

Tekniikan kandidaatintyö

Mäntyöljyn jatkojalostustuotteet

Lappeenranta 2021

Lauri Tuominen

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Lauri Tuominen

Mäntyöljyn jatkojalostustuotteet

Kandidaatintyö 2021

Työn ohjaajat: TkT Jari Heinonen, erityisasiantuntija Paula Vehmaanperä (KASELY) ja kehitysinsinööri Mika Toikka (KASELY)

Tiivistelmä

Mäntyöljyn jatkojalostustuotteet

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Lauri Tuominen

40 sivua, 16 kuvaa ja 8 taulukkoa.

Työn ohjaajat: TkT Jari Heinonen, erityisasiantuntija Paula Vehmaanperä (KASELY) ja kehitysinsinööri Mika Toikka (KASELY)

Hakusanat: biokemikaalit, rasvahapot, hartsihapot, uusiutuva diesel, metsäteollisuuden sivuvirrat, bioenergia, kestävä kehitys

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli tutkia mäntyöljyn eri käyttötarkoituksia. Mäntyöljyä voidaan erottaa sulfaattisellun valmistuksessa syntyvästä mustalipeästä. Raakamäntyöljy koostuu pääasiassa rasvahapoista sekä hartsihapoista riippuen muun muassa mäntyöljyn valmistukseen käytetystä puulajista ja puun kasvupaikasta. Yleisimmät mäntyöljyn sisältämät rasvahapot ovat öljy- sekä linolihappo, ja yleisin hartsihappo mäntyöljyssä on abietiinihappo. Raakamäntyöljyä voidaan hyödyntää teollisuudessa sellaisenaan, tai sitä voidaan tislata eri jakeiksi. Mäntyöljyn tislausprosessissa syntyy mäntyrasvahappoa, mäntyhartsia, tislattua mäntyöljyä, mäntyöljypikeä sekä esiöljyä.

Raakamäntyöljyä käytetään muun muassa uusiutuvan dieselin raaka-aineena sekä öljynporauskemikaalina. Mäntyöljyn tislausjakeista erityisesti mäntyrasvahapolle sekä mäntyhartsille merkittävimpiä käyttökohteita löytyy maali- sekä liimateollisuudesta. Muiden tislausjakeiden osalta käyttömahdollisuudet ovat rajallisempia. Mäntyöljypikeä käytetään esimerkiksi tienrakennuksessa lisäaineena bitumin seassa. Raakamäntyöljyä ja sen tislausjakeita voidaan myös hyödyntää suoraan energiantuotantoon polttamalla. Mäntyöljy tarjoaa kaikissa käyttötarkoituksissaan ekologisen vaihtoehdon fossiilille raaka-aineille. Suurimmaksi ongelmaksi mäntyöljyn hyödyntämisessä muodostuu sen rajoitettu saatavuus, sillä mäntyöljyn tuotanto on täysin riippuvaista sulfaattisellun tuotantomäärästä.

Lyhenneluettelo

KASELY	Kaakkois-Suomen ELY-keskus
kg	Kilogramma
t	Tonni
kPa	Kilopascal
m ³	Kuutiometri
mm ³	Kuutiomillimetri
s	Sekunti
m%	Massaprosentti
T	Lämpötila
H ₂ SO ₄	Rikkihappo
RCOONa	Mäntysuopa
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfaatti
RCOOH	Raakamäntyöljyn hapot
H ₂	Vetykaasu
MPa	Megapascal
MJ	Megajoule
a	Vuosi
CO ₂ -eq	Hiilidioksidiekvivalentti
TOR	Mäntyhartsi
TOFA	Mäntyrasvahappo
DTO	Tislattu mäntyöljy
TORE	Mäntyhartsin esterit
ASA	Alkenyyliimeripihkahappoanhydridi

