 2005)



Kuva 4. 1-vaiheuuttolaitteiston peruseriaite esim. kiinteiden aineiden uuttamiseen. E-01: Uuttoreaktori, HE-01, HE-02: Lämmönsiirtimet, C-01: Kompessor, HE-03: Lauhdutin (Liuottimen regenerointi) S-01: Erotin. Katkoviivat kuvaavat kaasumaista liuotinta. Tuote 1: Uuttojäännös, Tuote 2: Uute. (Brunner, 2005)

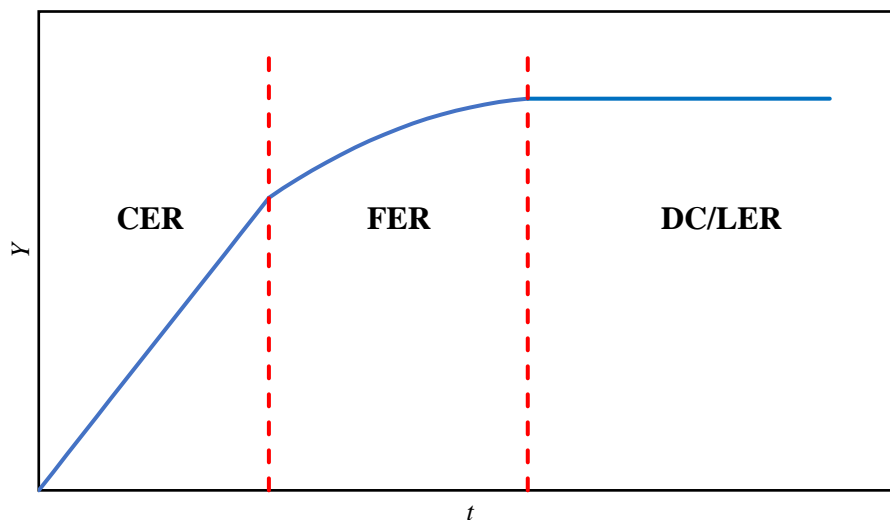
Todelliset vastavirtauuttolaitteistot (Kuva 5) ovat toimintaperiaatteeltaan hieman monimutkaisempia kuin panos- tai 1-vaiheiset uuttolaitteistot. Laitteistot koostuvat erotuskolonnista, jossa ylikriittinen fluidi ja nestefaasi saatetaan kosketuksiin toistensa kanssa, erottimesta, jossa uute erotetaan liuottimesta sekä tarvittavista laitteista liuottimen, takaisinkierrätyksen ja syöttömateriaalin syöttämiseen kolonniin, ylitteen ja alitteen keräämiseen ja liuottimen kierrätykseen. Vastavirtauutto ei ainoastaan pienennä liuottimen kulutusta, mutta lisää myös tuottavuutta sekä kykenee tehokkaampaan uuttoon kuin 1-vaiheiset tai monivaiheiset ristivirtauuttoprosessit. Vastavirtauutto on tehokas uuttotapa systeemeille, joiden erotustekijät ovat suuria (kiinteät syöttömateriaalit). Mikäli halutaan saada hyväksyttävä erotus aineille, joiden erotustekijät ovat verrattain pienet, vastavirtauuton käyttö on välttämätöntä. Jatkuvatoimista vastavirtauuttoa käytetään rasvahappoestereiden fraktiointiin ja tokoferolien ja -trienolien konsentroidiin. Muita mahdollisia sovelluksia on etanolin erotus vedestä, aromiaineiden erotus, sitrusöljyjen fraktiointi, skvaleenin erotus kasviöljyistä, kasviöljyjen deasidifikaatio sekä karotenoidien konsentroidiin. Teollisuudessa on käytössä jopa 200 mm halkaisijaltaan olevia kolonneja tuotantovauhti 10 t/a. Tuotanto suuremmillakin (halkaisija yli 500 mm ja tuotantovauhti satoja tonneja vuodessa) kolonneilla on mahdollista, mikäli kysyntää on. (Brunner, 2005)



Kuva 5. Vastavirtatyypinen SFE-laitteisto esim. etanolin erottamiseen vedestä. P-01: Syöttöpumppu, P-02: Refluksipumppu (Uuttelelle), P-03: Refluksipumppu (Liuottimelle), E-01: Vastavirtauuttokolonni, HE-01, HE-02: Lämmönsiirtimet, C-01: Kompressori, HE-03: Lauhdutin (Liuottimen regenerointi) S-01, S-02, S-03: Erotin. Katkoviivat kuvaavat kaasumaista liuotinta. (Brunner, 2005)

Uuttoprosessia voidaan seurata tai tutkia esimerkiksi määrittämällä uutteen määrä ajan tai liuottimen kulutuksen suhteen eli uuttokäyrillä (EC, *extraction curve* tai OEC, *overall extraction curve*). Uuttokäyrä voi olla myös muotoa jäljellä olevan uuteaineen määrä syöttömateriaalissa ajan tai liuottimen kulutuksen suhteen. Uuttokäyrän muoto riippuu systeemin kinetiikasta ja liuottimen uutto-ominaisuuksista (Partikkelikoko, huokoisuus, liuottimen virtausnopeus), joihin voidaan vaikuttaa olosuhteita muuttamalla. Uuttokäyrän

avulla systeemistä saadaan tärkeää kineettistä dataa, jonka avulla varsinainen uuttoprosessi voidaan suunnitella. Uuttokäyrä jakautuu usein kolmeen selkeästi erotettavaan vaiheeseen (Kuva 6). Alussa on tasaisen uuttonopeuden (CER, *constant extraction rate*) vaihe, jossa kiintoainepartikkelien pinnalla oleva helposti liuotettavissa oleva aines liukenee. Tässä vaiheessa aineensiirtoa hallitsee pääasiassa konvektio, eikä esimerkiksi tasapainotila. CER-vaihe on uuttokäyrässä nimensä mukaisesti lineaarinen ja suurin osa liuotettavasta aineesta voi liueta tässä vaiheessa. CER-vaiheen jälkeen uuttonopeus alkaa laskea ja seuraa laskevan uuttonopeuden (FER, *falling extraction rate*) vaihe. FER-vaiheessa partikkelien pinnalla oleva uuteainefilmi alkaa hävitä ja diffuusio alkaa vaikuttamaan uutun aineensiirtoon, konvektion ohella. Uuton loppupuolella partikkelien ulkoinen uuteainekerros on hävinnyt kokonaan ja seuraa Diffuusion hallitsema (DC, *diffusion controlled*) vaihe tai vaihtoehtoisesti matalan erotusnopeuden (LER, *low extraction rate*) vaihe. DC-vaiheessa aineensiirtoa hallitsee nimensä mukaisesti lähes kokonaan diffuusio partikkelien sisällä. (da Silva, et al., 2016)



Kuva 6. Esimerkki OEC ja uutun eri kineettiset vaiheet. (da Silva, et al., 2016)

Teollisessa mittakaavassa kiinteiden materiaalien SFE:a on käytetty 1970-luvun loppupuolelta lähtien. Suuressa mittakaavassa ylikriittistä uuttoa käytetään oikeastaan vain elintarviketeollisuudessa (Brunner, 2005). Maailmalla on arviolta yli 150 kiinteiden materiaalien ylikriittiseen uuttoon erikoistunutta laitosta (reaktoritilavuus yli 0.5 m^3) (del Valle, 2015). Kofeiinin uuttaminen kahvipavuista ja mustateen lehdistä sekä humalauutteiden valmistus ovat yleisiä ylikriittisen uutun teollisia sovelluksia. Pienemmässä

mittakaavassa ylikriittistä uuttoa käytetään eteeristen öljyjen, luonnonhartsien, mausteiden, kosmetiikkatuotteiden ja muiden arvokkaiden aineiden uuttamiseen sekä kasvimyrkkyjen poistoon kasvimateriaaleista. Elintarvikeöljyjen tuotanto on toistaiseksi vielä pienen mittakaavan tuotantoa pääasiassa kannattavuussyistä. SFE:n tapauksessa prosessin mittakaavan suuruus voi riippua uutettavasta materiaalista. Esimerkiksi kofeiinin uuttamisessa kahvipavuista suuren mittakaavan prosessiksi luetaan 20 m³ tai suuremmat reaktorit ja humalauutteiden valmistuksessa noin 5 m³ reaktorit vastaavat suurta mittakaavaa. Ylikriittisen uuton historiassa teollisen mittakaavan reaktoreiden tilavuus vaihtelee 0.1–40 m³ välillä. Nykyään suurin osa uuttureaktoreista on kuitenkin sisätilavuudeltaan alle 1 m³. (Brunner, 2005)

SFE:n merkittävämpänä haittapuolena on korkeat investointikustannukset, mikä nostaa yleensä tällä tavalla valmistettujen tuotteiden hintaa verrattuna perinteisin menetelmin uutettuihin samankaltaisiin tuotteisiin. Kuitenkin SFE:n ominaisuus tuottaa käytännössä liuotinjäämistä vapaita tuotteita samalla käyttäen haitattomia liuottimia tasapainottaa korkeita investointikustannuksia, varsinkin kun kyse on ihmisten tai eläinten käyttöön tarkoitetuista tuotteista. (Knez, et al., 2014) Ylikriittisten uuttoprosessien kustannukset vaihtelevat esimerkiksi syöttömateriaalin, käytetyn tekniikan ja mittakaavan mukaan. Uuttolaitoksille, jotka käsittelevät syöttömateriaalia noin 1000 t/a, tuotantokustannukset ovat luokkaa 3 €/kg (käsiteltyä syöttömateriaalia). Suuremman mittakaavan tuotannossa tuotantokustannukset usein laskevat (esim. jopa alle 0.5 €/kg käsiteltyä syöttömateriaalia panosprosesseissa). Tuotantokustannukset ovat usein hyvin riippuvaisia tehtaan sijainnista. Jatkuvatoinimisissa uuttoprosesseissa on mahdollista päästä panosprosesseja alhaisempiin tuotantokustannuksiin. Suuret painehäviöt ovat yksi tekijä SFE-prosessien korkeissa tuotantokustannuksissa. Painehäviön pienentämiseksi yksi mahdollisuus olisi käyttää membraaneja uutteen erotukseen liuottimesta. Tässä tapauksessa liuotin permeoituu (parhaassa tapauksessa vähäisillä painehäviöillä) membraanin läpi ja uutettu aine jää membraaniin. Polytetrafluorietaanista (PTFE, *polytetrafluoroethylene*) valmistetut membraanit on saatu toimimaan tähän tarkoitukseen jopa 35 MPa asti. Membraanien integroiminen teollisen mittakaavan prosesseihin vaatii kuitenkin vielä lisää tutkimusta. (Brunner, 2005)

4.1. Elintarviketeollisuudessa

Kofeiinittoman kahvin ja teen sekä humalauutteiden valmistuksen lisäksi SFE:lla useita muita sovelluksia liittyen jokapäiväisiin elintarvikkeisiin. Yksi esimerkki on rasvan poisto elintarvikkeista. Kaupallisessa tuotannossa on esimerkiksi rasvattomat tai vähärasvaiset perunalastut. Perunalastujen rasvapitoisuus säädetään halutuksi prosessiolosuhteita muuttamalla. Myös lihasta voidaan poistaa rasvaa SFE:lla, jolloin tuloksena on sydänystävällisempi liha. Kasviöljyistä tai niiden tisleistä voidaan valmistaa E-vitamiinikonsentraatteja muun muassa vastavirta SFE-kolonneissa. Erityisen hyviä raaka-aineita tähän tarkoitukseen ovat raaka palmuöljy (COP, *crude palm oil*) ja soijapapuöljytisleestä (SODD, *soybean oil deodorizer distillate*), joiden E-vitamiinipitoisuus on jo valmiiksi suhteellisen suuri (COP: 500 ppm ja SODD: jopa 50 %). Öljyjen TAG:t esteröidään esimerkiksi metanolilla metyyliestereiksi niiden liukoisuuden parantamiseksi (SC-CO₂:iin), siten E-vitamiinit sekä esimerkiksi skvaleeni ja sterolit rikastuvat uuttokolonnin alitteeseen. Tällä tavalla saadaan 70–90 % E-vitamiinikonsentraatteja. Alkoholitonta tai vähäalkoholista alkoholijuomaa (olut, siideri, viini jne.) voidaan valmistaa myös SFE:lla (uuttamalla etanolia vedestä). SFE:n etuna tislaukseen nähden on aromiaineiden parempi säilyminen. Tässä tapauksessa aromiaineet saadaan talteen ylitteestä (etanolista) erillisessä erotuskolonnissa. Alkoholittomien juomien valmistukseen liittyy myös lähes puhtaan alkoholin valmistus, mihin SFE myöskin soveltuu. Täysin vedettömään etanoliin menetelmällä ei päästä, mutta vastavirtalaitteistoilla pystytään konsentroimaan etanoli hyvinkin yli atseotrooppisen koostumuksen (99.5 %). (Brunner, 2005)

FDA luokittelee hiilidioksidin yleisesti turvallisiksi todettuihin aineisiin (GRAS, *generally recognized as safe*) ilman tarkkaan määriteltyjä rajoja pitoisuuksista elintarvikkeissa, kun toimitaan hyvien valmistustapojen mukaisesti. (FDA, 2019) Mikäli hiilidioksidia käytetään ylikriittisessä uutossa elintarviketeollisuudessa, on sen puhtaudelle olemassa tietyt vaatimukset. EU:n alueella esimerkiksi EIGA (European Industrial Gases Association) määrittelee vaatimukset elintarvikekäyttöön tarkoitetun hiilidioksidin sisältämien epäpuhtauksien määrille (Taulukko XII).

Taulukko XII. EIGA:n vaatimukset elintarvikekäyttöön tarkoitettulle hiilidioksidille. (EIGA, 2016)

Ainesosa	Raja-arvo	Yksikkö
CO ₂	99.9	% v/v min.
Kosteus	20	ppm v/v maks.
Ammoniakki	2.5	ppm v/v maks.
Happi	30	ppm v/v maks.
Typen oksidit (NO/NO ₂)	2.5	ppm v/v maks.
Kiintoaine	10	ppm w/w maks.
Öljy/rasva	5	ppm w/w maks.
Fosfiini	0.3	ppm v/v maks.
Haihtuvat hiilivedyt (Lasketaan metaanina)	50	ppm v/v maks., mistä 20 ppm v/v maks. ei-metaanisia hiilivetyjä
Asetaldehydi	0.2	ppm v/v maks.
Aromaattiset hiilivedyt	0.02	ppm v/v maks.
Hiilimonoksidi	10	ppm v/v maks.
Metanoli	10	ppm v/v maks.
Vetysyanidi	0.5	ppm v/v maks.
Rikki	0.1	ppm v/v maks.
Maku ja haju (vedessä)	Ei vieraita hajuja tai makuja	
Olemus (vedessä)	Ei väriä tai turbiditeettia	
Haju ja olemus kiinteänä	Ei vieraita värejä tai hajuja	

4.2. Kauraöljyn uuttaminen ylikriittisellä hiilidioksidilla

Kasviöljyjen ylikriittinen uutto on paljolti tutkittu vaihtoehtona perinteisille jalostus-, erotus- ja fraktiointimenetelmille (Knez, et al., 2014). Vaikka TAG:t ovat vain kohtalaisen hyvin liukoisia SC-CO₂:iin, vapaus orgaanista liuottimista on vauhdittanut tutkimusta kehitystä kasviöljyjen (sekä myös muiden luonnonmateriaaleista uutettavien aineiden) uuton saralla (Brunner, 2005).

Kauraöljyn uuttamista SC-CO₂:lla on tutkittu esimerkiksi muutamissa suomalaisissa julkaisuissa. Tutkimusten pääpainona on usein ollut kuitenkin varsinaisen uuttoprosessin sijaan esimerkiksi β -glukaanirikkaiden fraktioiden tuottaminen rasvattomista kaurahiutaleista (Sibakov, et al., 2011) tai poolisten lipidien ominaisuudet ja sovellukset (Aro, et al., 2013). (Aro, et al., 2007) tutkivat kauraöljyn SFE:a (reaktoritilavuus: 10 l, T: 70 °C p: 450 bar) tarkoituksena selvittää SFE-kauraöljyn rasvahappokoostumus. He vertailivat myös uuton tehokkuutta kaurahiutaleiden ja kaurasuurimoiden välillä. Kaurahiutaleiden

tapauksessa uutto oli 1.7 kertaa tehokkaampaa. 5 tunnin uutolla tutkijat saivat uutettua noin 75 % kaurahiutaleiden lipideistä. SFE-kauraöljyn väriä luonnehdittiin vaalean keltaiseksi. Tutkijat tekivät myös uuttokokeita käyttäen etanolia lisäaineena, etanolivaiheen lisääminen uuttoon nosti lipidien saannon 87 %:iin. Sibakov et. al. tutkivat pääasiassa kauran fraktiointia β -glukaani-, tärkkelys- ja proteiinirikkaisiin jakeisiin. He käyttivät lämpökäsittlemättömiä kaurahiutaleita lipidien uutossa, sillä lämpökäsittelyssä lipidit, proteiinit ja tärkkelys muodostavat tiukkoja agglomeraatteja ja lipidit voivat fuusioitua proteiinien kanssa. Tutkijat tekivät pilot-mittakaavan uuttokokeita pelkällä hiilidioksidilla (reaktoritilavuus: 10 l, T : 70 °C, p : 450 bar) sekä käyttäen etanolia lisäaineena (reaktoritilavuus: 10 l, ensimmäisessä vaiheessa liuottimena SC-CO₂ ja T : 70 °C, p : 450 bar ja toisessa vaiheessa liuottimena SC-CO₂ + EtOH ja T : 70 °C p : 400 bar). Teollisen mittakaavan (reaktoritilavuus: 250 l, T : 40 °C, p : 290 bar, uuttoaika: 5 h) kokeissa tutkijat saivat erotettua pelkällä hiilidioksidilla noin 80 % kauran lipideistä. Etanolin käyttäminen lisäaineena SC-CO₂-uutossa parantaa lipidien (etenkin poolisten) erotusta kaurasta. Etanolin käyttäminen lisäaineena lisää kuitenkin tuotantokustannuksia, joten puhtaan hiilidioksidin käyttäminen teollisessa mittakaavassa on todennäköisesti paras vaihtoehto.

4.4. Triglyseridien liukoisuus SC-CO₂:een

(Chrastil, 1982) ehdotti eri aineiden liukoisuuden mallintamiseen yhtälöä 13, jonka avulla aineiden liukoisuus voidaan sitoa lämpötilaan ja paineeseen.

$$C_{sat} = \rho_f^k e^{\frac{a}{T} + b} \quad (13)$$

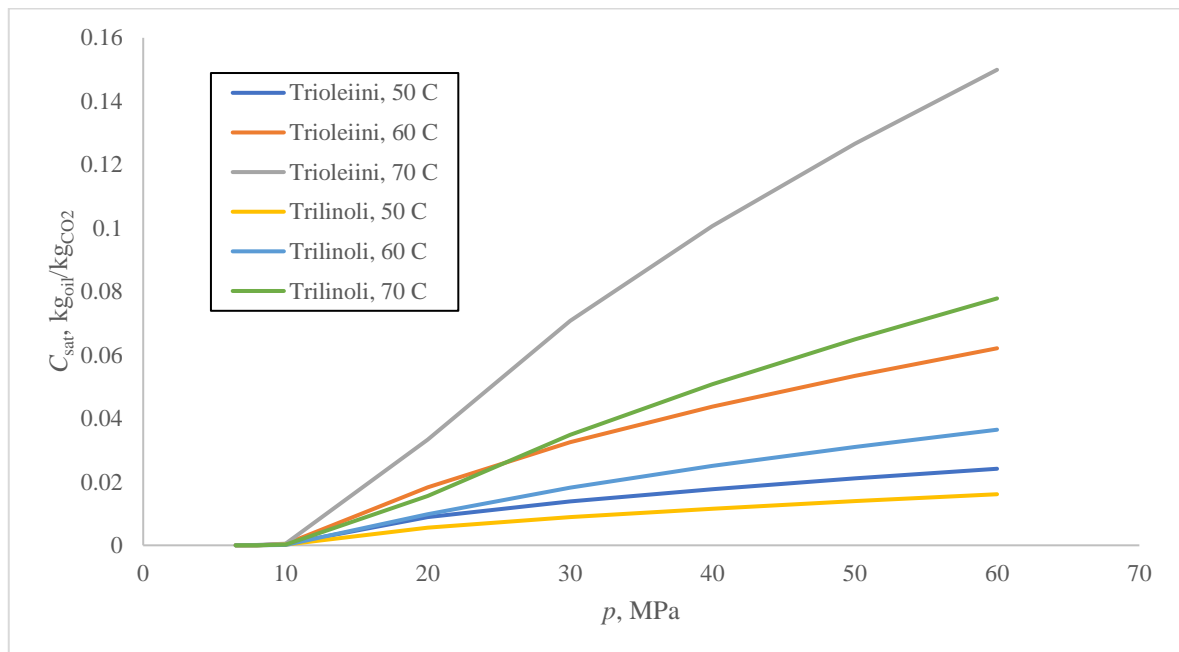
missä	C_{sat}	Aineen liukoisuus hiilidioksidiin	kg/m ³
	k	Ainekohtainen liukoisuusparametri	-
	a	Ainekohtainen liukoisuusparametri	-
	b	Ainekohtainen liukoisuusparametri	-

Yhtälö on yleisessä muodossa ja vaatii kolme ainekohtaisesti määritettävää parametria. Mallin väitetään pitävän paikkansa verrattain korkeisiin liuotettavan aineen pitoisuuksiin (100–200 g/L) asti. Mallin paikkaansa pitävyyttä erittäin suurissa paineissa ei voi arvioida sillä kyseisessä tutkimuksessa ei määritetty kokeellista dataa yli 250 atm paineissa. Taulukko XIII esittää liukoisuuskokeiden perusteella määritettyjä liukoisuusparametreja yhtälöön 13 joillekin triglyserideille.