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Lyhenneluettelo

Sisällysluettelo

1. Johdanto	5
2. Mäntyöljyn koostumus ja ominaisuudet.....	6
3. Mäntyöljyn tuotanto	11
4. Mäntyöljyn käyttökohteita.....	14
4.1 Raakamäntyöljyn käyttökohteet.....	16
4.2 Mäntyöljyn tislauustuotteiden käyttökohteet	18
4.2.1 Mäntyrasvahapon käyttökohteet.....	19
4.2.2 Mäntyhartsin käyttökohteet	23
4.2.3 Tislatun mäntyöljyn käyttökohteet	26
4.2.4 Mäntyöljyjen käyttökohteet.....	27
4.2.5 Esiöljyn käyttökohteet	28
4.3. Mäntyöljyn energiakäyttö	28
4.4 Käyttökohteiden vertailu	29
4.4.1 Mäntyöljyn kulutus eri käyttötarkoituksiin	29
4.4.2 Mäntyöljyn ympäristövaikutukset	31
4.4.3 Mäntyöljyn nykytilanne ja tulevaisuudennäkymät.....	35
5. Johtopäätökset	36
6. Yhteenveto	37
7. Lähteet	38

1. Johdanto

Metsäteollisuuden sivuvirtoina saadaan monenlaisia raaka-aineita. Puun kemiallisesta koostumuksesta noin puolet on muuta kuin sellun raaka-aineeksi tarvittavaa selluloosaa (Riistama, Laitinen & Vuori 2003, 133). Hemiselluloosaa puussa on 25–35 %, ligniiniä 20–35 % ja uuteaineita 3–5 % (Pandey, Höfer, Larroche, Taherzadeh & Nampoothiri 2015, 94). Kestävän kehityksen kannalta on tärkeää, että raaka-aineita pystytään hyödyntämään mahdollisimmat tehokkaasti. Esimerkiksi havupuusta valmistetun sulfaattisellun tuotantomäärä globaalisti vuonna 2020 on ollut noin 75 000 000 tonnia (Aryan & Kraft 2021, 6). Tällöin myös sivuvirtojen määrät ovat suuria. Mäntyöljy on yksi sellun valmistuksen sivutuotteista ja sitä voidaan hyödyntää teollisuudessa monin tavoin.

Sulfaattisellun valmistusprosessissa mustalipeästä voidaan erottaa mäntysuopaa, jota happamoittamalla saadaan raakamäntyöljyä. Raakamäntyöljy koostuu suurimmilta osin rasva- ja hartsihapoista. Sitä voidaan jatkokäsitellä tislausprosessissa, jolloin saadaan tislaustuotteina esimerkiksi mäntyhartsia sekä mäntyrasvahappoa teollisuudessa hyödynnettäväksi. (Aro & Fatehi 2017) Mäntyöljyä voidaan hyödyntää bioenergiana sellutehtaiden meesauuneissa, mutta sitä voidaan käyttää myös monenlaisten tuotteiden raaka-aineena. Raakamäntyöljyä voidaan käyttää uusiutuvien polttoaineiden tai biomuovin valmistukseen, ja mäntyöljyn tislaustuotteille on paljon käyttökohteita muun muassa maali- ja liimateollisuudessa. (Peter & Stojcheva 2017, 4) Raakamäntyöljyä voidaan tuottaa 30–50 kg sellutonna kohti ja maailmanlaajuisesti sitä on tuotettu vuonna 2020 hieman alle 2 000 000 tonnia (Aro & Fatehi 2017, 471; Aryan & Kraft 2021, 7).

Tässä työssä tutkitaan mäntyöljyn hyödyntämistä eri käyttötarkoituksissa. Tarkoituksena on selvittää, mihin kaikkeen mäntyöljyä voi hyödyntää, ja millaisia määriä erilaisia tuotteita on mahdollista tuottaa. Eri käyttökohteita verrataan toisiinsa, jolloin voidaan selvittää, millaisiin tarkoituksiin mäntyöljyä on kannattavinta käyttää. Työssä otetaan huomioon sekä raakamäntyöljyn että mäntyöljyn tislaustuotteiden käyttökohteet. Vertailua tehdään ottaen huomioon tuotantokapasiteetit, ympäristövaikutukset sekä muut tulevaisuudennäkymät ja käytännöt mäntyöljyn hyödyntämisessä.

Tämä kandidaatintyö on kirjallisuustyö ja tehty yhteistyössä Kaakkois-Suomen ELY-keskuksen kanssa. Lähteitä työhön on etsitty isoilta osin LUT Primon tietokannoista, jonka lisäksi työssä on hyödynnetty yritysten julkisia tietoja ja haastatteluja Forchem Oy:n ja Kraton Chemical Oy:n edustajien kanssa. Työssä tarkastellaan ensin mäntyöljyn koostumusta sekä valmistusprosessia. Mäntyöljyn käyttökohteita tarkastellaan raakamäntyöljyn, mäntyöljyn tislauustuotteiden sekä mäntyöljyn energiakäytön osalta. Työn tärkeimpänä teemana on mäntyöljyn mahdollisuudet eri käyttötarkoituksissa.

2. Mäntyöljyn koostumus ja ominaisuudet

Mäntyöljy koostuu suurimmilta osin rasva- sekä hartsihapoista, joiden lisäksi se sisältää neutraaleja komponentteja, jotka eivät saippuoidu (Aro & Fatehi 2017, 470). Mäntyöljyn koostumus vaihtelee kuitenkin puulajista ja kasvupaikasta riippuen (Riistama ym. 2003, 137). Mäntyöljyä tuotetaan pääasiassa havupuista, mutta sitä on mahdollista tuottaa myös lehtipuista (Aryan & Kraft 2021, 2). Rasva- ja hartsihappoja saadaan koivuun ja kuuseen verrattuna eniten männystä tuotetusta mäntyöljystä. Koivussa hartsihappoja ei ole yhtään, mutta neutraalien komponenttien osuus on suurempi havupuihin verrattuna. Taulukossa I on esitetty yhdisteiden määriä eri puulajeista tuotetussa mäntyöljyssä. (Norlin 2020, 585–586)

Taulukko I Yhdisteiden määriä eri puulajeista tuotetuissa mäntyöljyissä tonnia puuta kohti (Norlin 2020, 586).

	Mänty	Kuusi	Koivu
Rasvahappoja, kg/t	15–20	4–8	12–18
Hartsihappoja, kg/t	5–10	1–2	-
Neutraaleita komponentteja, kg/t	2–5	1–3	5–10

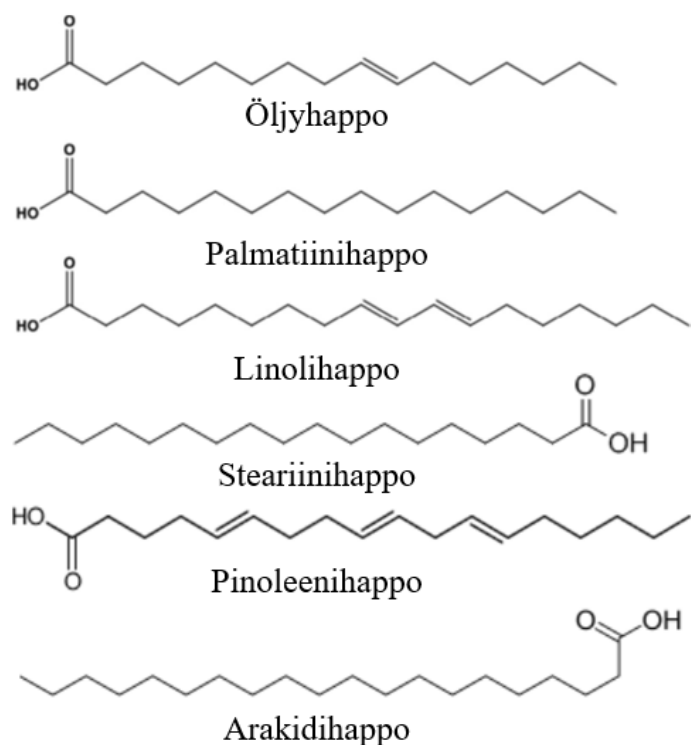
Mäntyöljyn sisältämistä rasvahapoista suurin osa on öljy- ja linolihappoa, joiden lisäksi se sisältää muun muassa pinoleeni- sekä palmatiinihappoa. Yleisin mäntyöljyn sisältämä hartsihappo on usein abietiinihappo, mutta mäntyöljy sisältää myös monia muita hartsihappoja puulajista riippuen. Neutraalit komponentit ovat pääasiassa steroleja sekä diterpeenialkoholeja ja -aldehydejä. Lisäksi raakamäntyöljy sisältää pieniä määriä vettä, suoloja sekä rikkiyhdisteitä.