Taulukko XIII. Yhtälöön 13 sijoitettavat liukoisuusparametrit eräiden triglyseridien liukoisuuden mallintamiseen hiilidioksidissa. (Chrastil, 1982)

Triglyseridi	k	a	b
Tributyriini	9.566	-10219.1	-27.55
Tripalmitiini	2.98	-2387.8	-12.15
Tristeariini	9.75	-8771.6	-39.44
Trioleiini	5.216	-11386.5	2.415
Trilinoli	5.511	-10082.7	-4.06

Kuva 7 esittää yhtälön 13 korrelaatiolla lasketut trioleiinin liukoisuudet



Kuva 7. Yhtälön 13 korrelaatiolla lasketut trioleiinin ja trilinolin liukoisuudet hiilidioksidin kauraöljyn uuton kannalta kiinnostavalla lämpötila-alueella (50–70 °C).

Muun muassa Chrastil-korrelaatioiden pohjalta jalostettu del Valle-korrelaatio soveltuu geneeristen kasviöljyjen liukoisuuden mallintamiseen 40 %:n tarkkuudella mitatuista arvoista (del Valle, et al., 2012). Del Valle-korrelaatio:

$$C_{sat} = C_{sat}^o \left(\frac{\rho}{\rho^o} \right)^{\left[9.59 - 8.45 \left(\frac{\rho}{\rho^o} - 1 \right) - 23.0 \left(\frac{\rho}{\rho^o} - 1 \right)^2 \right]} e^{\left\{ -4182 \left[1 - 259 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o} \right) \right] \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o} \right) \right\}} \quad (14)$$

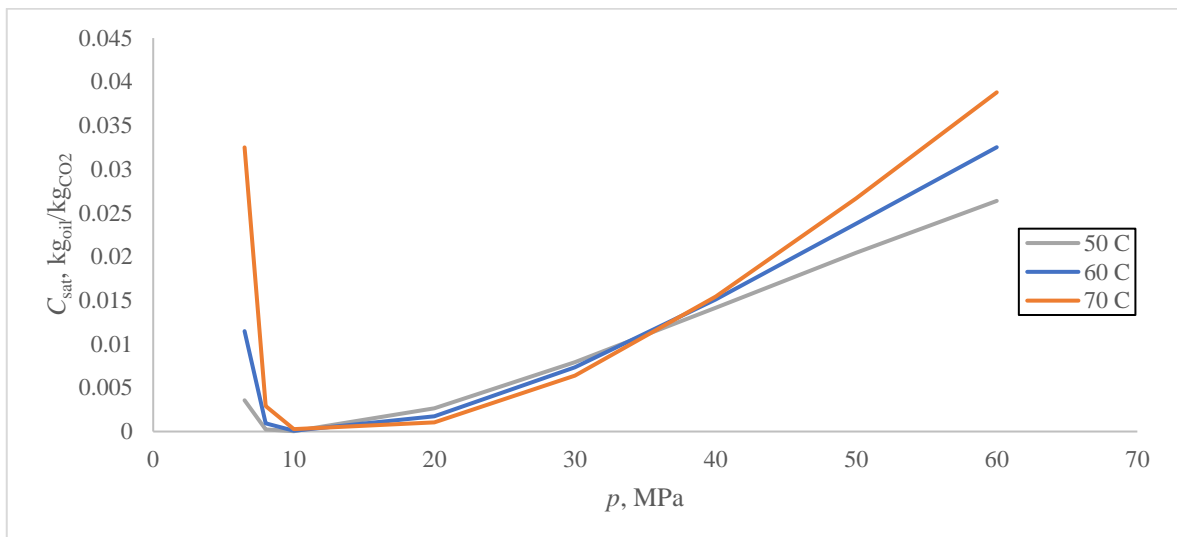
missä

C_{sat}^o

Öljyn liukoisuus hiilidioksidin

	referenssipisteessä	$\text{kg}_{\text{oil}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$
ρ^0	Hiilidioksidin tiheys referenssipisteessä	kg/m^3
T^0	Lämpötila referenssipisteessä	K

Referenssipisteenä yhtälön kehittäjät käyttivät $C_{\text{sat}}^0 = 8.07 \text{ g}_{\text{oil}}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$, $\rho^0 = 910 \text{ kg}/\text{m}^3$ and $T^0 = 313 \text{ K}$. Malli on pätevä matalan paineen alueella 7.7 MPa (20 °C) –21 MPa (68–100 °C) sekä korkean paineen alueella 80 MPa (20–94 °C) –77.5 MPa (100 °C). Mallia tulee käyttää ainoastaan öljyille, jotka koostuvat pääasiassa 18 hiilisiä rasvahappoja sisältävistä triglyserideistä. (del Valle, et al., 2012) Kuva 8 esittää edellä mainitulla korrelaatiolla lasketut liukoisuudet generiselle kasviöljylle. Lämpötila-alueeksi on valittu 50–70 °C, mikä on kauraöljyn uuton kannalta kiinnostava lämpötila-alue. Mallin paikkaansa pitävyys yleisesti kyseisellä lämpötila-alueella on vahvasti kyseenalainen.



Kuva 8. Yhtälön 14 korrelaatiolla lasketut kasviöljyn liukoisuudet hiilidioksidin kauraöljyn uuton kannalta kiinnostavalla lämpötila-alueella (50–70 °C).

4.5. Ylikriittisten uuttoprosessien mallinnukset ja kustannuslaskelmat

(Rosa & Meireles, 2005) tekivät kustannuslaskelmia Neilikankukintojen ja inkiväärin SC-CO₂-uutosta. Tutkijat ehdottivat SC-CO₂-uuttolaitoksen tuotantokustannusten nopeaan arviointiin yhtälöä 15, jossa kokonaistuotantokustannukset arvioidaan painotuksilla investointikustannuksista sekä muuttuvista ja kiinteistä tuotantokustannuksista.

$$COM = 0.304FCI + 2.73COL + 1.23(CUT + CWT + CRM) \quad (15)$$

missä COM Tuotantokustannukset €/a

FCI	Investointikustannukset	€/a
COL	Työvoimakustannukset	€/a
CUT	Energiakustannukset	€/a
CWT	Jätteidenkäsittelykustannus	€/a
CRM	Raaka-ainekustannukset	€/a

Tässä tutkimuksessa teollisen mittakaavan SFE-yksikön kooksi valittiin $2 \times 0.4 \text{ m}^3$ (uuttoreaktorien määrä x uuttoreaktorin tilavuus). Yksikön hinnaksi arvioitiin 2.37 M€ (muutettuna nykyrahaksi). Vuosittaiseksi tuotantoajaksi päätettiin 7920 h (330 d, 24 h/d). Virtausnopeuden skaalaamisessa käytettiin kirjallisuudesta haettuja laboratoriokokeita (pitäen ominaismassavirta, $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{h}/\text{kg}_{\text{syöttömateriaali}}$, vakiona). Teollisessa mittakaavassa SC-CO₂:n massavirrat neilikan ja apilan uutolle olivat 90 ja 345 kg/h, vastaavasti. Myös prosessin uutto-olosuhteet (15 °C ja 10 MPa neilikalle ja 40 °C 20 MPa inkiväärille), uuttoaajat ja saannot arvioitiin laboratoriokokeista. Uuttoaajaksi määritettiin CER-vaiheen kesto, jotta uuttonopeus olisi mahdollisimman suuri ja prosessi mahdollisimman ekonominen. Uuttoaajat olivat 70 min neilikalle ja 165 min inkiväärille, jolloin saannot olivat noin 14 % ja 2.7 %, vastaavasti. SuperPro Design-prosessisimulointiohjelman demoversiota käytettiin prosessisimulointeihin. Uutteiden valmistuskustannukset neilikka ja inkivääriutteille edellä mainituilla uuttoaajoilla olivat 8.23 €/kg ja 89.78 €/kg, vastaavasti.

(Nunez, et al., 2011) näkivät tarpeen algoritmille, jolla voidaan simuloida aineensirtoa usean erotusreaktorin SFE-laitoksissa, jotka toimivat simuloidun vastavirtauuton periaatteella. Tutkimuksessa simulointia varten laitoksen kooksi oletettiin $3 \times 2 \text{ m}^3$ ja erotusreaktorien dimensioksi (L/D -suhde) valittiin 5. Uutto-olosuhteiksi valittiin 40 °C ja 30 MPa ja erotusolosuhteiksi 60 °C ja 8 MPa Hiilidioksidin massavirraksi oletettiin 3300 kg/h. Syöttömateriaaliksi valittiin esipuristetut rapsin siemenet (öljypitoisuus 20 %). Öljyn liukoisuus arvioitiin toisessa tutkimuksessa ehdotetulla korrelaatiolla (Yhtälö 14). Aineensierrollisena mallina käytettiin SC-mallia ja malli implementoitiin MATLAB-ohjelmaan.

Tutkijaryhmät (del Valle, et al., 2014), (Nunez & del Valle, 2014) ja (Nunez, et al., 2017) tekivät tutkimussarjan esipuristettujen öljysiementen uutosta SC-CO₂:lla, missä keskityttiin prosessien suunnitteluun mahdollisimman alhaisten tuotantokustannusten aikaansaamiseksi.

Tutkimussarjan ensimmäisessä osassa keskityttiin pääasiassa selvittämään syöttömateriaalin partikkelikoon (0.5–4 mm), SC-CO₂:n virtausnopeuden (3.30–13.2 m³/h) ja laitoksen uuttoreaktorien määrän vaikutusta tuotantokustannuksiin 2–4 uuttoreaktorin laitoksissa. Uuttoreaktorin tilavuudeksi valittiin 1 m³, *L/D*-suhteella 4.5. Uutto-olosuhteiksi valittiin 40 °C ja 30 MPa, erotusolosuhteiksi 60 °C ja 8 MPa ja hiilidioksiditankin olosuhteiksi 25 °C ja 6.43 MPa. Liuotinkierron energiankulutus arvioitiin puhtaan hiilidioksidin entalpiamuutoksista eri prosessin osissa. Raaka-aineena käytettiin esipuristettuja öljysiemeniä (öljypitoisuus 20 %, pakatun pedin tiheys 500 kg/m³ ja huokoisuus 0.36). Hiilidioksidin aineominaisuudet arvioitiin NIST-tietokannasta puhtaalle hiilidioksidille. Uuttoprosessin mallinnukseen käytettiin (Nunez, et al., 2011) laatimaa algoritmia, jota muokattiin toimimaan muissakin kuin kolmen uuttoreaktorin tapauksissa.

Työssä ei arvioitu lainkaan laitoksen investointikustannuksia. Esipuristettujen öljysiementen hinnaksi oletettiin 0.45 €/kg ja hiilidioksidin 0.36 €/kg. Laitokselle oletettiin ympärivuorokautinen jatkuva toiminta 8-tunnin vuoroissa ja kaksi operaattoria vuoroa kohti. Muut yleiskustannukset kuten esimerkiksi ylläpito ja laitoksen käytöstä aiheutuvat kustannukset, joita ei lasketa liuotinkierron energiankulutuksessa, arvioitiin olevan 5 % kaikista tuotantokustannuksista. Tuotantokustannusten havaittiin laskevan syöttömateriaalin partikkelikoon pienentyessä ja uuttoreaktorien määrän kasvaessa.

Tutkimussarjan toisessa osassa selvitettiin uuttoreaktorien määrän ja dimensioiden vaikutusta vuosittaisiin kustannuksiin SFE-laitoksissa. Työssä otettiin huomioon myös investointikustannukset, jotka jaettiin kahteen osaan: Uuttoreaktoreihin ja liuotinkierron laitteisiin. Tässä työssä laitoksen investointikustannusten arvioitiin riippuvan myös erotuspaineesta, erotusreaktorien määrästä ja muodosta, toisin kuin monissa muissa arvioissa, joissa laitoksen investointikustannusten oletetaan olevan suoraan verrannollisia ainoastaan erotusreaktorien kokonaistilavuuteen ja liuottimen massavirtaan. Prosessiolosuhteet olivat samat kuin ensimmäisessäkin osassa. Liuottimen virtausnopeus oli joko 3000 tai 6000 kg/h. Reaktorien sisähalkaisijoina käytettiin 47.3, 52.1, 54.2, 59.6 ja 65.6 cm. Reaktorien määrää vaihdeltiin välillä 2–4, niiden kokonaistilavuus oli kuitenkin kaikissa simulaatioissa 2 m³.

Asennetun SFE-laitoksien kustannusarviot asettuivat välille 4.73–6.18 M€. Investointikustannukset kasvoivat pääasiassa liuottimen massavirran, uuttoreaktoreiden sisähalkaisijan ja uuttoreaktoreiden määrän kasvaessa. Työssä oletettiin 7200 h/a tuotanto

kolmessa vuorossa ja kaksi operaattoria vuorossa. Raaka-aineen ominaisuudet olivat samat kuin ensimmäisessä osassa. Optimaaliset uuttoajat olivat esimerkiksi noin 5 h, $4 \times 0.5 \text{ m}^3$ systeemeille 3000 kg/h liuottimen massavirralla.

Kolmannessa osassa selvitettiin uuttopaineen vaikutusta (30, 50 ja 70 MPa) tuotantokustannuksiin öljynsiementen uutossa SC-CO₂:lla $2\text{--}4 \times 1 \text{ m}^3$ laitoksissa. Tässä tutkimuksessa uuttoreaktorin L/D -suhde pidettiin 4.5:ssä ja öljysiementen partikkelikoko 2 mm:ssä. Tutkimussarjan päätteeksi kyseisten öljysiementen SC-CO₂-uutolle pystyttiin esittämään optimaalinen laitoskoko ja prosessiolosuhteet ($4 \times 1 \text{ m}^3$ -laitos, L/D -suhde = 4.5, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ MPa}$, optimaalinen uuttoaika 2.75 h, SC-CO₂:n pinnallinen nopeus 5 mm/s)

(Mirofci, 2014) teki maisterintyön, joka keskittyi öljyn uuttoon rucolan lehdistä SC-CO₂:lla sekä teollisen mittakaavan SFE-laitoksen kustannuslaskelmiin. Työhön kuului myös laboratoriokokeita uutto-olosuhteiden optimoimiseksi. Teollisen mittakaavan laitoksen kooksi määritettiin $3 \times 0.36 \text{ m}^3$, jolloin koko systeemin viipymäaika saatiin 1 tuntiin kiintoainevirralla 100 kg/h. Reaktorin L/D -suhteeksi valittiin 4. Uutto-olosuhteet, $65 \text{ }^\circ\text{C}$, 25 MPa, valittiin laboratoriokokeiden perusteella. Erotuspaineeksi määritettiin 7.2 MPa. Optimaaliseksi hiilidioksidin massavirraksi (tuotantokustannuksien kannalta) määritettiin 30000 kg/h. Aspen Plus-simulaatiossa käytettäväksi tilayhtälöksi valittiin SRK. Menetelmän valinta perusteltiin sillä, että SRK-menetelmällä lasketut hiilidioksidin tiheyden arvot vastasivat hyvin Bender-yhtälöllä laskettuja arvoja ($32\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$ ja $3\text{--}7 \text{ MPa}$). Työssä ei vertailtu SRK:a muihin tilayhtälöihin. Uutettavaa öljyä mallinnettiin linolihapolla.

Tässä työssä laitekustannukset (USD, asennettuna) laskettiin yhtälöillä 16, 17 ja 18. Lämmönsiirtimille:

$$C_{HE} = \frac{M\&S}{280} \cdot 101.3 \cdot A^{0.65} \cdot 2.29 + Fc \quad (16)$$

missä	C_{HE}	Lämmönsiirtimen hinta, asennettuna	USD
	M&S	Marshall & Swift-indeksi	-
	A	Lämmönsiirtopinta-ala	ft ²
	Fc	Korjaustekijä	-

paineastioille:

$$C_{PV} = \frac{M\&S}{280} \cdot 101 \cdot D_R^{1.066} \cdot L_R^{0.802} \cdot 2.18 + Fc \quad (17)$$

missä	C_{PV}	Paineastian hinta, asennettuna	USD
	D_R	Paineastian halkaisija	ft
	L_R	Paineastian pituus	ft

ja kompressoreille:

$$C_{Comp} = \frac{M\&S}{280} \cdot 517.5 \cdot P^{0.82} \cdot 2.11 + Fc \quad (18)$$

missä	C_{Comp}	Kompressorin hinta, asennettuna	USD
	P	Kompressorin teho	hp

Laskuissa käytetty Marshall & Swift-indeksi oli skaalattu nykypäivään olettaen 0.2 % vuosittainen nousu vuodesta 2010 alkaen (M&S-indeksi: 1457.4, vuonna 2010). Käytetyt korjaustekijät olivat lämmönsiirtimille, paineestioille ja kompressoreille 1.52, 1.55 ja 1.52, vastaavasti. Päälaitteiden kustannuksista laskettiin lopulliset investointikustannukset yhtälöllä 19:

$$TCI = 2.36 * C_{ins} \quad (19)$$

missä	TCI	Kokonaisinvestointikustannukset	USD
	C_{ins}	Päälaitteiden kustannukset, asennettuna	USD

Kokonaistuotantokustannukset laskettiin yhtälöllä 20 käyttäen sopivia painotuksia eri tuotantokustannuksille:

$$TCOP = 1.03 \cdot CRM + CUT + 0.186 \cdot C_{ins} + 2.13 \cdot 10^5 \cdot n \quad (20)$$

missä	TCOP	Kokonaistuotantokustannukset	USD/a
	n	Operaattorien määrä	-

Työssä kokonaisinvestointikustannuksien arvioitiin olevan 1.89 M€ ja vuosittaisten tuotantokustannusten 5.87 M€. Tuottavuuslaskelmissa oletettiin 8760 h/a tuotanto (365 d/a, 24 h/d). Rucolan ja hiilidioksidin hinnaksi oli ilmoitettu 0.675 €/kg ja 0.251 €/kg, vastaavasti. Tehtaan elinajaksi valittiin 10 vuotta ja tehtaan oletettiin olevan täydessä tuotannossa 2 vuotta projektin aloituksesta.

(Fiori, 2010) teki selvityksen esipuristettujen viinirypäleiden siementen SC-CO₂-uutosta. Teollisen mittakaavan laitoksen kooksi määritettiin 3x0.8 m³, hiilidioksidin massavirraksi 2000 kg/h. Hiilidioksidin välitankin kooksi määritettiin 1.5 m³. Erotusolosuhteiksi asetettiin 60 °C ja 55 MPa. Raaka-aineen tiheys oli 600 kg/m³ ja öljypitoisuus 12 %. Prosessin mallinnus tehtiin aiemmissa tutkimuksissa laaditulla FORTRAN-kielelle kirjoitetulla mallilla, joka muokattiin toimimaan kolmen uuttoreaktorin tapauksessa. Malli pohjautui aineensierroltaan BIC-malliin.

Investointikustannukset jaettiin kahteen osaan raaka-aineen käsittely ja uuttolaitos. Uuttolaitoksen investointikustannukset arvioitiin tilastollisesti määritetyllä yhtälöllä, joka soveltuu kolmen erotusreaktorin laitoksille, joiden uuttoprosessi tapahtuu 55 MPa paineessa.

$$FCI = 1.0163 \cdot \ln(N_{ext}V_{ext}) - 4.9147 \quad (21)$$

missä	FCI	Investointikustannus	USD
	N_{ext}	Uuttoreaktorioiden määrä	-
	V_{ext}	Uuttoreaktorin tilavuus	l

Kokonaisinvestointikustannuksiksi arvioitiin 5.9 M€. Vuosittaiseksi tuotantoajaksi oletettiin 7200 h (24 h/d) ja 2 operaattoria kolmessa vuorossa. Laitoksen ylläpito- ja varaosakustannusten arvioitiin olevan 100000 €/a ja laitoksen yleisten lisäkustannusten 65000 €/a. Laitoksen tuotantovauhdiksi laskettiin 306 t/a ja tuotantokustannuksiksi 0.60 €/kg käsiteltyä raaka-ainetta. Tuotettavalle öljylle alhaisin hinta, jolla prosessi on kannattava, oli 5.9 €/kg.

4.6. Kaupalliset laitteistot ja prosessit

SFE-prosesseihin liittyen on nykyään useita prosessisuunnittelua ja valmiita laite- tai tehdaskokonaisuuksia tarjoavia yrityksiä ympäri maailman. Tässä kappaleessa listataan muutamia alan yrityksiä ja heidän tarjoamiaan prosessiratkaisuja ja palveluitaan, lähinnä Euroopasta ja Yhdysvalloista.