Koivua käytettäessä mäntyöljyn raaka-aineena neutraalit komponentit voivat sisältää muitakin orgaanisia yhdisteitä. (Riistama ym. 2003, 138) Taulukossa II on esitetty mäntyöljyn koostumusta Skandinaviassa sekä Yhdysvalloissa.

Taulukko II Mäntyöljyn koostumus Skandinaviassa ja Yhdysvalloissa (Norlin 2020, 586).

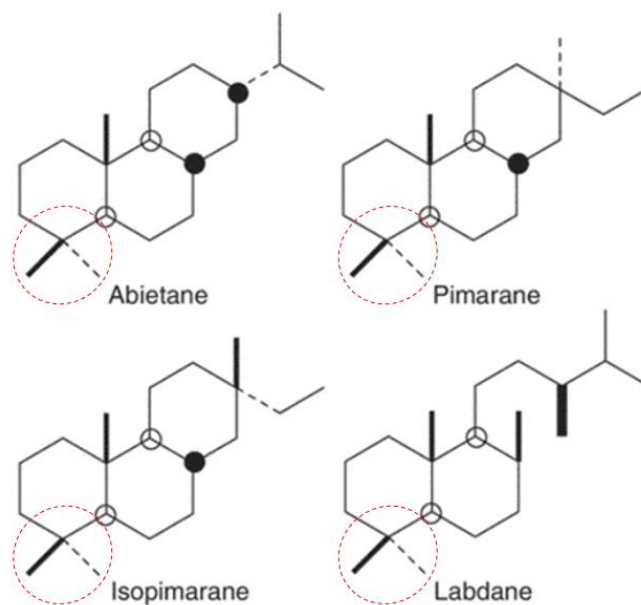
	Skandinavia, %. (Yleinen sekoite eri puulajeja)	Yhdysvallat, %. (Männystä tuotettu mäntyöljy)
Rasvahapot	45	45
Palmatiinihappo	1,5	3
Steariinihappo	0,5	1
Öljyhappo	10	20
Linolihappo	17	13
Pinoleenihappo	5	1
Arakidihappo	1	0,5
Muut	10	6,5
Hartsihapot	30	42
Pimaarihappo	2	3
Palustriinihappo	4	7
Isopimaarihappo	2	4
Abietiinihappo	12	15
Dehydroabietiinihappo	5	4
Neoabietiinihappo	4	6
Muut	1	3
Neutraalit komponentit	25	13

Luonnossa esiintyvien rasvahappojen rakenteet poikkeavat toisistaan paljon. Rasvahapot koostuvat hiilivetyketjusta, joka voi sisältää kaksoissidoksia, ja karboksyylihapporyhmästä. Yleisimmissä luonnossa esiintyvissä rasvahapoissa hiiliketjun pituus on 10–22 hiiliatomia. (Ahmad 2017, 24) Mikäli hiiliketjussa ei esiinny kaksoissidoksia, rasvahappo on tyydyttynyt. Tyydyttömät rasvahapot voivat sisältää yhden tai useampia kaksoissidoksia hiilten välillä. Rasvahappoja, joissa on vain yksi kaksoissidos hiiliketjussa, kutsutaan kertatyydyttymättömiksi rasvahapoiksi. Useamman kaksoissidoksen sisältämiä rasvahappoja kutsutaan taas monityydyttymättömiksi rasvahapoiksi. (Ahmad 2017, 38–41) Mäntyöljyssä esiintyvät yleisimmät rasvahapot on esitetty kuvassa 1.