Extratex on ranskalainen, entisen Separex yrityksen pohjalta perustettu yritys, joka on erikoistunut SFE-prosessien suunnitteluun. Extratex tarjoaa standardilaitteistoja ja laitteistojen osia sekä myös asiakkaan toiveiden mukaan räätälöityjä laitekokonaisuuksia. Tarjolla on laitteistoja laboratoriomittakaavasta (50 µm–1 l) teolliseen mittakaavaan (1000 litraan asti). Extratexin prosessiratkaisuihin sisältyy muun muassa uutto, fraktiointi,

puhdistus, puhdistus, kyllästys, kuivaus ja kemialliset reaktiot. (Extratex, 2017) NATECO₂ on erityisesti luonnonmateriaalien uuttamiseen SC-CO₂:lla erikoistunut saksalainen yritys. NATECO₂ tarjoaa tutkimus- ja kehityspalveluita ja konsultointia SFE-prosesseihin liittyen sekä valmistaa sopimuksella uutteita useista eri luonnonmateriaaleista, kuten hampusta, hedelmistä, humaloista, levistä, mausteista, pähkinöistä, siemenistä, viljoista ja yrteistä. Tilausuuuttoon on tarjolla useita eri reaktorikokoja 3–16000 l välillä ja paineita jopa 1000 bar asti. (NATECO₂, 2018). Toinen saksalainen laitevalmistaja on nykyään Thyssenkrupp:n omistuksessa oleva Uhde High Pressure Technology. Yritys on erikoistunut laitetoimittaja SFE-prosessien painelaitteiden, pikasulkimien (uuttoreaktoreihin), lämmönsiirtimien, instrumentointien, venttiilien, putkistojen ja liittimien saralla. Yritys toimittaa myös valmiita laitosratkaisuja niin kutsutulla avaimet käteen periaatteella. Yrityksen tarjoamat uuttoreaktorit vaihtelevat 2–6000 l välillä ja uuttopaineen kestoksi luvataan jopa 750 bar (kaikkein suurimmille reaktoreille). (Thyssenkrupp, 2019) Yksi Itävallasta kotoisin oleva alan suuri yritys on NATEX, joka on muun muassa toteuttanut ensimmäisenä maailmassa muun muassa seuraavat laitokset: teen uuttolaitos (kofeiinin uutto), teollisen mittakaavan jatkuvatoiminen kahvin uuttolaitos (kofeiinin uutto), riisin käsittelylaitos (SC-CO₂:lla), teollisen mittakaavan elintarvikeöljyn uuttolaitos ja korkkipuun käsittelylaitos (SC-CO₂:lla). NATEX tarjoaa tutkimus- ja kehitystyötä sekä tehdasratkaisuja ja palveluita aina henkilökunnan kouluttamiseen saakka. (NATEX Prozesstechnologie GesmbH, 2019) Kanadalainen yritys Origins Xtractions tuotekehityspalveluita ja valmistaa uutteita (lähinnä maatalouteen ja veteen liittyvistä tuotteista) tilauksesta. Origins Xtractions:in teollisen mittakaavan laitteiston kykenevät uuttoprosesseihin aina vaihtelevilla reaktoritilavuuksilla aina 1000 bar saakka. (Origins Xtractions Ltd, 2015) Thar Process on SC-CO₂-uuttolaitosten ja laitteiden suunnitteluun ja rakentamiseen erikoistunut yritys. Thar Process tarjoaa uuttolaitteistoja 1650 litraan asti sekä myös kromatografisia laitteistoja. (TharProcess, 2019) Eden Labs on yhdysvaltalainen SC-CO₂- ja etanoliuuttolaitteistojen valmistaja. Eden Labs:n tarjoamien laitteistojen reaktoritilavuudet vaihtelevat 5–2000 l. Yritys antaa informaatiota muutamien omien laitteistojensa suorituskyvystä (paine maksimissaan 350 bar): 2x20 l laitteisto, uuton kesto: 4–6 h, 2x100 l laitteisto, uuton kesto: 3–4 h ja 3x2000 l laitteisto, uuton kesto: 4.5–6 h. (Eden Labs, 2019)

Useilla edellä mainituista yrityksistä prosessisuunnittelu on keskeinen osa yrityksen liiketoimintamallia. Yritykset eivät suoraan tarjoa yksityiskohtaista dataa prosesseistaan (esim. prosessien optimointiin vaadittavia tietoja).

5. Vaihtoehtoiset uuttotekniikat

Ylikriittisen uuton lisäksi on olemassa monia vihreitä tai jopa täysin liuotinvapaita uuttotekniikoita, joilla saavutetaan osittain samoja hyötyjä kuin SFE:lla (ei orgaanisia liuottimia, liuotinvapaa lopputuote). Menetelmiä on alkukantaisemmista (Puristaminen) menetelmistä hienostuneempiin menetelmiin (sähkö- tai mikroaaltoavusteiset menetelmät)

Esimerkiksi kasviöljyjä ja muita vastaavia tuotteita voidaan tuottaa liuotinuuton lisäksi myös puristamalla. Puristaminen on kuitenkin kannattavaa, vain kun syöttömateriaalin öljypitoisuus (öljysiementen yms. tapauksessa) on hyvin korkea. Puristamalla syöttömateriaalin öljypitoisuutta ei yleensä saada alle 5 m-%:n ja voi vaatia lämmittämistä, joka lisää energiankulutusta ja voi vaikuttaa negatiivisesti öljyn laatuun. Tästä syystä puristamista käytetään yleensä yhtenä vaiheena ennen liuotinuuttoa (esipuristus). Esipuristuksessa pyritään tässä tapauksessa yleensä noin 15–20 m-%:n jäännösöljypitoisuuteen. Puristamisessa kustannukset nousevat sen mukaan mitä enemmän uutetta syöttömateriaalista halutaan saada, kun taas liuotinuutossa tämä menee pääsääntöisesti päinvastoin. (Voeste, 2012)

Eräässä menetelmässä eri aineiden erotus syöttömateriaalista perustuu äkilliseen paineen laskuun (DIC, *détente Instantané Contrôlée, instant controlled pressure drop*). DIC:ssa syöttömateriaali ensin lämmitetään paineistetussa (jopa 180 °C ja 1 MPa) reaktorissa lyhyen ajan (5–60 s). Lämmitys vaiheen jälkeen paine lasketaan nopeasti lähelle tyhjiötä. Nopean paineen laskun takia syöttömateriaalin sisältämä kosteus ja haihtuvat aineet höyrystyvät. Nopea jäähtyminen rikkoo soluja, mikä johtaa muun muassa aineiden erittymiseen syöttömateriaalista. DIC käsittely muuttaa syöttömateriaalin rakenteen huokoisemmaksi, lisäten aineensiirtopinta-alaa ja vähentäen diffuusiovastusta. Edellä mainituista syistä DIC:a käytetään ensisijaisesti esikäsitteilymenetelmänä (esim. perinteiselle liuotinuutolle tai SFE:lle) parantamaan uuton tehokkuutta. DIC-avusteisesti on uutettu muun muassa antosyaaneja tehibiskuksesta, oligosakkarideja *Tephrosia purpurea*-kasvista. Esikäsitteilyn lisäksi DIC:a on käytetty myös suorana uuttomenetelmänä. Rosmariinin lehtien sisältämät polyfenolit ja fenolihapot voidaan uuttaa suoraan DIC:lla. DIC on myös todistettu soveltuvan eteeristen öljyjen erotukseen useista kasvimateriaaleista kuten esimerkiksi appelsiinin kuorista, myrtin lehdistä ja laventelin kukista. DIC-uutteiden etuna on liuotinvapaus ja uuteaineiden vähäinen hajoaminen, johtuen lyhyestä lämmitysajasta. (Chemat, et al., 2015)

Kasvipööräisten materiaalien solurakennetta voidaan rikkoa myös sähköisesti. Sähkökenttiä on käytetty elintarvikkeiden käsittelyyn 1940-luvulta asti. Yksi sähkökäsittelyyn perustuva menetelmä on pulssitettu sähkökenttä (PEF, *pulsed electric field*). Siinä mikrosekuntiluokan pulsseja johdetaan käsiteltävän aineen läpi huoneen lämmössä. Vahvat sähkökentät aiheuttavat kasvisolujen irreversiibelin rikkoutumisen. PEF-käsittely lisää kasvukudoksen permeabiliteettia, johtaen solunesteiden erittymiseen. Ensimmäisiä PEF:n sovelluksia olivat muun muassa esikäsittely ennen varsinaista uuttoa ja lopputuotteen desinfiointi. Esikäsittelymenetelmänä PEF parantaa arvokkaiden aineiden uuttoa tehokkuutta monista hedelmistä ja kasviksista sekä maatalousjätteistä. Esimerkkejä näistä ovat sakkaroosin uuttoa sokerijuurikkaista ja väriaineiden uuttoa punajuurista. Pelkästään PEF:a on käytetty polyfenolien uuttoa muun muassa viinirypäleiden siemenistä. Uuttoa tehokkuus parani, kun se suoritettiin etanolin kanssa. (Chemat, et al., 2015)

Liuotinvapaa mikroaaltouutto (SFME, *solvent-free microwave extraction*) on yksi vihreistä uuttoa menetelmistä. Siinä mikroaaltojen lämmittävä vaikutus rikko solurakenteita ja aiheuttaa solunesteiden erittymisen. Mikroaaltouutosta on tullut nopeasti yksi kiinnostavimmista menetelmistä arvokkaiden aineiden uuttoaamiseen kiinteistä syöttömateriaaleista. Nykyiset SFME-prosessit kykenevät mikroaaltojen avulla uuttoaamaan haluttuja aineita syöttömateriaaleista jopa minuuteissa (tuntien sijaan) ilman liuottimia (nimensä mukaisesti). SFME:n muita hyötyjä ovat muun muassa pieni energiankulutus ja erittäin puhdas lopputuote. SFME-prosesseista yksinkertaisin on mikroaaltolämmityksen ja painovoiman yhdistävä menetelmä (MHG, *microwave hydrodiffusion and gravity*). Periaatteeltaan MHG on ylösalaisin oleva pullo, joka sisältää uutettavaa kiintoainetta. Mikroaallot aikaansaavat uuttoaerittymisen kasvisolujen sisältä kiintoaineen pinnalle ja uute valuu alas pullosta painovoiman avulla. MHG-prosessi voidaan varustaa myös alipainepumpulla mikä tehostaa hydrodiffuusiota. SFME:a on käytetty muun muassa eteeristen öljyjen uuttoaamiseen erilaisista sitruskasveista, vuorimintusta ja rosmariinin lehdistä sekä flavonoidien uuttoaamiseen sipulista. (Chemat, et al., 2015)

6. Patenttiselvitys

Fazer Mylly Oy:llä on toimintavapaus alueella missä SC-CO₂-uutetaan kaurahiutaleista öljyä sekä fraktioidaan rasvaton tai vähärasvainen kaura ilmaluokituksella β-glukaani-, tärkkelys- ja proteiinirikkaisiin jakeisiin. Varsinaisesti kauraöljyn SC-CO₂-uuttoa tai uuttoa teknologiaan ei ole kuin muutamia patenteja (Taulukko XIV).

Taulukko XIV. Kauraöljyn liuotinuuttoon ja rasvattoman kauran fraktiointiin liittyviä patenteja. (Kaukovirta-Norja, et al., 2007) (Mälkki, et al., 1999) (Friedrich, 1982) (Brooke & Oughton, 1976) (Washburn, 1950)

Patentti	Kuvaus	Päivämäärä	Voimassaolo
WO2008096044A1	β -glukaani-, tärkkelys- proteiini- ja öljykonsentraattien valmistus lämpökäsitellystä kaurasta. Käyttäen ylikriittistä hiilidioksiduuttoa (puhdas SC-CO ₂ ja SC-CO ₂ + EtOH) ja ilmaluokitusta.	08.02.2007	Voimassa
WO2001026479A1	Kuorettoman kauran kuivajauhatus ja -luokitus (seulonta tai ilmaluokitus), β -glukaani- ja tärkkelysrikkaaksi jakeeksi.	13.10.1999	Voimassa
WO1983003425A1	Lipidien SC-CO ₂ -uutto lipidejä sisältävistä materiaaleista yli 60-100 °C lämpötiloissa ja 550 bar paineissa. Lipidien erotus liuottimesta.	01.04.1982	Umpeutunut
US4053492A	Kauraöljyn uuttaminen kaurasta propan-2-olilla, uuteliuksen erotus uutetusta kaurasta ja liuottimen erotus öljystä	06.02.1975	Umpeutunut
US2636888A	Kauraöljyn uuttaminen eetteri-metanoli-seoksella ja asetonilla.	15.02.1950	Umpeutunut

7. Kauraöljyn tilanne markkinoilla

Suomessa ylikriittistä uuttoa harjoittaa Aromtech Ltd., keskittyen kuitenkin pääasiassa luonnonmarjojen siemenöljyihin sekä muihin luonnonaineuutteisiin sekä aromiaineisiin. Ei siis pääsääntöisesti kauraöljyyn. (Aromtech Ltd, 2019) Ruotsalainen Swedish Oat Fiber AB tuottaa SWEOAT®-kauraöljyä. Yritys mainitsee öljyinsä sisältävän paljon poolisia lipidejä ja värin vaihtelevan tumman ruskeasta (SWEOAT™ Oil Crude) keltaruskeaan (SWEOAT™ Oil PL40) eikä anna mitään viitteitä öljyn tuotantoprosessista. Ottaen huomioon korkean poolisten lipidien pitoisuuden ja öljyn värin, SWEOAT®-kauraöljy ei todennäköisesti ole SFE-kauraöljyä. (Swedish Oat Fiber AB, 2017) Yhdysvalloissa ConnOils LLC valmistaa tilauksesta muun muassa öljyjä ja jauhoja useista raaka-aineista, myös kaurasta. Yritys ei anna viitteitä millä menetelmillä juuri kauraöljy valmistetaan, mutta yrityksellä on SFE-laitos kannabisuutteiden valmistukseen. (ConnOils LLC, 2019)

Kauraöljyn kuluttajahinnat ovat luokkaa noin 45–1000 €/l (Taulukko XV) riippuen valmistustavasta, myyjästä, pakkauskoosta jne. Markkinoilla on kauraöljyjä, jotka on tuotettu SC-CO₂-uutolla, kuten Aromatic:n myymät öljyt, perinteisellä liuotinuutolla

uutettuja öljyjä, kuten esimerkiksi Etsy:n myymät ”Oat Oil” ja ”Oat Oil (Organic)” ja puristamalla valmistettuja öljyjä, kuten Etsy:n myymä ”Oat Carrier Oil”. Markkinoilla on myös seosteita kuten Aromantic:n myymät ”Arctic Oat CO2 Extract”-uutteissa on lisäksi auringonkukkaöljyä ja rosmariinin lehti uutetta.

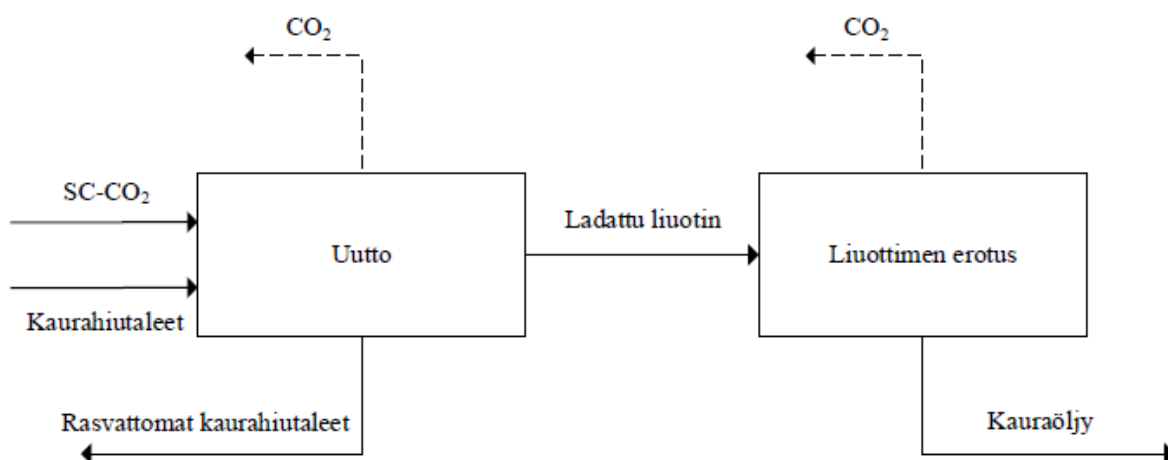
Taulukko XV. Kauraöljyjen hintoja muutamilta eri myyjiltä.

Tuote	Valmistustapa	Hinta, EUR/l	Myyjä	Lähde
Oat Oil	SFE	80.79	Aromantic	(Aromantic Ltd., 2019)
Arctic Oat CO2 Extract	SFE	590.78	Aromantic	(Aromantic Ltd., 2019)
Arctic Oat CO2 Extract (Organic)	SFE	985.12	Aromantic	(Aromantic Ltd., 2019)
Oat Oil	Liuotinuutto	194.51	Aussie Soap Supplies	(Aussie Soap Supplies, 2019)
Oat Oil	Liuotinuutto	128.26	Bramble Berry	(Bramble Berry Inc., 2019)
Oat Oil	Liuotinuutto	299.00	Etsy	(Etsy Inc., 2019)
Oat Oil (Organic)	Liuotinuutto	249.50	Etsy	(Etsy Inc., 2019)
Oat Carrier Oil	Puristus	58.52	Etsy	(Etsy Inc., 2019)
Oat Oil	Liuotinuutto	45.01	Jedwards	(Jedwards International Inc., 2019)
Kauraöljy	Liuotinuutto	110.40	Limepop	(Limepop, 2019)
Oat Emollient	Puristus	63.74	MakingCosmetics	(MakingCosmetics Inc., 2019)
Oat Oil	SFE	90.63	NHR Organic Oils	(NHR Organic Oils, 2019)

SOVELTAVA OSA

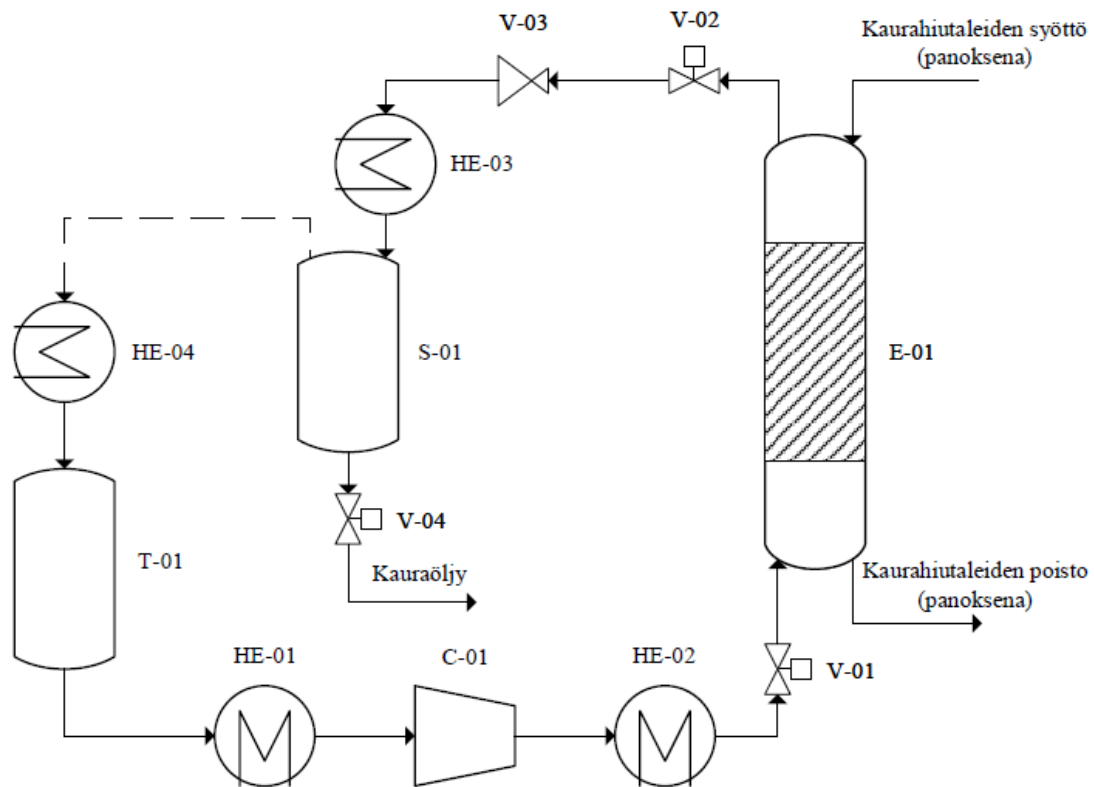
8. Prosessin periaate

Työn soveltavassa tehdään teknoekonominen selvitys kauraöljyn uutosta SC-CO₂:lla. Kauraöljy uutetaan niin kutsutuista raakakaurahiutaleista, joita ei ole puhdistettu eikä lämpökäsitelty. Liuottimena on tarkoitus käyttää puhdasta hiilidioksidia. Tuotteina prosessissa on kauraöljy ja rasvattomat kaurahiutaleet, jotka on vielä tarkoitus jatkojalostaa muiksi tuotteiksi. Erillisessä laitoksessa rasvattomat kaurahiutaleet jauhetaan ja luokitetaan esimerkiksi β -glukaani-, tärkkelys- ja proteiinirikkaisiin jakeisiin käyttäen ilmaluokitusta. Yhtenä lähtökohtana prosessin mitoitukselle oli laitoksen kapasiteetti, jonka olisi tarkoitus olla 600 t/a (raakakauraa). Yksinkertaistettuna uuttoprosessi (Lohkokaavio, BFD, *block flow diagram*, Kuva 9) koostuu uutoreaktorista, jossa SC-CO₂ saatetaan kosketuksiin hiutaleiden kanssa ja erottimesta, jossa liuotin erottuu öljystä (hiilidioksidin kaasuuntuu painen laskiessa).

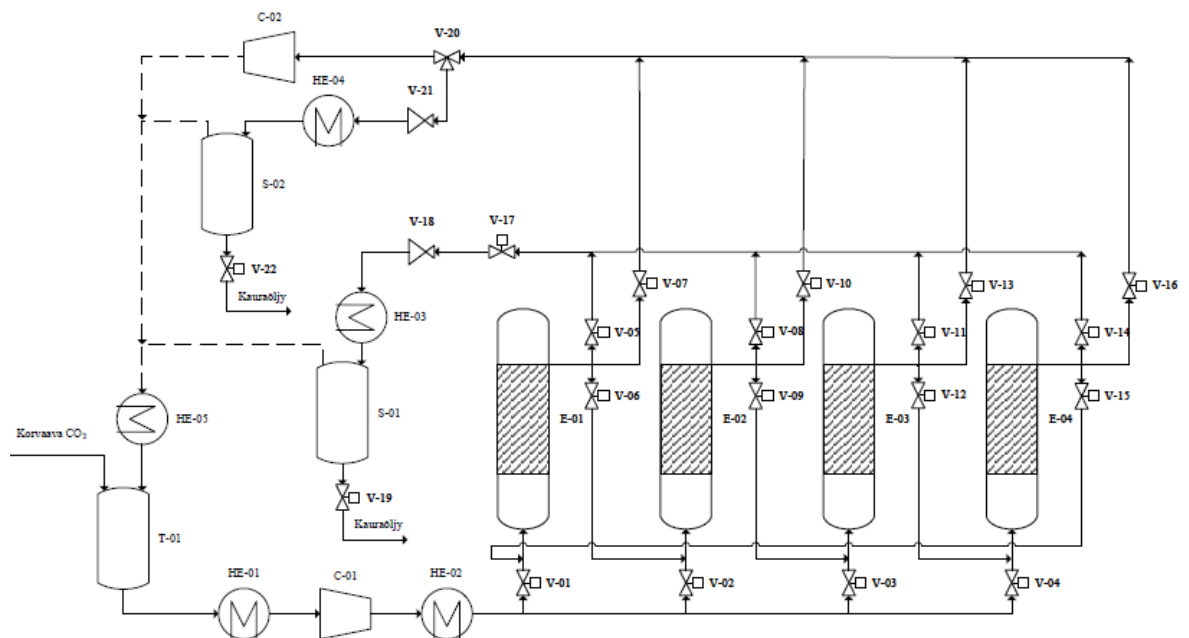


Kuva 9. Yksinkertainen BFD kauraöljyn SFE:n toimintaperiaatteesta.

Kokonaisuudessaan prosessiin kuuluu myös kompressoreja, lämmönsiirtimiä sekä tietysti venttiilejä (Havainnollistava virtauskaavio, PFD, *process flow diagram*, Kuva 10). Lisäksi vastaavissa prosesseissa on yleensä välitankki nestemäiselle hiilidioksidille, jotta varmistetaan hiilidioksidin riittävyys liuotinkierrossa suurillakin virtausnopeuksilla. Kuva 11 esittää vielä tarkemman PFD:n suunnitellusta neljän uutoreaktorin prosessista.



Kuva 10. Yksinkertainen PFD kauraöljyn SFE:n toimintaperiaatteesta.

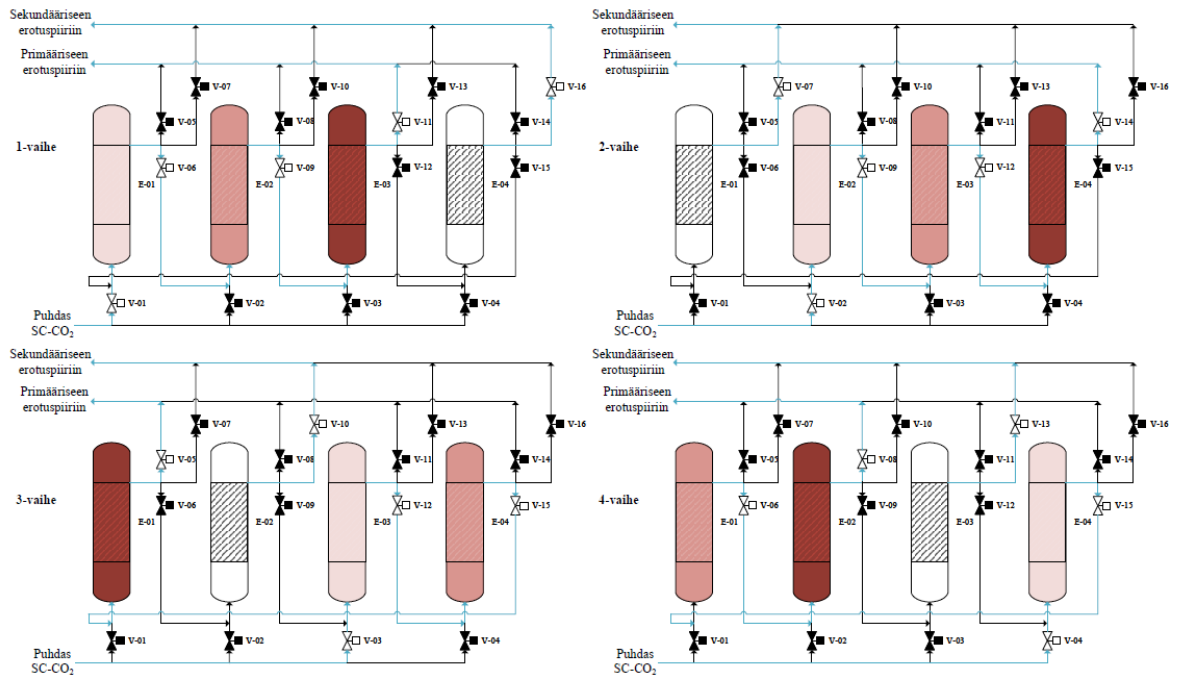


Kuva 11. PFD kauraöljyn SFE:stä simuloidulla vastavirtautolla neljällä reaktorilla.

Tässä prosessissa nestemäinen hiilidioksidi (25 °C, 6.5 MPa) syötetään välitankista (T-01) alijäähdyttimeen (HE-01), jossa hiilidioksidi jäähdyytetään 15 °C:een. Jäähdyttäminen ennen

kompressiota on tarpeen, jotta vältetään mahdollisilta kavitaatioista kompressorissa. Kompressorissa (C-01) hiilidioksidi puristetaan uuttopaineeseen (noin 65 °C, 55 MPa) ja ylikriittiseksi. Kompressorissa on useita osioita ja se vaatii todennäköisesti välijäähdytyksen. Ennen uuttoreaktoreihin syöttöä SC-CO₂ jäähdytetään (HE-02) uuttolämpötilaan (60 °C). Lämpötila on 60 °C, eikä korkeampi, sillä se on todettu riittäväksi lämpötilaksi tässä tapauksessa, mutta ei aiheuta riskiä laadunmuutoksiin öljyssä (Fiori, 2010). Prosessin uutto-osiossa uutto tapahtuu simuloidun vastavirtauuton periaatteella. Tuore liuotin syötetään siihen reaktoriin, joka sisältää eniten uutettua syöttömateriaalia ja liuotin poistuu uutto-osioista siitä reaktorista, joka sisältää vähiten uutettua syöttömateriaalia. Yksi reaktoreista on aina pois linjasta, tyhjennettävänä ja ladattavana. Ladattu hiilidioksidi johdetaan uutto-osioista regulaattoriventtiiliin kautta erottimeen (S-01, 70 °C, 8 MPa), jossa kaasumainen hiilidioksidi erottuu öljystä. Öljy kerätään talteen erottimen alitteena. Sekundäärinen erotuslinja (S-02 ja C-02) ottaa talteen liuottimen uuttoreaktorista, kun se suljetaan päälinjasta uudelleen täyttöä varten. Se pumppaa hiilidioksidia pois reaktorista vielä sen jälkeen, kun linjan paine on laskenut alle erotuspaineen (8 MPa). Erottimista kaasumainen hiilidioksidi johdetaan lauhduttimeen (HE-05), jossa hiilidioksidi nesteytetään (25 °C, 6.5 MPa) ja palautetaan takaisin kierto. Hiilidioksidi on välitankissa 6.5 MPa paineessa, jotta säästytään erilliseltä jäähdytykseltä (hiilidioksidi pysyy nestemäisenä noin huoneenlämpöisenä kyseisessä paineessa).

Simuloidun vastavirtauuton periaatteella toimiva prosessi on kokonaisuudessaan pseudo-steady-state-prosessi, jossa uutto-osio on dynaaminen. Uuttoreaktori, johon liuotinta syötetään, vaihtuu tietyin väliajoin ja yksi reaktori on aina suljettuna primäärisestä liuotinkierrosta (tyhjennettävänä ja täytettävänä). Kuva 12 esittää simuloidun vastavirtauuton toimintaperiaatteen.



Kuva 12. Visualisointi simuloidun vastavirtauuton toimintaperiaatteesta. Siniseksi värjätty linjat kuvaavat linjoja, joissa liuotin virtaa kussakin vaiheessa. Mustalla täytetyt venttiilit kuvaavat suljettuja venttiilejä ja valkoisella täytetyt auki olevia. Uuttoreaktorien värisävy kuvaa pedin uuttoastetta: Tumman punaisimmassa uuttoreaktorissa on jäljellä eniten öljyä ja täysin valkoinen uuttoreaktori on regeneroimisvaiheessa (tyhjennys ja täyttö).

9. Prosessiturvallisuus

Painelaitteet tulee sijoittaa tai eristää niin ettei niistä aiheudu vaaraa investoinneille tai laitteiden käyttäjille. Yhdessä tapauksessa rakennuksen voisi jakaa paksulla lattialla ylä- ja alaosiin, niin että uuttoreaktorit ovat upotettuna lattiaan ja vain niiden yläosa on esillä tehtaassa yläosassa. Tällöin uuttoreaktorien latauksen ja tyhjentämisen voi tehdä ylätasolla. Paras vaihtoehto olisi kuitenkin eristää painelaitteet täysin muista laitteista. Painelaitteiden ympäröivät seinät tulisi olla rakennettu erityisistä kovia iskuja kestävästä tai vaimentavista materiaaleista. Tällaiset materiaalit ovat kalliita mutta käytännössä pakollisia, mikäli laitteiden tai laitoksen välittömässä läheisyydessä on muita laitoksia tai asutusta. Painelaitteet tulee varustaa oikean kokoisilla varoventtileillä, mikäli virheen sattuessa laitteiden sisäinen paine kasvaa yli laitteen salliman paineen.

Toiminta korkeissa paineissa vaatii erityistä toimintavarmuutta laitteistolta ja äärimmäisiä turvallisuustoimenpiteitä riskien minimoimiseksi. SFE-laitteistot vaativat jatkuvaa ennaltaehkäisevää kunnossapitoa ja tarkastuksia ja useat osat tulee vaihtaa tietyin väliajoin. Prosessin toimintasuunnitelma tulee olla täsmällinen ja turvallisuusantureiden signaaleja tulee jatkuvasti tarkkailla. Korkeapainepumput ja kompressorit, uuttoreaktoreiden sulkijat ja

tiivisteet sekä korit syöttömateriaalin lataukseen ovat ennaltaehkäisevän kunnossapidon ja tarkastuksien ensimmäisiä huolenaiheita. Paineastioille tulee suorittaa tarkastukset ja painetestit lakien ja standardien mukaan. (Perrut, 2000) Suomen lain mukaan (tämän prosessin mukaiset) painelaitteet ja putkistot tulee tarkastaa 4 vuoden välein. Jatkuvalle ja huolellisella systeemin tarkkailulla on mahdollista välttää esimerkiksi tiettyjä putkistotarkastuksia. (Finlex, 2016) Euroopan unionissa painelaitteita, niiden valmistusta ja käyttöä ohjaa painelaitedirektiivi (PED, *pressure vessel directive*) 2014/68/EU. EU-direktiivien lisäksi painelaitteiden käyttöä säädellään Suomen painelaitelailla 1144/2016 ja Suomen hallituksen säädöksillä 1548/2016, 1550/2016 ja 1549/2016.

Pääventtiilit täytyy tarkastaa usein uuttoreaktoreiden turvallisen lataamisen ja tyhjentämisen takaamiseksi. Anturit on kalibroitava säännöllisesti. Syöttömateriaalin partikkelikokojakaumalla on merkittävä rooli tehtaalla laitoksen moitteettomassa toiminnassa. Liian hienot partikkelit voivat paikoittain pakkautua niin että liuottimen virtaus estyy. Tällöin uutto ei tapahdu optimaalisesti ja uuttoreaktorin osat voivat jopa vahingoittua. Mikäli kiintoainetta pääsee muualle prosessin osiin sitä voi kerääntyä putkistoihin ja instrumentteihin aiheuttaen ongelmia. SFE-laitoksien puhdistus tai huuhtelu on myös erittäin tärkeä toimenpide, varsinkin elintarviketeollisuudessa. Puhdistusvaihe tulee ottaa huomioon esim. putkistojen ja instrumentaation suunnittelussa, ettei mihinkään jää esimerkiksi umpikujia ja kaikki paikat ovat helposti huuhdottavissa liuottimella. (Perrut, 2000)

10. Päälaitteet ja ajoparametrit

Paineastiat mielletään sylinterimäisiksi astioiksi, joiden päädyt ovat ellipsin muotoiset. Yhdysvaltain koneinsinööriyhdistyksen (ASME, *the American Society of Mechanical Engineers*) paineastiasäännösten mukaan sylinterimäisen painelaitteen seinämän minimipaksuus, t , voidaan laskea sylinteriosalle käyttäen yhtälöitä 22 ja 23.

$$t = \frac{D_i p_i}{2SE - 1.2p_i} \quad (22)$$

missä	D_i	Sylinteriosan sisähalkaisija	m
	p_i	Paineastian sisäinen paine	bar
	S	Suurin sallittu rasitus	bar
	E	Saumahyötysuhde	-

$$t = \frac{D_i p_i}{4SE + 0.8p_i} \quad (23)$$

Mitoituksessa käytetään suunnittelupainetta, joka on 10 % mittaripainetta korkeampi:

$$p_i = (p - p_{atm}) \cdot 1.1 \quad (24)$$

S - ja E -arvoja on taulukoitu eri tilanteisiin (Towler & Sinnott, 2012). Lämpötiloissa 38–149 °C ruostumattomalle teräkselle (SS 316L), $S = 1075.6$ bar. Saumahyötysuhteen paras arvo on 1.0, joka tarkoittaa käytännössä, että saumoja ei ole ollenkaan. Koska uuttoreaktorien seinämän paksuus on joka tapauksessa verrattain suuri, ei reaktoreja todennäköisesti hitsata kasaan, joten saumahyötysuhteeksi oletetaan 1. Muille painelaitteille käytetään saumahyötysuhteena 0,85, joka vastaa päittäishitsatun sauman hyötysuhdetta. Yhtälöistä 22 ja 23 saaduista paksuuden arvoista suurempi valitaan mitoittavan astian paksuudeksi. Paineastian ylä- ja alaosa voi olla esimerkiksi muotoa puolipallo, ellipsoidi tai tasainen. Ellipsoidin muotoiset (standardiellipsissä isoakselin ja pikkuakselin suhde on 2:1) päätyosat ovat yleensä taloudellisin ja kestävin ratkaisu. Standardiellipsin muotoisen päätyosan kuoren paksuuden laskenta:

$$t = \frac{D_i p_i}{2SE - 0.2p_i} \quad (25)$$

Usein esimerkiksi ellipsoidin muotoisten päätyosien tapauksessa seinämän paksuuden arvosta tulee pienempi kuin sylinteriosan paksuudesta. Tällöin kaikissa astian osissa voidaan käyttää suurinta paksuuden arvoa. Lasketut paksuuden arvot pyöristetään yleensä hieman ylöspäin, tässä tapauksessa arvot pyöristettiin lähimpään senttimetriin. Painelaitteiden mitoituksessa ei otettu huomioon ulkoisen paineen tai tuulen vaikutusta rakenteiden kestävyuteen. Taulukko XVI esittää lasketut mitat suunnitelluille paineestioille.

Taulukko XVI. Paineestioille lasketut seinämän paksuudet sekä sisä- ja ulkomitat.

Paineastia	t, m	L_i, m	L_o, m	D_i, m	D_o, m
Uuttoreaktori	0.24	2.52	3.00	0.56	1.04
Erotin	0.03	1.94	2.00	0.43	0.49
Välitankki	0.04	4.43	4.51	0.98	1.06

Uuttoreaktorin korin tilavuudeksi on valittu 0.5 m³, jolloin reaktorin todellinen sisätavuus on 0.55 m³. Laitoksen koolla pyritään tiettyyn tuottavuuteen, joka oli yksi projektin lähtökohdista. Erottimien sisätavuus on usein jonkin verran uuttoreaktoreita pienempi.

Erottimien sisätilavuudeksi on valittu 0.25 m^3 . Välitankin tilavuudeksi on valittu 3 m^3 , jotta varmistetaan hiilidioksidin riittävyys linjassa.

Teollisen mittakaavan uuttoreaktoreille suositeltu L/D -suhde on 4–6 (Nunez & del Valle, 2014). Kaurahiutaleiden uutossa pilot-mittakaavan uuttoreaktorin dimensiona on käytetty 3.6:tta. (Adami, et al., 2003) (Aro, et al., 2007) (Sibakov, et al., 2011). Tässä tapauksessa L/D -suhteena käytetään arvoa 4. Uuttoreaktorin dimensio (tai enemmänkin korkeus) vaikuttaa liuottimen virtausnopeuteen pedin läpi. Suurempi liuottimen välillinen nopeus tarkoittaa yleensä usein parempaa tuottavuutta, riippuen toki kinetiikasta. Eri erotusmateriaalien uutolle on olemassa joissain tapauksissa omat optimaaliset reaktoridimensiot. Liuottimen virtausnopeutta ei kuitenkaan tule kasvattaa yli pedin fluidisoitumisnopeuden. Mikäli peti fluidisoituu, uuton tehokkuus kärsii huomattavasti. Fluidisoitumisnopeus riippuu pedin partikkelien geometriasta (pienemmistä partikkeleista koostuva peti fluidisoituu pääsääntöisesti pienemmillä virtausnopeuksilla jne.).

Lämmönsiirtimet ovat U-putki ja vaippa-mallisia lämmönsiirtimiä. Kompessorit ovat isentrooppisia (isentrooppinen hyötysuhde = 0.85, mekaaninen hyötysuhde = 0.80) mäntäkompessoreita. Lämmönsiirtimet ja kompressorit sekä liuotinkierron energiankulutus on mitoitettu Aspen Plus-prosessisuunnitteluohjelmalla. Taulukko XVII esittää mitoitettujen laitteiden tärkeimmät parametrit. Yleisesti kaasuja käsittelevien prosessien simulointiin ohjelma ehdottaa tilayhtälöiksi PR:a, SRK:a, statistiseen assosioituva fluidi-teoriaan perustuvaa tilayhtälöä (PC-SAFT, *perturbed chain-statistical associating fluid theory*) tai kuutiollinen plus assosiaatio-tilayhtälöä (CPA, *cubic-plus-association*). Käytettäväksi tilayhtälöksi valittiin tässä tapauksessa PR, lähinnä sillä perusteella, että PR:n on osoitettu vastaavan SRK:a paremmin tilastoituja puhtaan hiilidioksidin tiheyden arvoja. Lisäksi simulaatio ei toiminut kunnolla SRK:a käytettäessä. Jäähdytys toimii kylmällä vedellä ja lämmitys matalapainehöyryllä. Tässä ei mallinnettu ollenkaan uuttoprosessia vaan öljyä (tässä tapauksessa trioleiini) lisättiin prosessiin uuttoreaktorin ”kohdalla”. Kaikki prosessin osat valmistetaan SS 316L teräksestä laitoksen paineenkestävyyden varmistamiseksi. Kyseinen ruostumaton teräs on yleinen valinta kyseisten prosessien rakennusmateriaaliksi alan tutkijoiden ja laitevalmistajien keskuudessa (Casas, et al., 2009) (Extratex, 2017).

useista panosajoista tai vaihtoajoista (t_s), jotka määritetään yhtälön 26 mukaisesti. (del Valle, 2015)

$$t_s = \frac{t_e}{N_{ext}-1} \quad (26)$$

missä t_e Uuttoaika h

Koska simuloitu vastavirtauutto on osittain panosluonteinen, tuottavuus on suoraan riippuvainen panosten lukumäärästä koko tuotannon aikana. Panosaikojen perusteella panosten lukumäärä määritetään yhtälöllä 27. (del Valle, 2015)

$$N_{batch} = \frac{t_p}{t_s} - N_{ext} + 2 \quad (27)$$

missä N_{batch} Panosten lukumäärä -
 t_p Tuotannon kokonaisaika h

Simuloidun vastavirtauuton panosaikoja rajoittaa se, kuinka kauan aikaa reaktoreiden paineen laskemiseen, tyhjentämiseen, täyttämiseen ja paineistamiseen kuluu. Paineenlaskuun kuluu paljon aikaa, sillä se pitää tapahtua kontrolloidusti. Pääsääntöisesti ajan tarve kasvaa uuttopaineen ja reaktorikoon kasvaessa, mutta saattaa laskea reaktorin täyttöasteen noustessa. Tämä aika on reilusti aliarvioitu muutamissa alan tutkimuksissa, mutta asiantuntijoiden mukaan tämä aika voisi olla esimerkiksi 1 h sisätilavuudeltaan 0.8–1 m³ reaktoreille, jotka toimivat 55 MPa paineessa. (del Valle, 2015) Tämän perusteella panosajan alarajana pidetään tässä yhtä tuntia, jolloin kokonaisuuuttoaika on 3 tuntia. (Sibakov, et al., 2011) pilot-kokeissa uuttoaika oli 5 tuntia, mutta uutto-olosuhteet olivat miedommat, joten voidaan olettaa 5 tunnin olevan vähintäänkin riittävä uuttoaika riittävään saantoon.

Optimaalinen hiilidioksidin massavirta riippuu systeemin kinetiikasta. Tarvittava massavirta muuttuu yleensä reaktorin dimensioiden muuttuessa. Yksi mahdollinen keino massavirran skaalaamiseen on pitää ominaismassavirta (käytetty liuotin/käsitelty syöttömateriaali) vakiona (mikäli taustalla on laboratorio/pilot-kokeita). (Nunez & del Valle, 2014) Tässä tapauksessa liuottimen massavirran skaalaamisen lähtökohtana käytettiin (Sibakov, et al., 2011) uuttokokeiden parametreja liuottimen massavirralla. Mitoitetussa prosessissa liuottimen massavirta on 2030.77 kg/h.