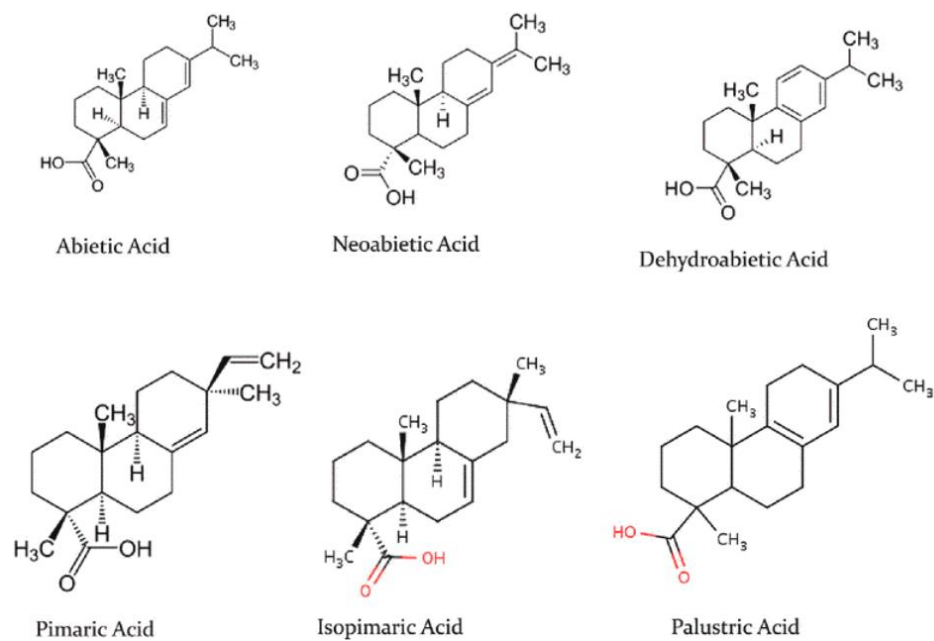


Kuva 1 Mäntyöljyssä esiintyviä rasvahappoja (Aro & Fatehi 2017, 470; ChemSrc 2018).

Hartsihapot ovat diterpeenihappoja, joissa on yksi karboksyyliiryhmä. Niiden yleinen kemiallinen kaava on $C_{19}H_{29}COOH$. Eri hartsihapot poikkeavat siis toisistaan vain niiden molekyyllirakenteen perusteella. Hartsihapot sisältävät rengasrakenteita ja ne voidaan jakaa perusrakenteensa mukaan eri ryhmiin, joista yleisimmät on esitetty kuvassa 2. Ryhmien sisällä eri hartsihapot poikkeavat toisistaan kaksoissidosten sijaintien perusteella. (Belgacem & Gandini 2008, 68–69) Yleisimmin mäntyöljyssä esiintyvien hartsihappojen rakenteet on esitetty kuvassa 3 (Pandey ym. 2015, 147)

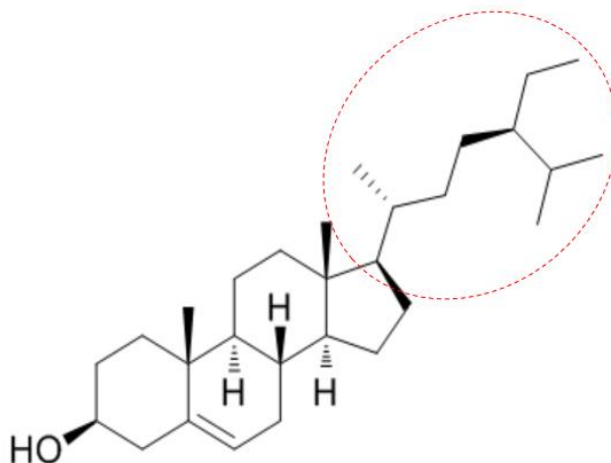


Kuva 2 Hartsihappojen yleisimmät perusrakenteet (Belgacem & Gandini 2008, 68). Happoryhmän sijainti on merkitty kuvaan punaisella katkoviivalla.



Kuva 3 Mäntyöljyssä esiintyviä hartsihappoja (Pandey ym. 2015, 147).

Mäntyöljyn sisältämistä neutraaleista komponenteista sterolit koostuvat rengasrakenteista, hydroksiryhmästä sekä aina samaan paikkaan liittyneestä hiiliketjusta, jonka pituus on 8–10 hiiliatomia (Folmer 2003, 100). Eniten mäntyöljyssä on β -sitosterolia, jonka rakenne on esitetty kuvassa 4 (Riistama ym. 2003, 138).



Kuva 4 β -sitosterolin rakenne (ChemSrc 2018). Hiiliketju on merkitty kuvaan punaisella katkoviivalla.