Prosessissa suurin osa hiilidioksidista kuluu jokaisen panoksen lopussa, kun uuttoreaktorin paine lasketaan ja uutettu kiintoaine poistetaan. Ladattu liuotin virtaa prosessin erotusosaan, kunnes paine laskee alle 6.5 MPa ja sen jälkeen uuttoreaktorin sisältämä hiilidioksidi päästetään ilmakehään. Tässä tapauksessa vapautuvan hiilidioksidin määrä vastaa suurin piirtein pedin partikkelien ulkopuolista tyhjää tilaa ja uutetun öljyn tilavuutta. Pedin huokoisuuden oletetaan tässä tapauksessa olevan 0.6, joka on tyypillinen arvo pakatulle kasviperäiselle materiaalille (Nunez, et al., 2011). Hiilidioksidin määrä reaktorissa:

$$V_{CO_2B} = \epsilon_b \cdot V_b + \frac{m_{oil}}{\rho_{oil}} \quad (28)$$

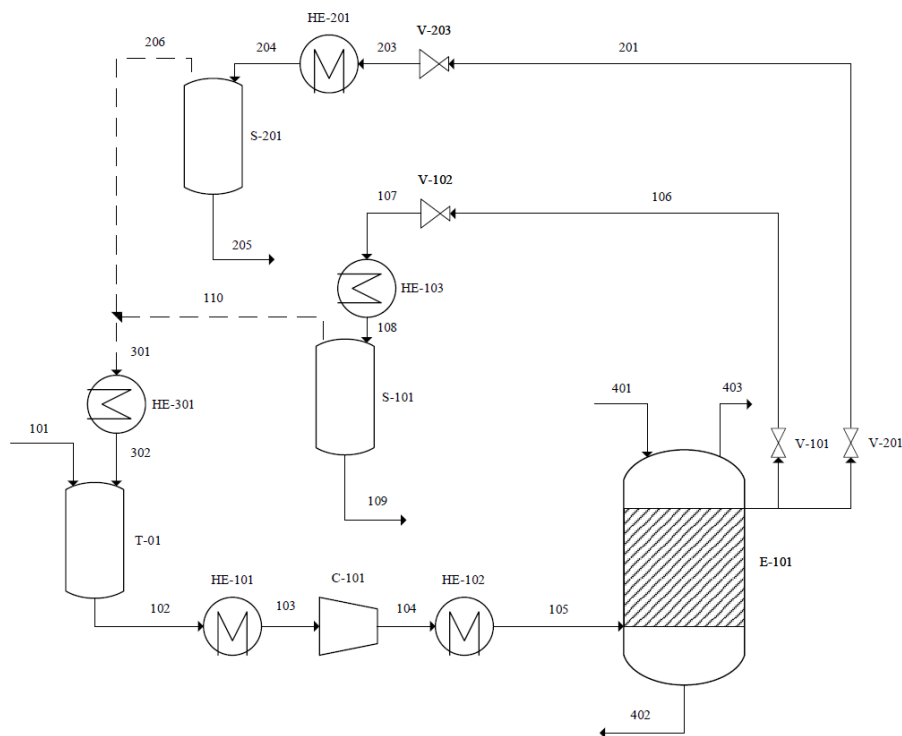
missä	V_{CO_2B}	Hiilidioksidin tilavuus ennen uuttoreaktorin avaamista	m^3
	V_b	Pedin tilavuus	m^3
	$m_{oil,B}$	Uutetun öljyn massa	-
	ρ_{oil}	Öljyn tiheys	kg/m^3

Mikäli hiilidioksidi on kallista ja panoskoot isoja, on todennäköisesti tarpeen käyttää uudelleen kompressiota aiemmin mainitun hiilidioksidihävikin vähentämiseksi. Edellä mainittujen hävikkien lisäksi hiilidioksidia häviää jonkin verran myös talteen otetun öljyn mukana. Käytetyissä erotusolosuhteissa hiilidioksidihävikki on noin 0.1 kg/kg_{oil} (del Valle, 2015). Prosessin tuottavuus on arvioitu sen pohjalta, että kaurahiutaleet sisältävät öljyä 5 % ja saanto on 80 %. Tässä huomioidaan kaurahiutaleiden poolisten lipidien hyvin huono liukoisuus puhtaaseen SC-CO₂:iin ja uuttoprosessin mahdollinen epätäydellisyys. Kauraöljyä häviää, jonkin verran hiilidioksidin mukana erotusreaktorin avaamisen yhteydessä. Öljyn liukoisuuden arvioiminen niissä olosuhteissa (60 °C, 6.5 MPa) on haastavaa mm. aiemmin esiteltyjen mallien perusteella. Tässä tapauksessa se oletettiin olevan 0.01 g/kg. Vuosittaiseksi tuotantoajaksi on laskettu 5656 h, siinä otetaan huomioon katkeavasta kolmivuorotyöstä johtuvat viikoittaiset ylös ja alasajot (200 h/a) sekä vuosittaiset seisokit (336 h/a). Systeemin kuukausittaisiin huuhteluihin arvioidaan kuluvan 48 h/a. Taulukko XVIII esittää mitoitettun prosessin ajoparametrit.

Taulukko XVIII. Mitoitetun prosessin ajoparametrit.

Parametri	Arvo	Yksikkö	Selite
V_{ext}	0.5	m^3	<i>Pedin tilavuus</i>
N_{ext}	4	-	
Q	2030	kgCO_2/h	
q	3.85	$\text{kgCO}_2/\text{h}/\text{kg}_{\text{oat}}$	<i>Ominaismassavirta</i>
u_s	2.7	mm/s	<i>Pinnallinen nopeus</i>
t_p	5656	h/a	<i>Vuosittainen tuotantoaika</i>
t_e	5	h	
t_s	1.666666667	h	<i>Panosaika</i>
N_{batch}	5642	panosta/a	
ρ_{bed}	352	kg/m^3	<i>Kaurahiutaleiden tiheys</i>
m_{oat}	176	kg/panos	<i>Pedin massa</i>
m_{oil}	8.8	kg/panos	<i>5 % öljypitoisuus</i>
m_{oil}	7.0	kg/panos	<i>80 % erotustehokkuus</i>

Kuva 14 esittää yksinkertaisen PFD:n, johon on merkitty tarkastellut virrat ja Taulukko XIX esittää tarkasteltujen virtojen ominaisuudet ja massavirrat.



Kuva 14. Yksinkertaistettu PFD suunnitellusta prosessista massataseiden esittämiseksi. E-101 kuvastaa uutto-osiota (systemin kaikkia reaktoreita).

Taulukko XIX. Mitoitetun prosessin virrat hiilidioksidin, kauran ja kauraöljyn osalta. Kauravirta ei sisällä tässä tapauksessa öljyä ja kauraöljyn virrassa on kaikki kauraöljy (liukeneva ja liukenematon).

Virta	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
T, °C	25	25	15	65	60	59	59	70	70	70
p, Mpa	6.5	6.5	6.5	55	55	55	55	55	8	8
Q, kg/h										
CO₂	26.2	2031	2031	2031	2031	1855	1855	1855	0.4	1855
Kaura	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kauraöljy	0	0	0	0	0	3.91	3.91	3.91	3.9	0
Kaikki	26.2	2031	2031	2031	2031	1859	1859	1859	4.3	1855

Virta	201	202	203	204	205	206	301	302	401	402	403
T, °C	60	60	70	70	70	70	70	25	25	25	60
p, Mpa	55	55	55	55	8	8	8	6.5	-	-	-
Q, kg/h											
CO₂	150	150	150	150	0.03	150	2005	2005	0	0	25.8
Kaura	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	0
Kauraöljy	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0	0	0	5.3	1.06	0
Kaikki	150	150	150	150	0.35	150	2005	2005	106	101	25.8

11. Kustannusarvio

Kiinteät kustannukset jaetaan varsinaiseen prosessiin liittyviin kustannuksiin (ISBL, *inside battery limits*) ja varsinaisen prosessin ulkopuolisiin kustannuksiin (OSBL, *outside battery limits*). ISBL-kustannuksiin luetaan päälaitteiden hinnat, toimituksineen, asennuksineen ja testauksineen. Muut prosessiin liittyvät laitteet kuten putkistot, venttiilit, instrumentaatio sekä rakennustyöt, sähkötyöt, asennustyöt ja niihin liittyvät kulut. OSBL-kustannuksiin luetaan varsinaisen tehtaan ympärille tarvittavat infrastruktuurin muutokset, kuten sähkön, lämmön ja jäähdytyksen siirtoon liittyvä infrastruktuuri ja raaka-aineen ja tuotteen varastointitilat. Laboratoriot, toimistot, ruokalat, työntekijätilat, valvomot, pajat, huoltotilat, ensiaputilat, alueen turvallisuuteen liittyvät toimenpiteet ja maisemointi kuuluvat myös OSBL-kustannuksiin. OSBL-kustannukset arvioidaan yleensä prosenttiosuutena ISBL-kustannuksista. OSBL kustannukset voivat olla 10–100 % ISBL-kustannuksista riippuen tehdasalueen infrastruktuurin tasosta. Uusille alueille (ei juurikaan tehtaan tarvitsemaa infrastruktuuria) OSBL on luokkaa 40–100 % ISBL-kustannuksista ja jo käytössä oleville alueille (infrastruktuuri ei täydessä käytössä) 20–40 % ISBL-kustannuksista. Tehdasalueen

ajatellaan olevan ennestään varusteltu, joten uuden infrastruktuurin tarve ei ole välttämättä kovin suuri (myöskin kohtalaisen pieni tehdas). Käytännössä alueelle tarvitaan ainakin uudet varastointitilat tuotteelle ja raaka-aineelle, laitteistot hyödykkeiden siirtoon ja jonkin verran maanrakennustöitä. OSBL-kustannukset tulevat olemaan todennäköisesti verrattain pienet. Tässä tapauksessa ne arvioidaan 10 % ISBL-kustannuksista. (Towler & Sinnot, 2012)

Suunnittelusta yms. koituvat kustannukset arvioidaan osuutena kiinteistä kustannuksista (ISBL + OSBL). Suunnittelukustannukset ovat pienille projekteille 30 % ja suuremmille projekteille 10 % kiinteistä kustannuksista. Suunnittelukustannusten todellinen hinta määräytyy usein asiakaskohtaisesti. Oletetaan prosessin olevan keskikokoinen projekti ja suunnittelukustannusten olevan 15 % kiinteistä kustannuksista. Kustannusarvion epävarmuus (muutokset projektissa, hinnoissa, kurseissa) otetaan huomioon myös lisäämällä kustannusarvioon prosenttiosuus kiinteistä kustannuksista. Miniminä epävarmuuskustannuksille pidetään 10 %:a mutta pahimmillaan ne voivat olla jopa 50 %, riippuen kustannusarvioiden tarkkuudesta. Tässä tapauksessa epävarmuuskustannuksena pidetään 20 %. Käyttöpääomalle keskivertoarvo on 15 % prosenttia ISBL + OSBL-kustannuksista. Käyttöpääoman suuruus voidaan myös arvioida tuotantokustannuksista (esimerkiksi 1 viikon tuotantokustannukset). Käyttöpääoman suuruudeksi arvioitiin tässä 10 %, joka lopulta vastasi noin kahden viikon kokonaistuotantokustannuksia. (Towler & Sinnot, 2012) Prosenttiosuuksien arvioinnissa on otettu huomioon, että käytetty lähde on suunniteltu pääasiassa suurten laitosten suunnitteluun. Taulukko XX esittää valuuttamuunnoksissa käytetyt kurssit ja Taulukko XXI esittää käytetyt kemiantekniikan tehdaskustannusindeksit (CEPCI, *chemical engineering plant cost index*), joita käytettiin tehtaiden investointikustannusten nykyarvon laskemiseen.

Taulukko XX. Valuuttamuunnoksissa käytetyt kurssit. Kurssien tarkistuspäivämäärä 28.08.2019. (European central bank, 2019)

Valuutta	Kurssi
USD	1.1116
GPB	0.9081
NZD	1.7431

Taulukko XXI. Kirjallisuudesta haettujen investointikustannusten nykyarvon laskemisessa käytetyt CEPCI:t.

Ajankohta	CEPCI
Helmi. 2019	617.1
Huhti. 2018	595
Helmi. 2017	558.3
Joulu. 2016	550.9
Heinä. 2016	544.9
Helmi. 2014	574.9
2010	550.8
2009	521.9
2005	468.2

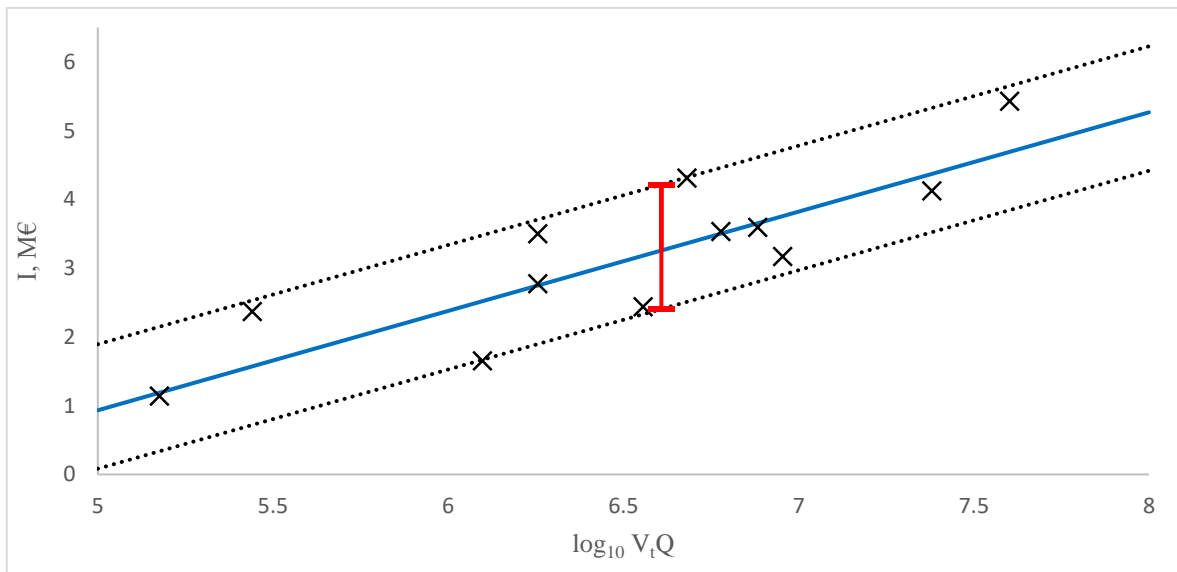
SFE-yksiköiden investointikustannuksien on todettu noudattavan tiettyä trendiä. Aikojen saatossa kerätyn datan perusteella on esitetty, että investointikustannukset ovat suoraan riippuvaisia systeemin uuttoreaktoreiden kokonaistilavuudesta ja SC-CO₂:n massavirrasta. SFE-yksiköiden hintaindeksien huomattiin asettuvan logaritmisella asteikolla lähes suoralle, jonka kulmakerroin on 0.24. Tästä seuraa, että kun tiedetään uuden yksikön erotusreaktoreiden tilavuus ja SC-CO₂:n massavirta voidaan arvioida olemassa olevan laitoksen hinnasta yhtälöllä 29. (Perrut, 2000)

$$FCI_2 = FCI_1 \left(\frac{N_{ext_2} V_{ext_2} Q_2}{N_{ext_1} V_{ext_1} Q_1} \right)^{0.24} \quad (29)$$

Edellä mainittu korrelaatio pätee systeemeille, jotka koostuvat: Uuttoreaktoreista, joilla on tietty kokonaistilavuus, erotusosiosta, jossa myös automaattinen uutteen keräys, tankki nestemäiselle hiilidioksidille, yksi pumppu/kompressori, joka tuottaa tietyn massavirran (30–100 % mitoitetusta) mitoitetussa paineessa, useita lämmönsiirtimiä kuten lauhdutin, alijäähdytin ja lämmittimiä sekä muut laitteistoon kuuluvat osat, kuten putkistot, venttiilit, instrumentointi ja automatisointiin liittyvät laitteet. Korrelaatio pätee verrattain laajalla kapasiteettialueella, mutta aliarvioi todella pienet yksiköt ja yliarvioi erittäin suuret yksiköt (esim. kahvin ja teen uuttolaitokset). Mikäli yksikkö tulee rakentaa hyvien valmistustapojen mukaisesti, varsinkin lääketeollisuudessa (koosta riippuen 30–100 % suuremmat investointikustannukset kuin elintarviketeollisuuden laitoksilla), syntyy lisäkustannuksia. (Perrut, 2000) Taulukko XXII ja Kuva 15 esittävät eräiden valmistajien ja tutkijoiden tekemiä kustannusarvioita eri kokoisista SFE-laitoksista.

Taulukko XXII. eräiden valmistajien ja tutkijoiden tekemiä kustannusarvioita eri kokoisista SFE-laitoksista.

Valmistaja / tutkija	Q_{CO2}, kgCO₂/h	p, bar	N_{ext}, -	V_{ext}, L	Yksikön hinta, EUR	Sijainti	Lähde
Uhde	2000	300	3	300	2760000	Saksa	(del Valle, et al., 2005)
Uhde	4000	300	3	500	3510000	Saksa	(del Valle, et al., 2005)
Uhde	8000	300	3	1000	4100000	Saksa	(del Valle, et al., 2005)
Passey's	5000	500	4	2000	5390000	Ranska	(del Valle, et al., 2005)
Separex	2160	250	2	290	1640000	Ranska	(del Valle, et al., 2005)
Thar	6000	650	3	500	3150000	USA	(del Valle, et al., 2005)
Natex	4500	400	2	850	3570000	Itävalta	(del Valle, et al., 2005)
Extratex	500	350	3	100	1140000	Ranska	(Extratex, 2017)
Casas	1500	300	3	NR	2420000	Espanja	(Casas, et al., 2009)
Rosa & Meireles	345	100	2	400	2350000	Chile	(Rosa & Meireles, 2005)
Todd & Baroutian	NR	15	NR	NR	6100000	Uusi Seelanti	(Todd & Baroutian, 2017)
Fiori	2000	550	3	800	4310000	Italia	(Fiori, 2010)
Natex	NR	550	3	300	3500000	Itävalta	(NATEX Prozesstechnologie GesmbH, 2019)



Kuva 15. Kustannusarviota erikokoisista SFE-laitoksista (Taulukko XXII). Kuvaan on tehty paras sovitus lineaarisella regressiolla. Katkoviivat merkitsevät datan vaihteluväliä (+0.96 M€ ja -0.85 M€ parhaasta sovituksesta). Kuva vastaa yhtälön 29 mukaista investointikustannusten skaalausta.

Tämän perusteella mitoitettun prosessin hinnaksi tulisi 2.41–4.22 M€ (3.26 M€ parhaan sovituksen viivalla). Mikä on todennäköisesti hieman alakanttiin jopa korkeimmalla mahdollisella arviolla. Esitetyissä kustannusarvioissa on otettu vaihtelevasti huomioon eri kustannuksiin vaikuttavia seikkoja, mikä osittain aiheuttaa vaihtelun kuvassa. Lisäksi osa laitoksista on laitevalmistajien tarjoamia valmiita paketteja, jotka ovat usein suhteessa halvempia verrattuna ”itse rakennettuihin” laitoksiin. (Nunez & del Valle, 2014) määrittivät investointikustannukset muun muassa 4x0.5 m³ laitokselle (uuttoreaktoreiden L/D-suhde = 4), saaden hinnaksi 5.31 M€ asennettuna. Taulukko XXIII esittää investointikustannukset ja tuottavuudet erikokoisille laitoksille.

Taulukko XXIII. Vertailu erikokoisten SFE-laitosten investointikustannuksista ja kapasiteeteista. Kaikille kokoonpanoille oletettiin 5 h uuttoaika ja sama 80 % saanto kauraöljylle. Ominaismassavirta pidettiin myös samana kuin Taulukossa XVIII. FCI on arvioitu Kuva 15 perusteella parhaan sovituksen viivalta.

V_{ext} , m^3	N_{ext} , -	t_s , h	Q_{CO_2} , kg/h	FCI, M€	Kaurahiutaleiden syöttö, t/a	Y_{oil} , t/a	$Y_{defatted\ oats}$, t/a
0.1	3	2.5	270.8	0.80	79.6	3.2	76.4
	4	1.6667	406.2	1.24	119.4	4.8	114.6
	5	1.25	541.5	1.56	159.2	6.4	152.8
	6	1	676.9	1.81	199.0	8.0	191.0
0.3	3	2.5	812.3	2.18	238.8	9.6	229.3
	4	1.6667	1218.5	2.62	358.2	14.3	343.8
	5	1.25	1624.6	2.94	477.5	19.1	458.4
	6	1	2030.8	3.19	596.9	23.9	573.0
0.5	3	2.5	1353.8	2.82	398.0	15.9	382.1
	4	1.6667	2030.8	3.26	596.9	23.9	573.0
	5	1.25	2707.7	3.58	795.8	31.8	764.0
	6	1	3384.6	3.83	994.8	39.8	955.0
0.75	3	2.5	2030.8	3.33	597.0	23.9	573.1
	4	1.6667	3046.2	3.77	895.4	35.8	859.6
	5	1.25	4061.5	4.09	1193.8	47.7	1146.0
	6	1	5076.9	4.34	1492.1	59.7	1432.4
1	3	2.5	2707.7	3.69	796.0	31.8	764.2
	4	1.6667	4061.5	4.13	1193.8	47.7	1146.1
	5	1.25	5415.4	4.45	1591.7	63.7	1528.0
	6	1	6769.2	4.70	1989.5	79.6	1909.9
2	3	2.5	5415.4	4.56	1592.0	63.7	1528.3
	4	1.6667	8123.1	5.00	2387.7	95.5	2292.2
	5	1.25	10830.8	5.32	3183.3	127.3	3056.0
	6	1	13538.5	5.57	3979.0	159.1	3819.8

Kiinteät kustannukset voidaan arvioida päälaitteiden hintojen avulla. Päälaitteiden hintojen arviointiin voidaan käyttää esimerkiksi kustannuskäyrää, joiden avulla mitoitetuille laitteille saadaan hinta, joka perustaa tilastoituihin laitehintoihin:

$$C_e = a + bS^n \quad (30)$$

missä	C_e	Laitteen ostohinta	USD
	a, c, n	Laitetyypistä riippuva parametri	-
	S	Mitoitusparametri	-

Päälaitteiden ostohinnan perusteella voidaan tehdä kustannusarvio tehtaan ISBL-kustannuksista Lang-menetelmällä käyttäen prosessille tyypillisiä Lang-tekijöitä (f):

$$ISBL = C_e[(1 + f_p) + (f_{er} + f_{el} + f_i + f_c + f_s + f_l)] \quad (31)$$

missä	M	Päälaitteiden määrä	-
	f_p	Asennustekijä putkistolle	-
	f_{er}	Asennustekijä laitteiden pystytykselle	-
	f_{el}	Asennustekijä sähkötoille	-
	f_i	Asennustekijä instrumentoinnille	-
	f_c	Asennustekijä rakennustöille	-
	f_s	Asennustekijä rakennuksille	-
	f_l	Asennustekijä pinnoitustöille yms.	-

Tyypillisiä arvoja eri asennustekijöille eri prosessityypeille löytyy kirjallisuudesta. Prosessille, joka käsittelee pääasiassa fluideja, $f_p = 0.8$, $f_{er} = 0.3$, $f_{el} = 0.2$, $f_i = 0.3$, $f_c = 0.3$, $f_s = 0.2$ ja $f_l = 0.1$. Kuitenkin tämän korrelaation käyttö rajoittuu pääasiassa suurikokoisiin laitteisiin, jolloin sitä voi käyttää ainoastaan painelaitteiden investointikustannusten laskemiseen. (Towler & Sinnott, 2012) Taulukko XXIV esittää painelaitteiden kustannukset käyttövalmiiksi asennettuna.

Taulukko XXIV. Painelaitteiden kustannukset. Korjattu Lang-tekijöillä vastaamaan käyttövalmiiksi asennettujen laitteiden kustannuksia.