Raakamäntyöljy on tervamaista ja väriltään tummanruskeaa. Sen saippuoitumisluku on aina happolukua korkeampi, sillä raakamäntyöljy sisältää estereitä (Norlin 2020, 585). Happoluvulla tarkoitetaan sitä kaliumhydroksidimäärää milligrammoilla, joka tarvitaan neutraloimaan gramma toista ainetta. Saippuoitumisluku taas tarkoittaa sitä kaliumhydroksidimäärää milligrammoina, joka tarvitaan saippuoimaan gramma toista ainetta. (Spitz 2016, 277–279) Saippuoitus- ja happoluvut kuitenkin vaihtelevat. Norlinin (2020, 586) mukaan Pohjois-Euroopassa raakamäntyöljyn saippuoitumisluku on keskimäärin 160 ja happoluku 145. Mäntyöljyn fysikaaliset ominaisuudet voivat myös vaihdella hieman. Raakamäntyöljyn fysikaalisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa III.

Taulukko III Raakamäntyöljyn kokeellisesti määritettyjä fysikaalisia ominaisuuksia (Norlin 2020, 586).

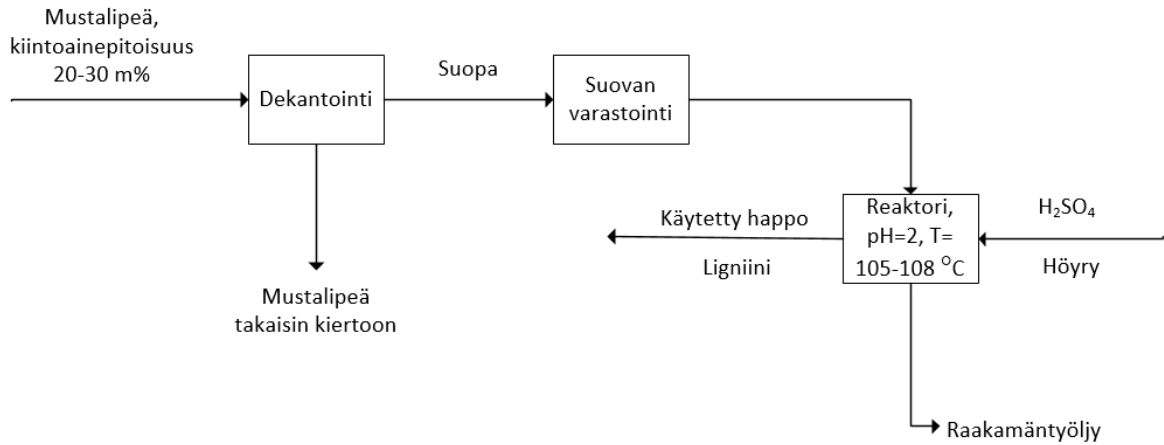
Kiehumislämpötila 1.33 kPa paineessa, °C	180–270
Tiheys 20 °C lämpötilassa, kg/m ³	950–1020
Viskositeetti 70 °C lämpötilassa, 25–40 mm ³ /s	25–40

3. Mäntyöljyn tuotanto

Sulfaattisellun valmistuksessa syntyy mustalipeää, jonka pinnalta saadaan erotettua mäntysuopaa. Raakamäntyöljyä valmistetaan mäntysuovasta happamoittamalla sitä esimerkiksi rikkihapolla, jolloin sen sisältämät happojen suolat saadaan happomuotoon. (Riistama ym. 2003, 135)

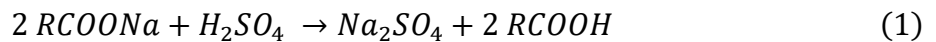
Sulfaattimenetelmä on yleisin menetelmä sellun valmistukseen. Siinä voidaan käyttää raaka-aineena mitä tahansa puulajeja. Keittokemikaaleina sulfaattisellun valmistuksessa käytetään natriumhydroksidia sekä natriumsulfidia, joiden liuosta kutsutaan valkolipeäksi. Mustalipeä koostuu sellun valmistuksen aikana valkolipeästä ja siihen liuenneista orgaanisista yhdisteistä. (Pandey ym. 2015, 95–97)