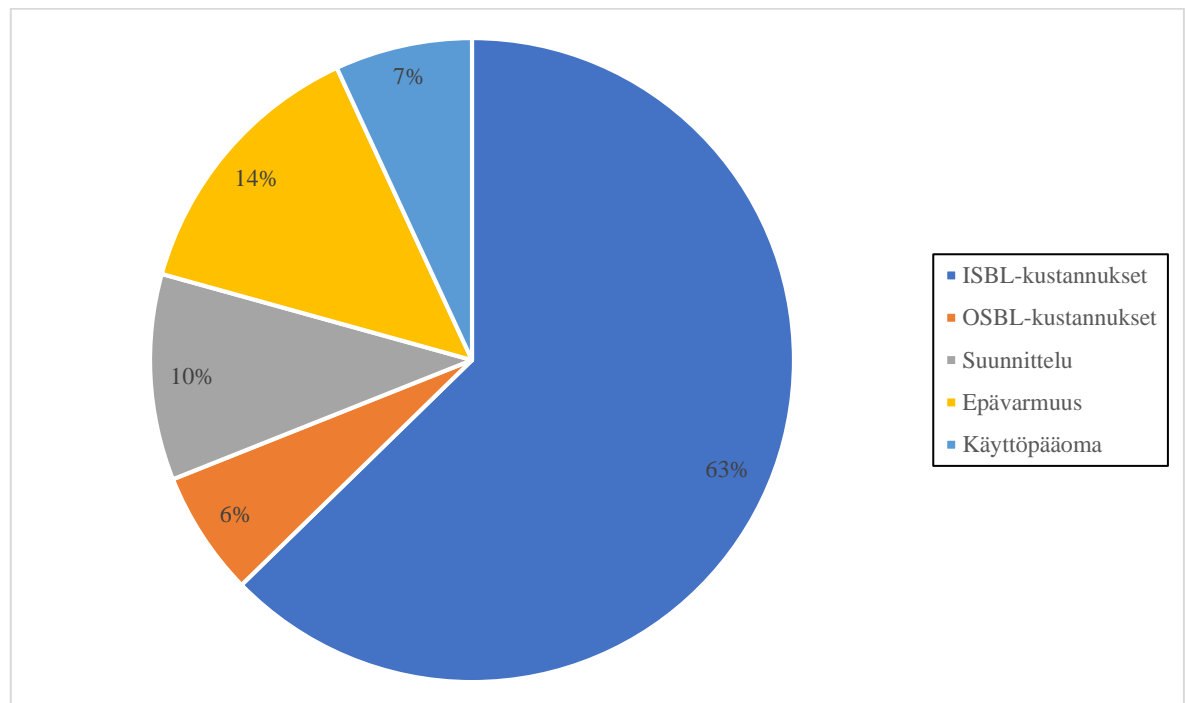
Laite	Määrä	Virtauskaaviossa	Tyyppi	C _e , EUR
Välitankki	1	BT-01	Paineastia	480300
Uuttoreaktori	4	E-01, 02, 03, 04	Paineastia	4345400
Erotin	2	S-01, 02	Paineastia	298200
				5123900

Lasketut painelaitteiden hinnat ovat todennäköisesti reilusti yläkanttiin, mikä voidaan nähdä, kun verrataan niitä esimerkiksi kokonaisten laitosten hintaan. Mikäli Kuva 15 mukaan arvioidut investointikustannukset korjataan Lang-tekijöillä niin, että saadaan rakennuskustannuksetkin mukaan, mitoitettun laitoksen ISBL-kustannuksiksi tulee 3.62–

6.33 M€ (4.89 M€ parhaan sovituksen viivalla). Tässä tapauksessa kustannusarviona käytetään parhaan sovituksen viivalla olevaa arvoa. Kun muut projektiin liittyvät kiinteät kustannukset arvioidaan, kokonaiskustannuksiksi tulee noin 7.80 M€. Taulukko XXV ja Kuva 16 esittävät koosteen projektin kiinteistä kustannuksista.

Taulukko XXV. Kooste mitoitettujen projektin kiinteistä kustannuksista

Kiinteät kustannukset	Arvo	Yksikkö	Selvennys
OSBL-kustannukset	10	%	<i>ISBL-kustannuksista</i>
Suunnittelu	15	%	<i>ISBL + OSBL-kustannuksista</i>
Epävarmuus	20	%	<i>ISBL + OSBL-kustannuksista</i>
Käyttöpääoma	10	%	<i>ISBL + OSBL-kustannuksista</i>
ISBL-kustannukset	4 890 000	EUR	
OSBL-kustannukset	489 000	EUR	
Suunnittelu	806 850	EUR	
Epävarmuus	1 075 800	EUR	
Kiinteät kustannukset	7 261 650	EUR	
Käyttöpääoma	537 900	EUR	
Kokonaiskustannukset	7 799 550	EUR	



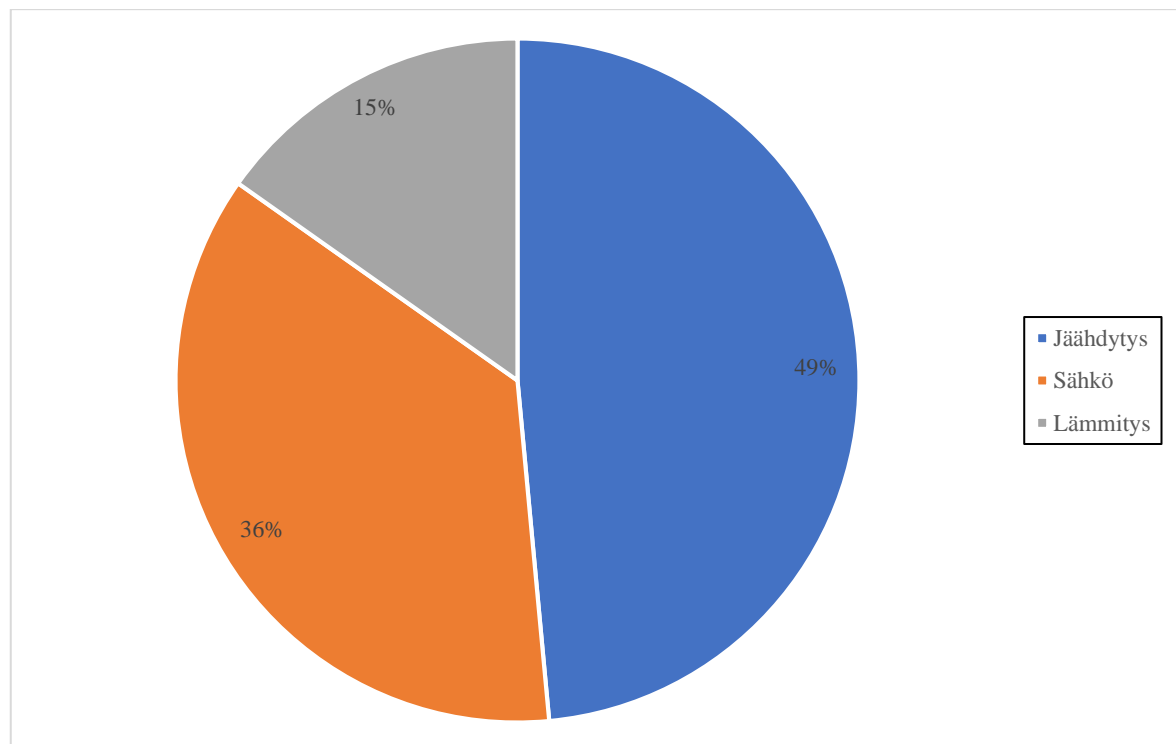
Kuva 16. Investointikustannusten jakautuminen mitoitettussa projektissa.

Muuttuvat tuotantokustannukset (VCOP, *variable cost of production*) koostuvat energiakustannuksista ja hiilidioksidin kulutuksesta. Pienemmillä laitoksilla

energiakustannukset eivät ole niin merkittäviä, varsinkin jos lämmitys hoidetaan laitoksella valmiiksi saatavilla olevasta tai esimerkiksi fossiilisilla polttoaineilla generoidusta höyrystä. (Perrut, 2000) Jäähdytys toimii vedellä (7 °C, 6 bar) ja lämmitys matalapainehöyryllä (150 °C, 5 bar). Jäähdytyskustannuksien arvioitiin olevan 33.48 €/MWh, mikä on lähijäähdytyksen hinta suurella kulutuksella (Tampereen Sähkölaitos, 2018). Lämmityskustannukset arvioitiin kaukolämmön hinnalla, 63.70 (Energiateollisuus, 2019). Sähkön hinnaksi arvioitiin 75.00 €/MWh. Taulukko XXVI ja Kuva 17 esittävät mitoitettun prosessin energiankulutuksen jakautuminen.

Taulukko XXVI. Mitoitetun SFE-prosessin liuotinkierron energiatarve. Mitoitettu Aspen Plus-prosessisuunnitteluohjelmalla.

Hyödyke	Arvo	Yksikkö
Jäähdytys	1210	MWh/a
Sähkö	1120	MWh/a
Lämmitys	500	MWh/a



Kuva 17. Energiankulutuksen jakautuminen mitoitetussa projektissa.

Elintarvikelaatuksen nestemäisen hiilidioksidin hinta on AGA:n lista hinnan mukaan 1186.00 €/t ilman veroja (veroineen 1470.64 €/t, 24 % alv). Kuljetuksesta koituu lisämaksuja 89.20–246.00 €/t (veroineen 110.61–305.04 €/t, 24 % alv) etäisyydestä riippuen. (AGA,

2019) Nestemäisen hiilidioksidin hinta määräytyy kuitenkin usein asiakaskohtaisesti ja esimerkiksi niinkin alhainen hinta kuin 600 €/t ei ole välttämättä mahdoton (AGA, 2019). Hiilidioksidin hinta arvioitiin olevan 1000 €/t. Raaka-aineena käytettävät kaurahiutaleet maksavat noin 500 €/t ja tavanomaisen kauraöljyn markkinahinta on tällä hetkellä noin 35–45 €/kg. (Fazer Mylly Oy, 2019) Kauraöljyn myyntihinnan prosessin kannalta oletettiin olevan 40 €/kg. Rasvattomat kauratuotteet ovat verrattain kalliita (verrattuna tavanomaisiin kauratuotteisiin), joten rasvattomien kaurahiutaleiden tuloa kerryttäväksi hinnaksi arvioitiin 1250 €/t. Jätteitä prosessissa ei käytännössä synny, joten jätteiden käsittelyyn ei kiinnitetty huomiota. Taulukko XXVII ja Taulukko XXVIII esittävät koosteen projektin tuloista ja muuttuvista tuotantokustannuksista, vastaavasti.

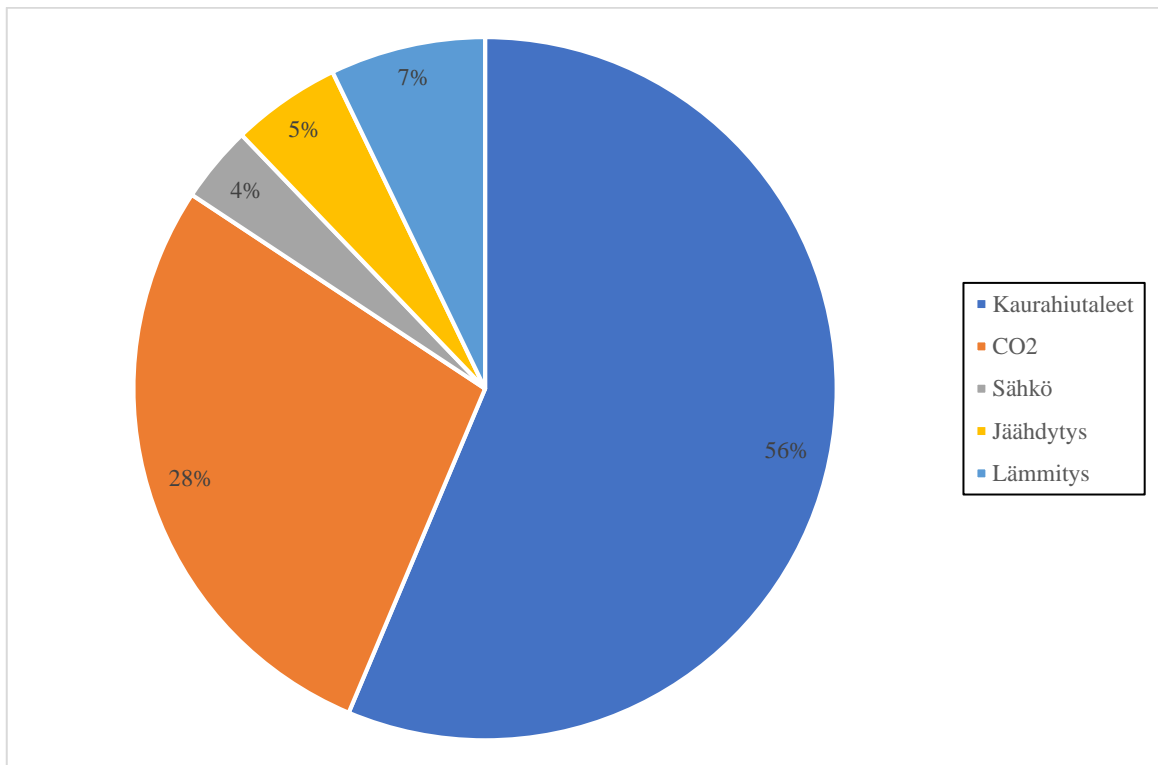
Taulukko XXVII. Mitoitetun projektin tulojen jakautuminen.

Tulot	Arvo	Yksikkö
Kauraöljy		
Tuotanto	24	t/a
Hinta	40 000	EUR/t
Tulot	955 075	EUR/a
Rasvattomat kaurahiutaleet		
Tuotanto	573	t/a
Hinta	1 250	EUR/t
Tulot	716 306	EUR/a
Kokonaistulot	1 671 380	EUR/a

Taulukko XXVIII. Mitoitetun projektin muuttuvat tuotantokustannukset.

Muuttuvat tuotantokustannukset	Arvo	Yksikkö
Kaurahiutalet		
Kulutus	597	t/a
Hinta	500	EUR/t
Kustannus	298 461	EUR/a
CO₂		
Kulutus	148	t/a
Hinta	1 000	EUR/t
Kustannus	148 093	EUR/a
Sähkö		
Kulutus	249	MWh/a
Hinta	75	EUR/MWh
Kustannus	18 703	EUR/a
Jäähdytys		
Kulutus	795	MWh/a
Hinta	33	EUR/MWh
Kustannus	26 619	EUR/a
Lämmitys		
Kulutus	594	MWh/a
Hinta	64	EUR/MWh
Kustannus	37 854	EUR/a
Kokonaiskustannukset	529 730	EUR/a

Kuva 18 esittää eri kohteiden osuudet muuttuvista tuotantokustannuksista. Kuten nähdään raaka-ainekustannukset käsittävät yli puolet muuttuvista tuotantokustannuksista.



Kuva 18. Muuttuvien tuotantokustannusten jakautuminen mitoitetussa projektissa.

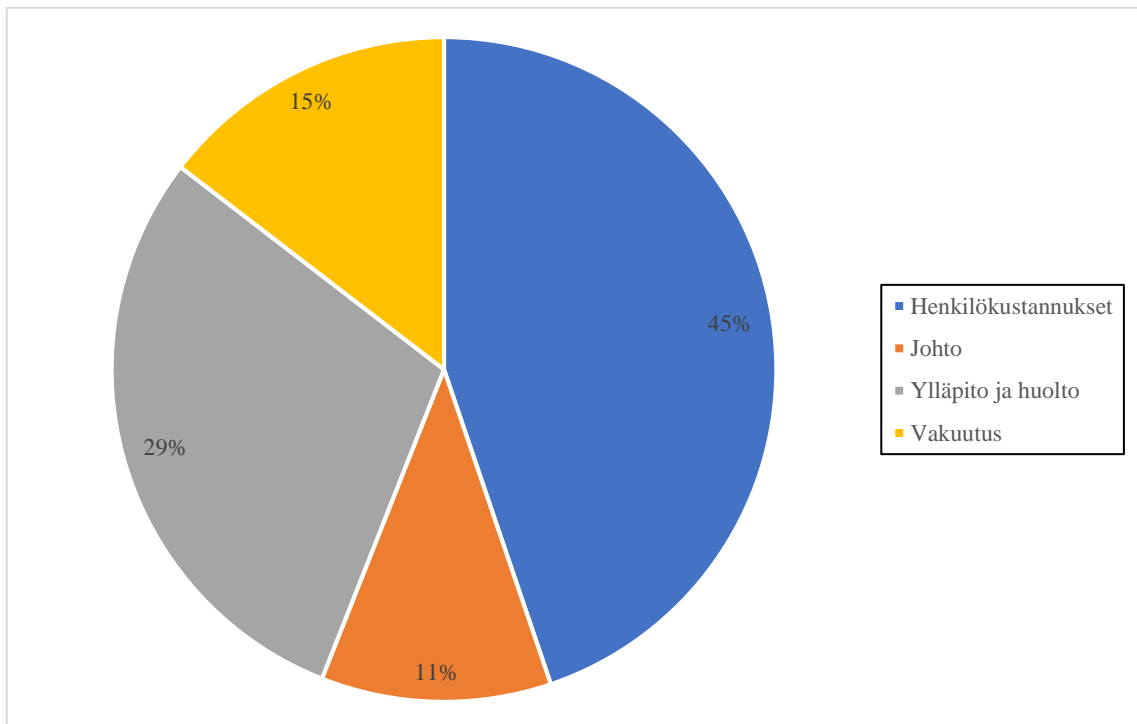
Kiinteät tuotantokustannukset (FCOP, *fixed cost of production*) jakautuvat työvoimaan liittyviin kustannuksiin, ylläpitokustannuksiin, veroihin ja vakuutuksiin. Usein työvoima on merkittävin käyttökustannus kiinteiden materiaalien SFE-prosesseissa, sillä kiinteiden materiaalien käsittelyä ei voida täysin automatisoida. Pääsääntöisesti kaksi työntekijää vaaditaan prosessin ollessa käynnissä. Nestemäisten materiaalien uutossa työntekijöiden tarve on pienempi, sillä prosesseja voidaan useissa tapauksissa ajaa täysin jatkuvatoimisesti. (Perrut, 2000) Työntekijäkustannuksien keskiarvo tuotantoaloilla oli 37.20 €/h/henkilö (StatFin, 2016), joten tätä arvoa käytettiin kustannuslaskennassa. Työntekijäkustannusten arvioinnin perustana oli katkeamaton kolmivuoro (24 tuntia päivässä, 5 päivää viikossa, 50 viikkoa vuodessa, olettaen että seisokin aikaiset työntekijäkustannukset lukeutuvat ylläpito ja huoltokustannuksiin). Työntekijäkustannusten arvioitiin myös jakautuvan osittain osaan muita ympäröiviä laitoksia, jolloin työpanos ei ole 100 % suunnitellun laitoksen osalta. Tässä käytettiin työpanoksen osuutena 50 %. Muut työvoimaan liittyvät kustannukset arvoitiin prosentiosuuksina. Johdon yms. kustannusten tyypillinen arvo on 25 % työntekijäkustannuksista. Tässä tapauksessa niiden arvoitiin olevan 25 % työntekijäkustannuksista. Työntekijäkustannukset sisältävät yleiset työntekijäkulut, kuten vakuutukset, sosiaalikulut yms. Ylläpidon ja huollon kustannukset arvioitiin olevan 3 %

ISBL-kustannuksista. Tämä arvo on tyypillisesti 3–5 % riippuen prosessin huollon tarpeesta. Tehtaan muut yleiset kulut, kuten henkilöstöjohtaminen, tutkimus ja kehitys, informaatioteknologia, rahoitus, myynti ja markkinointi, ovat yleisesti 65 % kaikista työntekijäkuluista arvioituna. Koska laitos ei toimi täysin itsenäisenä kokonaisuutena vaan osana muita tuotantolaitoksia tässä käytettiin kyseisen kustannuksen osuutena 20 %. Maankäyttöön liittyviä kustannuksia ei otettu huomioon. Vakuutuskustannusten suuruus on tyypillisesti luokkaa 1 % ISBL + OSBL-kustannuksista, joten sitä käytettiin tässäkin. (Towler & Sinnot, 2012) Taulukko XXIX esittää projektin kiinteät tuotantokustannukset.

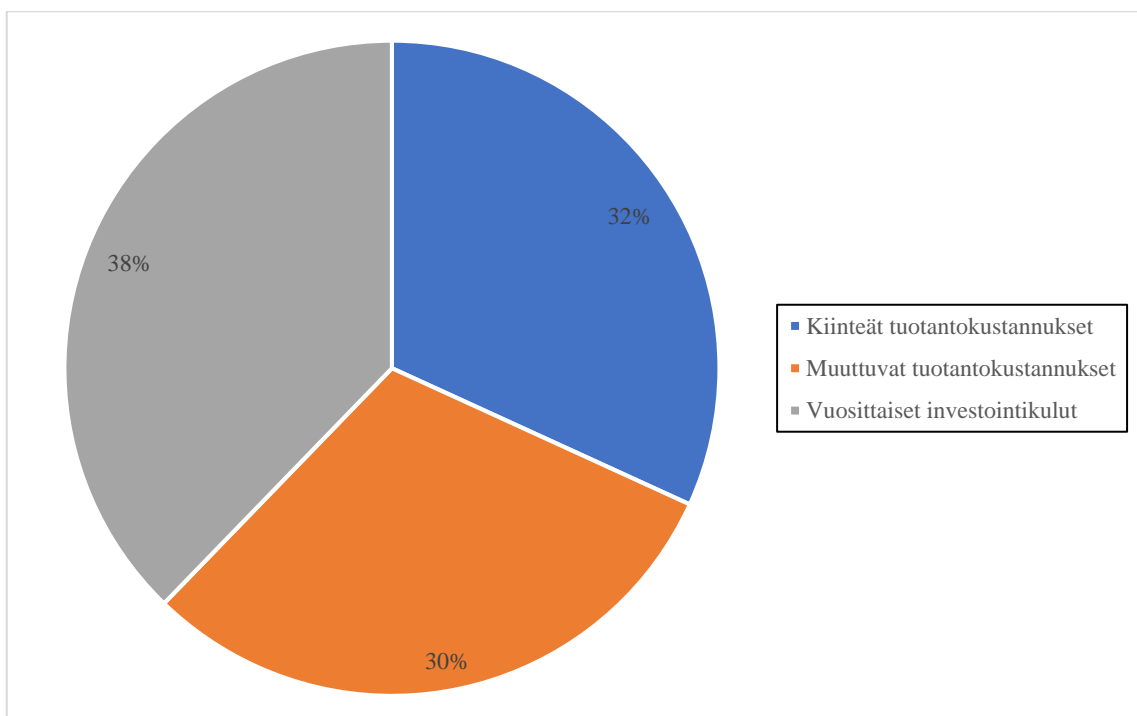
Taulukko XXIX. Mitoitetun projektin kiinteät tuotantokustannukset.

Kiinteät tuotantokustannukset	Arvo	Yksikkö	Selvennys
Työvoima			
Vuorojen määrä	3	-	
Työntekijöiden määrä	2	työntekijää/vuoro	
Henkilökustannukset	37.20	EUR/h/henkilö	
	223 200	EUR/a	<i>50 % työpanoksella</i>
Johto	25	%	
	55 800	EUR/a	
Työvoimakulut	279 000	EUR/a	
Ylläpito ja huolto			
	3	%	<i>ISBL-kustannuksista</i>
	146 700	EUR/a	
Työntekijä ylläpito-kustannukset	+ 425 700	EUR/a	
Tehtaan yleiskustannukset			
	20	%	<i>Kaikista työvoimakuluista</i>
	55 800	EUR/a	
Vakuutus			
	1	%	<i>Kiinteistä kustannuksista</i>
	72 617	EUR/a	
Kokonaiskustannukset	554 117	EUR/a	

Kuva 19 esittää eri kustannuskohteiden osuudet kiinteistä tuotantokustannuksista. Työvoimakustannukset ovat tässä tapauksessa suurin osa kiinteistä tuotantokustannuksista. Kuva 20 esittää koosteen tuotantokustannuksista. Tässä tapauksessa kaikki kustannukset ovat lähes yhtä suuria.



Kuva 19. Kiinteiden tuotantokustannusten jakautuminen mitoitetussa projektissa.



Kuva 20. Tuotantokustannusten jakautuminen projektissa.

Vuosittaiset investointikustannukset lasketaan jakamalla investointikustannukset tasaisesti tehtaan taloudelliselle elinajalle. Oman pääoman arvoksi oletettiin 60 %. Pääoman tuotto oletettiin olevan 10 % ja velan korko 2 %. Kun tehtaan taloudellinen elinajan oletetaan

olevan 25 vuotta, annuiteettikertoimeksi saadaan 0.084 ja kun investointikustannukset kerrotaan annuiteettikertoimella, saadaan laskettua vuosittaiset investointikustannukset. (Towler & Sinnot, 2012) Taulukko XXX esittää vuosittaisen investointikustannuksen mitoitetulle projektille.

Taulukko XXX. Vuosittainen investointikustannus mitoitetulle projektille.

Investointikustannukset	Arvo	Yksikkö
Oma pääoma	60	%
Pääoman tuotto	10	%
Velan korko	2	%
Taloudellinen elinaika	25	a
Annuiteettikerroin	0.084	-
Vuosittaiset investointikustannukset	657 270	EUR/a

Lopuksi Taulukko XXXI esittää kokonaiskustannusten jakautumisen mitoitetussa projektissa. Vuosittainen tulo ennen vuosittaisia investointikustannuksia on noin 590 000 € ja kun vuosittaiset investointikustannukset huomioidaan prosessi ei kykene tuottamaan positiivista tuloa oletetuilla katteilla. Projektin tuottaa vuosittaista tappiota noin 70 000 €, mikä johtuu pääasiassa korkeista investointikustannuksista, vähäisestä tuotannosta ja korkeista kiinteistä tuotantokustannuksista.

Taulukko XXXI. Kooste kustannusten jakautumisesta mitoitetussa projektissa.

Nettotulo	Arvo	Yksikkö
Tulot	1 671 000	EUR/a
- Muuttuvat tuotantokustannukset	-530 000	EUR/a
Käyttökate	1 142 000	EUR/a
- Kiinteät tuotantokustannukset	-554 000	EUR/a
- Investointikustannukset	-657 000	EUR/a
Nettotulo	-70 000	EUR/a

Mitoitetun projektin tuotantokustannukset ovat 72.90 €/kg_{kauraöljy} ja 2.90 €/kg_{raakakaura}, mitkä ovat verrattain korkeita ottaen huomioon, että odotettavissa oleva tuotantokustannus olisi luokkaa 2 €/kg_{raakakaura}.

12. Kannattavuuslaskelmat

Projektin kannattavuutta tarkasteltiin laskemalla projektin kumulatiivinen kassavirta ja nettonykyarvo (NPV, *net present value*). Lisäksi projektille määritettiin takaisinmaksuaika, investoinnin palautus ja sisäinen korko. Veroja ei otettu huomioon kannattavuuslaskelmissa.

Taulukko XXXII esittää projektin käyntiainajokaikataulun. Koska laitos on verrattain pieni ja oletettavasti nopeasti ylösajettavissa, tässä käytetty aikataulu on hieman tiiviimpi kuin mitä yleisten nyrkkisääntöjen mukaiset arviot aikatauluista ovat (yleensä projektin viidentenä vuonna saavutetaan täysi tuotanto) (Towler & Sinnot, 2012). Ensimmäinen vuosi projektista menee suunnittelutöiden yms. parissa, jolloin sinne jakautuu 15 % kiinteistä kustannuksista. Toisena vuonna tehdas rakennetaan ja testataan käyttövalmiiksi. Toiselle vuodelle jakautuvat loput kiinteät kulut ja myös käyttöpääoma. Kolmantena vuonna laitos toimii täydellä kapasiteetilla. Laitoksen suunnitellusta käyntiainajokaikataulusta tuli lähes samankaltainen kuin mitä esimerkiksi (Mirofci, 2014) oli omassa työssään suunnitellut.

Taulukko XXXII. Mitoitetun prosessin käyntiainajokaikataulu.

Vuosi	Kustannusten jakautuminen	Tuotantonopeus	Selitys
1	15% of kiinteistä kuluista	-	Suunnittelu
2	85% of kiinteistä kuluista + käyttöpääoma	-	Rakentaminen ja testaus
3	FCOP + VCOP	100 % kapasiteetti	Täysi tuotanto

Raaka-aineiden ja tuotteiden hinnoille ja tuotantokustannuksille (VCOP ja FCOP) oletettiin 2 %:n vuosittainen nousu. Tehtaan eliniän päätteeksi investointikustannuksista oletettiin palautuvan 20 % investointikustannuksista sekä käyttöpääoma. Tarkoittaen, sitä että tehdasalueelta myydään kaikki, mikä on myytävissä (kuten varastot, varaosat, laitteet yms.).

Projektin nettonykyarvo lasketaan kumulatiivisesta kassavirrasta oletetulle tehtaan elinajalle yhtälöllä 32 ja takaisinmaksuaika (myöskin kumulatiivisesta kassavirrasta) yhtälöllä 33. (Towler & Sinnot, 2012)

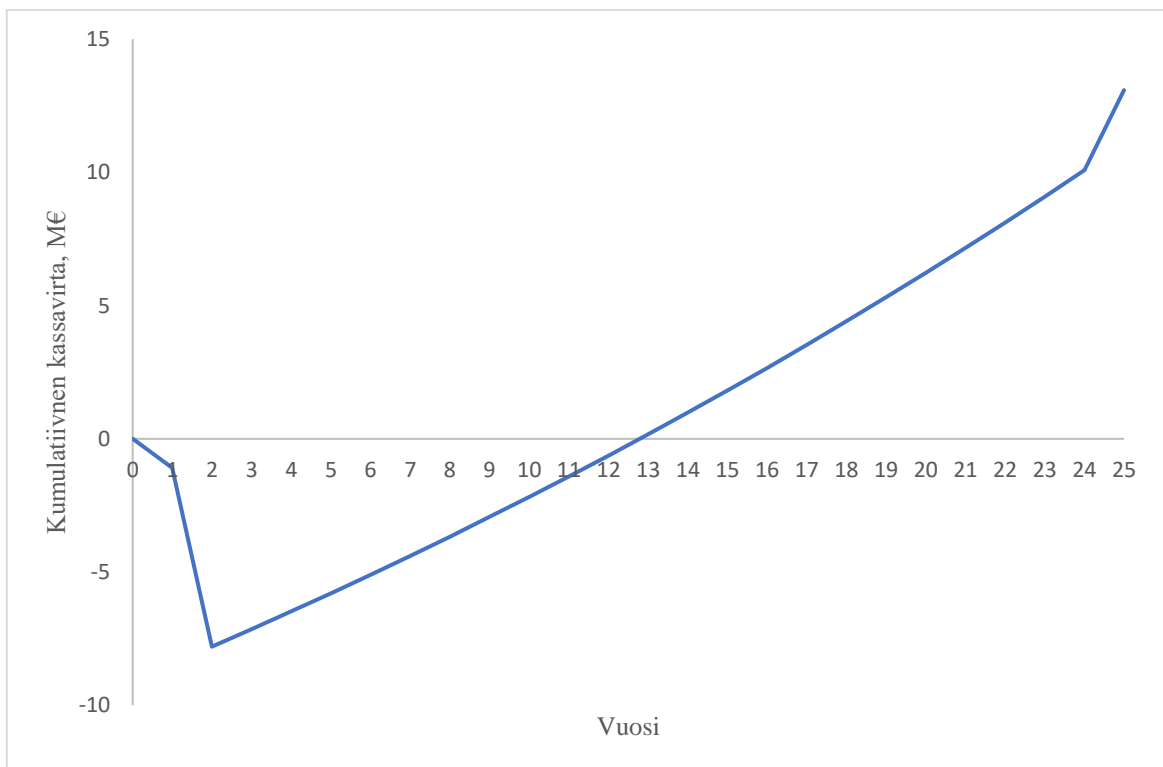
$$NPV = \sum \frac{CF}{(1+i)^n} \quad (32)$$

missä	NPV	Nettonykyarvo	€
	CF	Kassavirta	€

	i	Diskonttokorko	-
	n	Vuosien määrä	-
	$t_{pb} = \frac{\sum CF}{TCI}$		(33)

missä t_{pb} Takaisinmaksuaika a

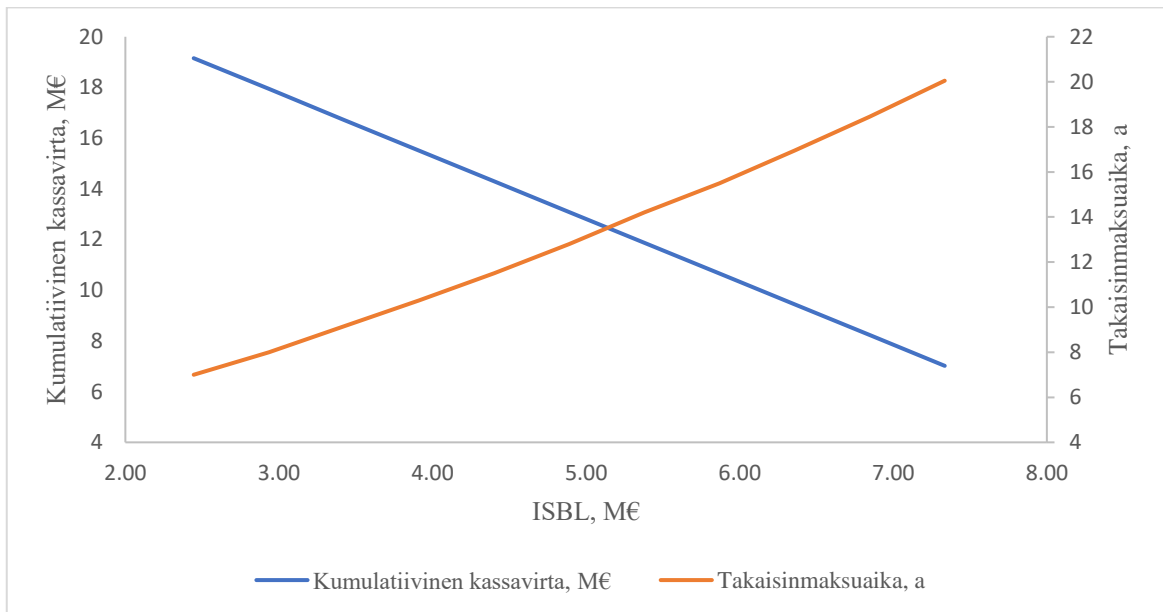
Projektin sisäinen korko, eli millä kumulatiivinen NPV on tietyllä ajan jaksolla, lasketaan iteratiivisesti yhtälön 32 avulla. Tässä tapauksessa projektin sisäinen korko oli noin 8.6 % kahdelle kymmenelle viidelle vuodelle. Projektin takaisinmaksuaika oli tässä noin 12.8 vuotta. Kumulatiivinen kassavirta projektin ekonomisen elinajan päätyttyä oli noin 13.1 M€. Investoinnin palautus (ROI, *return on investment*) projektille oli noin 180 %. Kuva 21 esittää projektin kumulatiivisen kassavirran.



Kuva 21. Projektin kumulatiivinen kassavirta kahden kymmenen viiden vuoden ekonomiselle elinajalle suunnitellun käyntiajoaikataulun mukaisesti.

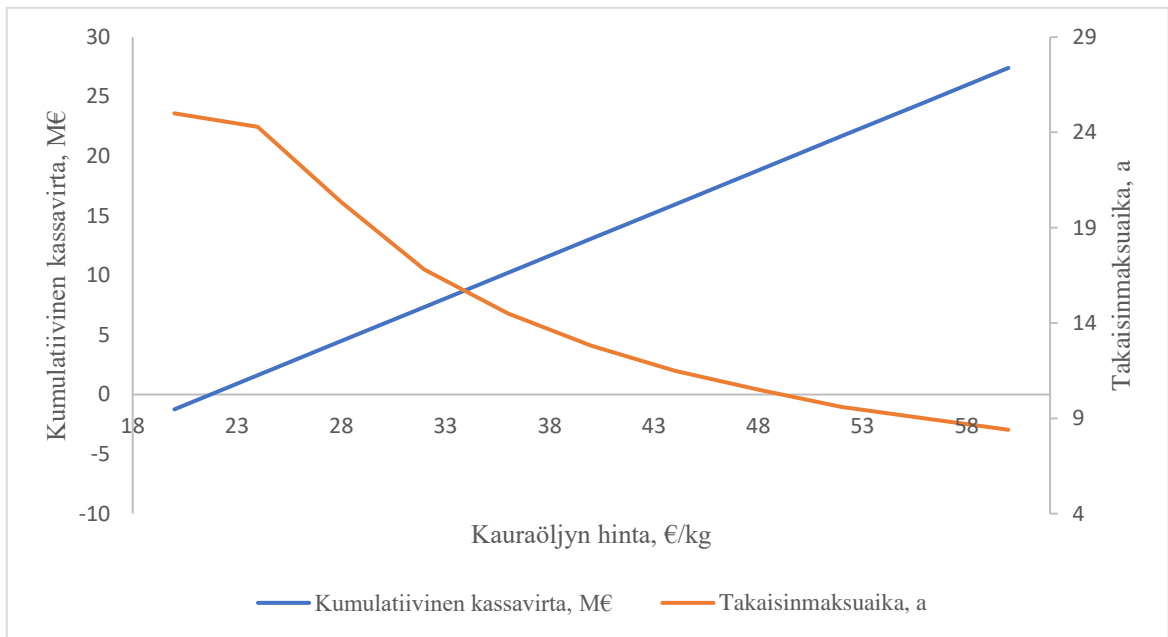
Annualisoitua kiinteistökustannusta ei otettu huomioon kannattavuuslaskelmien vuosittaisissa kustannuksissa vaan kustannukset jakautuivat käyntiajoaikataulun mukaisesti.

Herkkyysanalyysissä tarkasteltaviksi parametreiksi valittiin investointikustannukset, kauraöljyn hinta, VCOP ja FCOP. Parametrejä muuttamalla tutkittiin niiden vaikutusta projektin kumulatiiviseen kassavirtaan ja takaisinmaksu-aikaan. Koska investointikustannusten arvioissa on epävarmuutta noin ± 1 M€ on se myöskin järkevää ottaa käsittelyyn herkkyysanalyysissä. Kuva 22 esittää ISBL-kustannusten suuruuden vaikutuksen projektin kannattavuuteen.

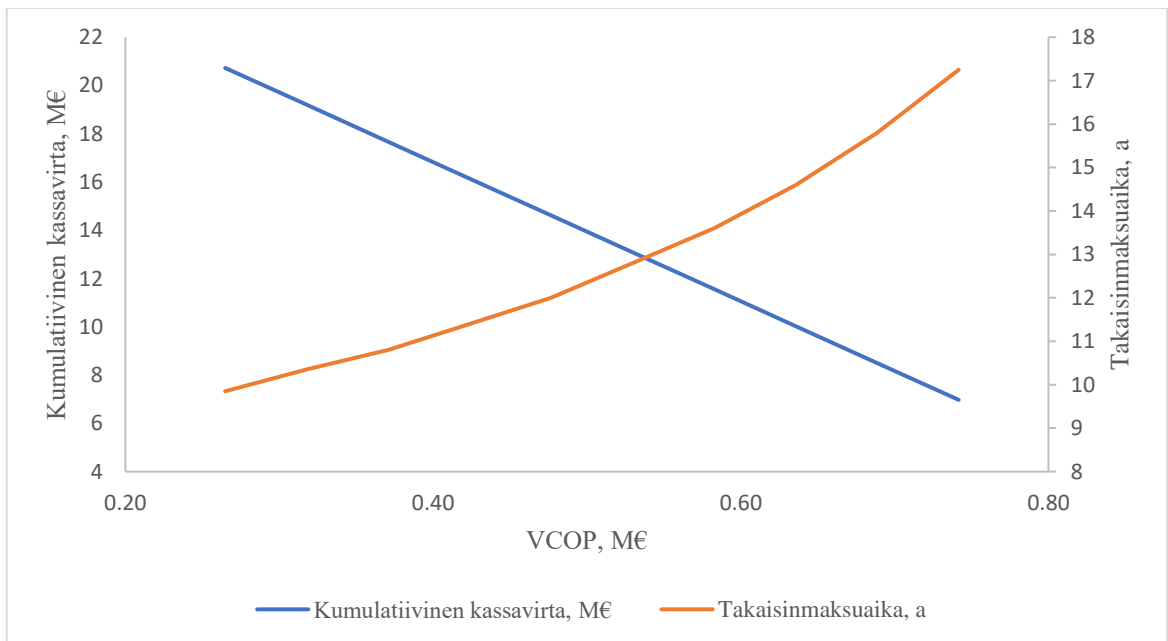


Kuva 22. Herkkyysanalyysi ISBL-kustannusten muutokselle. Lähtökohta: ISBL = 4.89 M€, kumulatiivinen kassavirta = 13.9 M€ ja takaisinmaksuaika = 12.8 vuotta. Vaihteluväli ± 50 % lähtökohdasta.

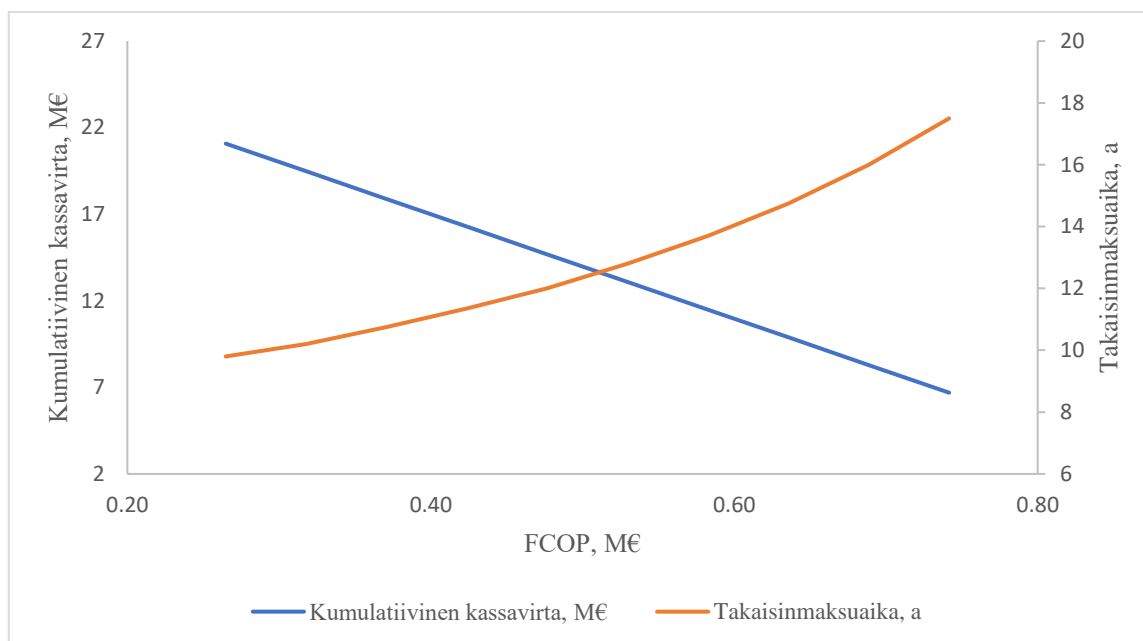
Kuva 23 esittää kauraöljyn hinnan muutoksen vaikutusta projektin kannattavuuteen. Kauraöljyn hinnan kannalta projekti lakkaa kannattamasta, kun hinta laskee alle 24 €/kg. Projektilla on nähtävissä kohtalaisen suurta herkkyyttä kauraöljyn hintaa kohtaan. Herkkyys kasvaa edelleen, mikäli prosessin saantoa kasvatetaan. Kuva 24 esittää muuttuvien tuotantokustannusten muutoksen vaikutusta projektin kannattavuuteen ja Kuva 25 esittää kiinteiden tuotantokustannusten muutoksen vaikutusta projektin kannattavuuteen. Projekti on hieman herkempi kiinteiden tuotantokustannusten muutoksille kuin muuttuvien tuotantokustannusten muutoksille.



Kuva 23. Herkkyysanalyysi kauraöljyn hinnan muutokselle. Lähtökohta: Kauraöljyn hinta = 40 €/kg, kumulatiivinen kassavirta = 13.9 M€ ja takaisinmaksuaika = 12.8 vuotta. Vaihteluväli $\pm 50\%$ lähtökohdasta.



Kuva 24. Herkkyysanalyysi muuttuvien tuotantokustannuksien muutokselle. Lähtökohta: VCOP = 0.53 M€, kumulatiivinen kassavirta = 13.9 M€ ja takaisinmaksuaika = 12.8 vuotta. Vaihteluväli $\pm 50\%$ lähtökohdasta.



Kuva 25. Herkkyysanalyysi kiinteiden tuotantokustannuksien muutokselle. Lähtökohta: FCOP = 0.55 M€, kumulatiivinen kassavirta = 13.9 M€ ja takaisinmaksuaika = 12.8 vuotta. Vaihteluväli $\pm 50\%$ lähtökohdasta.

13. SWOT-analyysi

Tässä osassa pohditaan projektin sisäisiä vahvuuksia ja heikkouksia sekä ulkoisia uhkia ja mahdollisuuksia. Projektin tuotteet ovat jo lähes kokonaan markkinoilla, joten enää ei tarvitse kuin tuottaa niitä. Lisäksi uutetuille kaurahiutaleille on jo olemassa jatkojalostuslaitos. Projekti vaatii kuitenkin paljon pääomaa ennen kuin tuotanto saadaan käyntiin ja tuotantokustannuksetkin ovat korkeita. Kuitenkin kysynnän merkittävä kasvu luonnollisille kosmetiikka- ja farmasiatuotteille on mahdollista. Ulkoisia uhkia on perinteisiin uuttoprosesseihin verrattu mahdollisesti vähemmän, sillä SC-CO₂-uuttoprosessien tapauksessa esimerkiksi liuottimien käyttöön ja liuotinjämiin liittyvät lait eivät käytännössä vaikuta millään tavalla. Kuitenkin muutokset raaka-aineiden ja tuotteiden hinnoissa ovat huolenaihe tulevaisuutta ajatellen. Lisäksi potentiaalisten lähimpien kilpailijoiden, esimerkiksi Aromtech tai SWEOAT, tuleminen markkinoille entistä tehokkaammin tietenkin heikentäisi markkinaosuutta. Kustannusintensiivisenä prosessina sijoittajien houkuttelu voi olla heikkoa. Taulukko XXXIII esittää koosteen kauraöljyn uuttoprojektin SWOT-analyysistä.

Taulukko XXXIII. Kauraöjyn SFE-laitoksen SWOT-analyysikooste.

VAHVUUDET	HEIKKOUEDET
<p>Kauraöljy on tuotteena jo markkinoilla</p> <p>Kauraöljy on tuotteena lähes ainutlaatuinen</p> <p>Kaurahiutaleille on jatkojalostuslaitos</p>	<p>Suuri herkkyys tuotteen hinnan muutoksille</p> <p>Kustannusintensiivinen projekti</p>
MAHDOLLISUUDET	UHAT
<p>Luonnollisten kosmetiikkatuotteiden kysynnän kasvu</p> <p>Luonnollisten lääkinnällisten ainesosien kysynnän kasvu</p>	<p>Kauraöljyn hinnan lasku</p> <p>Raaka-aineiden hinnan nousu</p> <p>Potentiaalisten lähimpien kilpailijoiden iskeminen kovemmin markkinoille</p> <p>Ei houkuttele todennäköisesti sijoittajia</p>

JOHTOPÄÄTÖKSET

Ylikriittinen uutto on lupaava uuttomenetelmä kasviöljyjen uuttoon ilman orgaanisia liuottimia. Vaikka triglyseridien liukoisuus SC-CO₂:iin on verrattain pientä, on vastaavat uuttoprosessit todettu monissa tapauksissa kannattaviksi (tutkimustasolla sekä teollisella tasolla). Muiden liuottimien, kuten etanoli tai metanoli, käyttö SC-CO₂:n yhteydessä lisää triglyseridien saantoa uuttoprosesseissa, mutta lisää tuotteen jatkokäsittelyn tarvetta.

SFE-laitoksien suhteelliset investointikustannukset pääasiassa pienenevät tehtaan kapasiteetin kasvaessa, mutta työntekijäkustannukset pysyvät oleellisesti samoina kapasiteetista riippumatta. Tällöin verrattain suuri panoskoko on todennäköisin vaihtoehto tuottavuuden parantamiseksi. Suurten panoskokojen käyttöä kohti ohjaa myös kauran verrattain pieni öljypitoisuus, tavanomaisen kauraöljyn alhainen hinta ja kaurahiutaleiden alhainen tiheys. Suunnitellun laitoksen tapauksessa kapasiteettia voisi kasvattaa lisäämällä systeemiin reaktoreja, jolloin panosaika lyhenee (Taulukko XXIII). Simuloidun vastavirtauuton tapauksessa uuttoreaktorien lisääminen ei usein ole kuitenkaan kannattavaa, ellei optimaalinen uuttoaika ole todella pitkä.

Mitoitetussa projektissa ($V_{\text{ext}} = 0.5 \text{ m}^3$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 55 \text{ MPa}$) kauraöljyn kannalta tuottavuus oli 23.9 t/a ja vähärasvaisten kaurahiutaleiden 573 t/a. Laitos kykeni käsittelemään raakakaurahiutaleita 597 t/a. Suunnitellun laitoksen kapasiteetti on suurin piirtein samaa luokkaa kuin mitä projektin alussa toivottiin. Tämän työn laskelmien perusteella kapasiteetin tulisi kuitenkin olla vielä jonkin verran suurempi, jotta laitos olisi oikeasti kannattava. Projektin investointikustannukset olivat korkeat, 7.26 M€ + 0.54 M€ (investointikustannukset + käyttöpääoma, vastaavasti), mutta todennäköisesti hyvin lähellä totuutta. Tuotantokustannukset olivat laitoksen kokoon nähden korkeat, FCOP: 0.55 M€/a ja VCOP: 0.53 M€/a. Kokonaisuudessaan vuosittaiset kustannukset olivat 1.74 M€/a. Kauraöljyn tuotantokustannuksiksi tuli näin ollen 72.90 €/kg. Mikäli laitoksen ainoa tuote olisi kauraöljy ja siitä saatavat tulot olisivat samaa luokkaa kuin tämän työn arvioissa ei toiminta tulisi koskaan kannattamaan.

Parempien kustannusarvioiden ja uuttotehokkuuden määrittämiseksi tulisi tehdä kattavia kineettisiä kokeita kauraöljyn SC-CO₂-uutosta sekä määrittää tasapainodataa kauraöljyhiilidioksidisysteemeille. Optimaalisen uuttoajan selvittäminen kyseisissä uuttoolosuhteissa vaikuttaa todennäköisesti positiivisesti laitoksen kannattavuuteen, sillä suunnitellun prosessin uuttoaika on todennäköisesti yläkanttiin.

LÄHDELUETTELO

Adami, R. ym., 2003. SAS micronization process for nalmefene hydrochloride on a pilot scale. *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, pp. 1753-1758.

AGA, 2019. *Hinnasto - Nesteytetyt kaasut*. s.l.:AGA.

AGA, 2019. *Nestemäisen hiilidioksidin hinta* [Haastattelu] (24 4 2019).

Arendt, E. K. & Zannini, E., 2013. *Cereal Grains for the Food and Beverage Industries*. 1st toim. Sawston: Woodhead Publishing.

Aro, H. ym., 2007. The characterisation of oat lipids produced by supercritical fluid technologies. *Journal of Cereal Science*, Issue 45, pp. 116-119.

Aro, H. ym., 2013. The utilization of oat polar lipids produced by supercritical fluid technologies in the encapsulation of probiotics. *LWT - Food Science and Technology*, Issue 53, pp. 540-546.

Aromatic Ltd., 2019. *Arctic Oat CO2 Extract*. [Online]

Available at: <https://www.aromatic.co.uk/home/products/botanical-co2-extracts/arctic-oat-co2-extract.aspx>

[Haettu 8 8 2019].

Aromatic Ltd., 2019. *Arctic Oat CO2 Extract (Organic)*. [Online]

Available at: [https://www.aromatic.co.uk/home/products/botanical-co2-extracts/arctic-oat-co2-extract-\(organic\).aspx](https://www.aromatic.co.uk/home/products/botanical-co2-extracts/arctic-oat-co2-extract-(organic).aspx)

[Haettu 8 8 2019].

Aromatic Ltd., 2019. *Oat Oil*. [Online]

Available at: <https://www.aromatic.co.uk/home/products/vegetable-oils/non-organic-vegetable-oils/oat-oil.aspx>

[Haettu 8 8 2019].

Aromtech Ltd, 2019. *Aromtech*. [Online]

Available at: <http://aromtech.com/fi/company/>

[Haettu 13 6 2019].

Aussie Soap Supplies, 2019. *Oat Oil, Pure (Lipid)*. [Online]

Available at: <https://www.aussiesoapsupplies.com.au/oat-lipid-oil.html>

[Haettu 10 8 2019].

Bramble Berry Inc., 2019. *Oat Oil*. [Online]

Available at: <https://www.brambleberry.com/shop-by-product/ingredients/oils/oat-oil/V000547.html>

[Haettu 8 8 2019].

Brooke, J. R. & Oughton, R. W., 1976. *Extraction of oil from oats*. USA, Patentinro US4053492A.

Brunner, G., 2005. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, Issue 67, pp. 21-33.

Casas, L., Mantell, C., Rodriguez, M. L. E. & de la Ossa, E. M., 2009. Industrial design of multifunctional supercritical extraction plant for agro-food raw materials. *Chemical Engineering Transactions*, Osa/vuosikerta 17, pp. 1585-1590.

ChartsBin, 2017. *Oats Production Quantity by Country*. [Online]

Available at: <http://chartsbin.com/view/43342>

[Haettu 14 7 2019].

Chemat, F. ym., 2015. Solvent-free extraction of food and natural products. *Trends in Analytical Chemistry*, Issue 71, pp. 157-168.

Chrastil, J., 1982. Solubilities of gases and solids in supercritical gases. *The Journal of Physical Chemistry*, Osa/vuosikerta 86, pp. 3016-3021.

ConnOils LLC, 2019. *ConnOils*. [Online]

Available at: <https://www.connoils.com/OilsPowders/Oat>

[Haettu 13 6 2019].

da Silva, R. P., Rocha-Santos, T. A. & Duarte, A. . C., 2016. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. *Trends in Analytical Chemistry*, Issue 76, pp. 40-51.

de Melo, M., Silvestre, A. & Silva, C., 2014. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 115-176.

del Valle, J. M., 2015. Extraction of natural compounds using supercritical CO₂: Going from the laboratory to the industrial application. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 180-199.

del Valle, J. M., de la Fuente, J. C. & Cardarelli, D. A., 2005. Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America. *Journal of Food Engineering*, pp. 35-57.

del Valle, J. M., de la Fuente, J. C. & Edgar, U., 2012. A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, Issue 67, pp. 60-70.

del Valle, J. M., Nunez, G. A. & Aravena, R. I., 2014. Supercritical CO₂ oilseed extraction in multi-vessel plants. 1. Minimization of operational costs. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 197-207.

Eden Labs, 2019. *CO₂ Extraction Equipment*. [Online]

Available at: <https://www.edenlabs.com/>

[Haettu 10 8 2019].

EFSA, 2011. Scientific Opinion on the substantiation of health claims related to beta-glucans from oats and barley and maintenance of normal blood LDL-cholesterol concentrations (ID 1236, 1299), increase in satiety leading to a reduction in energy intake (ID 851, 852). *EFSA Journal*, 9(6), pp. 1-21.

EIGA, 2016. *Carbon dioxide food and beverages grade, source qualification and quality standards and verification*, Brussels: European Industrial Gases Association AISBL.

Energiateollisuus, 2019. *Kaukolämmön hintatilasto*. [Online]

Available at:

https://energia.fi/ajankohtaista_ja_materiaalipankki/materiaalipankki/kaukolammon_hintatilasto.html

[Haettu 7 5 2019].

Etsy Inc., 2019. *Oat Carrier Oil - 1 Litre*. [Online]

Available at: [https://www.etsy.com/listing/465498126/oat-carrier-oil-1-](https://www.etsy.com/listing/465498126/oat-carrier-oil-1-litre?ga_order=most_relevant&ga_search_type=all&ga_view_type=gallery&ga_search_qu)

[litre?ga_order=most_relevant&ga_search_type=all&ga_view_type=gallery&ga_search_qu](https://www.etsy.com/listing/465498126/oat-carrier-oil-1-litre?ga_order=most_relevant&ga_search_type=all&ga_view_type=gallery&ga_search_qu)

ery=oat+oil&ref=sr_gallery-1-2

[Haettu 8 8 2019].

Etsy Inc., 2019. *Oat Oil, 3.4oz (100ml), Organic Oils*. [Online]

Available at: https://www.etsy.com/listing/387322428/oat-oil-34oz-100ml-organic-oils-organic?ga_order=most_relevant&ga_search_type=all&ga_view_type=gallery&ga_search_query=oat+oil&ref=sr_gallery-1-3&pro=1

[Haettu 8 8 2019].

Etsy Inc., 2019. *Top Quality, Avena Sativa Kernel, Oat Oil.* [Online]

Available at: https://www.etsy.com/listing/398170367/top-quality-avena-sativa-kernel-oat-oil?ga_order=most_relevant&ga_search_type=all&ga_view_type=gallery&ga_search_query=oat+oil&ref=sc_gallery-1-

[1&plkey=779741a2accd9f3ed2f315ee5dd1678188d126d1%3A398170367](https://www.etsy.com/listing/398170367/top-quality-avena-sativa-kernel-oat-oil?ga_order=most_relevant&ga_search_type=all&ga_view_type=gallery&ga_search_query=oat+oil&ref=sc_gallery-1-1&plkey=779741a2accd9f3ed2f315ee5dd1678188d126d1%3A398170367)

[Haettu 8 8 2019].

EU, 2006. *Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries*, Brussels: EU.

EU, 2010. *Directive 2009/32/EC of the european parliament and of the council of 23 April 2009*, Brussels: EU.

European central bank, 2019. *Euro foreign exchange reference rates*. [Online]

Available at:

https://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/euro_reference_exchange_rates/html/index.en.html

[Haettu 24 5 2019].

Extratex, 2017. *Extratex Supercritical Fluid Innovation*. [Online]

Available at: <http://www.extratex-sfi.com/>

[Haettu 13 6 2019].

Fazer Mylly Oy, 2019. *Keskustelua kauraöljyn uutosta* [Haastattelu] (4 4 2019).

FDA, 2019. *Food Additive Status List*. [Online]

Available at: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/food-additive-status-list>

[Haettu 8 8 2019].

Finlex, 2016. *Painelaitelaki*. [Online]

Available at: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2016/20161144#Pidp445795600>

[Haettu 28 3 2019].

Fiori, L., 2010. Supercritical extraction of grape seed oil at industrial scale: Plant and process design, modeling, economic feasibility. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Osa/vuosikerta 49, p. 866–872.

Friedrich, J. P., 1982. *Supercritical CO₂ extraction of lipids from lipid-containing materials*. USA, Patenttiro WO1983003425A1.

Hamm, W., 2013. *Edible Oil Processing*. 2 toim. Chichester: Wiley-Blackwell.

Haynes, W., 2018. *CRC Handbook of Chemistry and Physics Internet Version*. 99th toim. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC.

Jedwards International Inc., 2019. *OAT OIL*. [Online]

Available at: https://bulknaturaloils.com/oat-oil.html#product_tabs_additional_tabbed

[Haettu 10 8 2019].

Karame, I., Shaya, J. & Srour, H., 2018. *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*. 1st toim. s.l.:IntechOpen.

Kaukovirta-Norja, A. ym., 2007. *Method for fractionating oat, products thus obtained, and use thereof*. FI, Patenttiro WO2008096044A1.

Knez, Z. ym., 2014. Industrial applications of supercritical fluids: A review. *Energy*, Issue 77, pp. 235-243.

Limepop, 2019. *Kauraöljy*. [Online]

Available at:

https://www.limepop.fi/epages/Limepop.sf/fi_FI/?ObjectPath=/Shops/2014113007/Products/1026/SubProducts/1026-0043

[Haettu 12 6 2019].

MakingCosmetics Inc., 2019. *Oat Emollient, ECOCERT Approved*. [Online]

Available at: https://www.makingcosmetics.com/Oat-Emollient-ECOCERT-Approved_p_1425.html

[Haettu 10 8 2019].

Mälkki, Y., Myllymäki, O., Teinilä, K. & Koponen, S., 1999. *A METHOD FOR PREPARING AN OAT PRODUCT AND A FOODSTUFF ENRICHED IN THE CONTENT OF β -GLUCAN*. FI, Patenttinro WO2001026479A1.

McHugh, M. & Krukonis, V., 1994. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. 2nd toim. Waltham: Butterworth-Heinemann.

Mirofci, S., 2014. *A supercritical fluid extraction process to obtain valuable compounds from eruca sativa leaves*, Padova: Universita degli studi di Padova.

Mureau, R. & Kamal-Edin, A., 2009. *Gourmet and health-promoting specialty oils*. 1 toim. Urbana: AOCS Press.

NATECO2, 2018. *NATECO2*. [Online]

Available at: <https://www.nateco2.de/en/>

[Haettu 13 6 2019].

NATEX Prozesstechnologie Gesmbh, 2019. *Kustannusarvio SFE-tehtaasta* [Haastattelu] (23 4 2019).

NATEX Prozesstechnologie GesmbH, 2019. *NATEX Prozesstechnologie*. [Online]

Available at: <https://www.natex.at/>

[Haettu 6 13 2019].

NHR Organic Oils, 2019. *Organic Oat Oil (Avena sativa)*. [Online]

Available at: <https://www.nhrorganicoils.com/products.php?id=13080>

[Haettu 10 8 2019].

NIST, 2018. *Thermophysical properties of fluid systems*. [Online]

Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

[Haettu 4 6 2019].

Nunez, G. A. & del Valle, J. M., 2014. Supercritical CO₂ oilseed extraction in multi-vessel plants. 2. Effect of number and geometry of extractors on production cost. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 324-334.

Nunez, G. A., del Valle, J. M. & Navia, D., 2017. Supercritical CO₂ oilseed extraction in multi-vessel plants. 3. Effect of extraction pressure and plant size on production cost. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 109-118.

Nunez, G., Gelmi, C. & del Valle, J., 2011. Simulation of a supercritical carbon dioxide extraction plant with three extraction vessels. *Computers and Chemical Engineering*, Osa/vuosikerta 35, pp. 2687-2695.

Origins Xtractions Ltd, 2015. *Origins Xtractions*. [Online]
Available at: <http://www.originsxtractions.com/>
[Haettu 13 6 2019].

Perrut, M., 2000. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Issue 39, pp. 4531-4535.

Rosa, P. T. & Meireles, M. A. A., 2005. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Journal of Food Engineering*, Osa/vuosikerta 67, pp. 235-240.

Seibel, W., Kim, C. O., Weipert, D. & Park, S.-H., 2012. Cereals. Teoksessa: Wiley-VCH, toim. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1-40.

Sibakov, J. ym., 2011. Lipid removal enhances separation of oat grain cell wall material from starch and protein. *Journal of Cereal Science*, Issue 54, pp. 104-109.

Sibakov, J. ym., 2011. Lipid removal enhances separation of oat grain cell wall material from starch and protein. *Journal of Cereal Science*, Osa/vuosikerta 54, pp. 104-109.

StatFin, 2016. *Cost of an hour worked EUR 34.1 for an employer in 2016*. [Online]
Available at: https://www.stat.fi/til/tvtutk/2016/tvtutk_2016_2018-11-16_tie_001_en.html
[Haettu 28 3 2019].

Swedish Oat Fiber AB, 2017. *Swedish Oat Fiber*. [Online]
Available at: <http://www.sweoat.com/>
[Haettu 13 6 2019].

Tampereen Sähkölaitos, 2018. *Lähijäähdytyksen hinnastot ja sopimusehdot 1.1.2016 alkaen*. [Online]
Available at: <https://www.sahkolaitos.fi/globalassets/tiedostot/ohjeet-ja-opasteet/sahkolaitos/hinnastot-ja->

[sopimusehdot/lahijaahdytys_myyntihinnasto_1.1.2016_2018_2.pdf](#)

[Haettu 7 5 2019].

TharProcess, 2019. *TharProcess*. [Online]

Available at: <http://tharprocess.com/equipment-solutions/#Top>

[Haettu 13 6 2019].

Thomas, A., 2002. Fats and Fatty Oils. Teoksessa: Wiley-VCH, toim. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.

Thyssenkrupp, 2019. *Uhde High Pressure Technologies*. [Online]

Available at: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/uhde-high-pressure-technologies-germany/en>

[Haettu 13 8 2019].

Todd, R. & Baroutian, S., 2017. A techno-economic comparison of subcritical water, supercritical CO₂ and organic solvent extraction of bioactives from grape marc. *Journal of Cleaner Production*, Osa/vuosikerta 158, pp. 349-358.

Towler, G. & Sinnott, R., 2012. *Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design*. 2nd toim. Waltham: Elsevier.

USDA, 2018. *Basic Report: 04588, Oil, oat*. [Online]

Available at:

https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/04588?fgcd=&manu=&format=&count=&max=25&offset=&sort=ndb_s&order=asc&qlookup=oat&ds=&qt=&qp=&qa=&qn=&q=&ing=

[Haettu 12 4 2019].

USDA, 2018. *Basic Report: 20038, Oats (Includes foods for USDA's Food Distribution Program)*. [Online]

Available at:

https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/20038?fgcd=&manu=&format=&count=&max=25&offset=25&sort=ndb_s&order=asc&qlookup=oat&ds=&qt=&qp=&qa=&qn=&q=&ing=

≡

[Haettu 12 4 2019].

Voeste, T., 2012. Liquid-Solid Extraction. Teoksessa: Wiley-VCH, toim. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, pp. 309-338.

Washburn, E. L., 1950. *Fractionation of oat oil and use of same*. USA, Patent inro US2636888A.