Mäntyöljyn perinteinen valmistus voidaan jakaa siis kolmeen osaan: mäntysuovan erotukseen mustalipeästä, mäntyöljyn erottamiseen mäntysuovasta sekä raakamäntyöljyn puhdistukseen. Sulfaattiselluloosan valmistusprosessissa mäntysuopa on liuenneena mustalipeään. Mäntysuovan tiheys on kuitenkin mustalipeää pienempi, jolloin mäntysuopa voidaan dekantoida mustalipeän pinnalta, kun mustalipeän kiintoainekonsentraatiota nostetaan riittävän suureksi. Normaalitilanteessa mustalipeän kiintoainepitoisuus on noin 15 massaprosenttia, mutta mäntysuovan erottumiseksi pitoisuuden on oltava 20–30 massaprosenttia. (Aro & Fatehi 2017, 471) Raakamäntyöljyn valmistusprosessi on esitetty kuvassa 5.

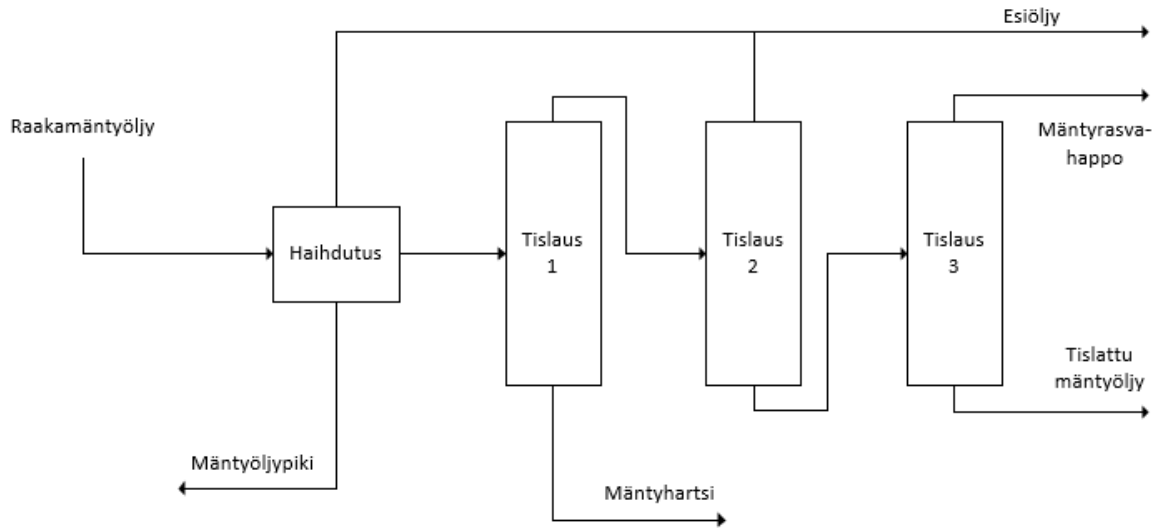


Kuva 5 Raakamäntyöljyn valmistusprosessi (Aro & Fatehi 2017, 471).

Toisessa valmistuksen vaiheessa mäntyöljy erotetaan mäntysuovasta tekemällä mäntysuopaliuos happamaksi. Happona käytetään useimmissa tapauksissa rikkihappoa. Tällöin rikkihappo reagoi mäntyöljyn sisältämien natriumsuolojen kanssa, jolloin tuotteena saadaan rasva- ja hartsihappoja sekä natriumsulfaattia. Prosessissa mäntysuopa kuumennetaan kiehuvaan ja rikkihappoa käytetään 200–300 kg tonnia mäntysuopaa kohti. Reaktio toteutuu nopeimmillaan, kun pH-arvo on 2 ja lämpötila reaktorissa on 105–108 °C. Aikaa reaktioon kuluu tällöin noin kaksi tuntia. Mäntysuopaa kevyempi mäntyöljy nousee pintaan, jolloin se saadaan erotettua mäntysuovasta. (Aro & Fatehi 2017, 471–472) Mäntysuovan ja rikkihapon välinen reaktio on esitetty yhtälössä (1) (Norlin 2020, 587).

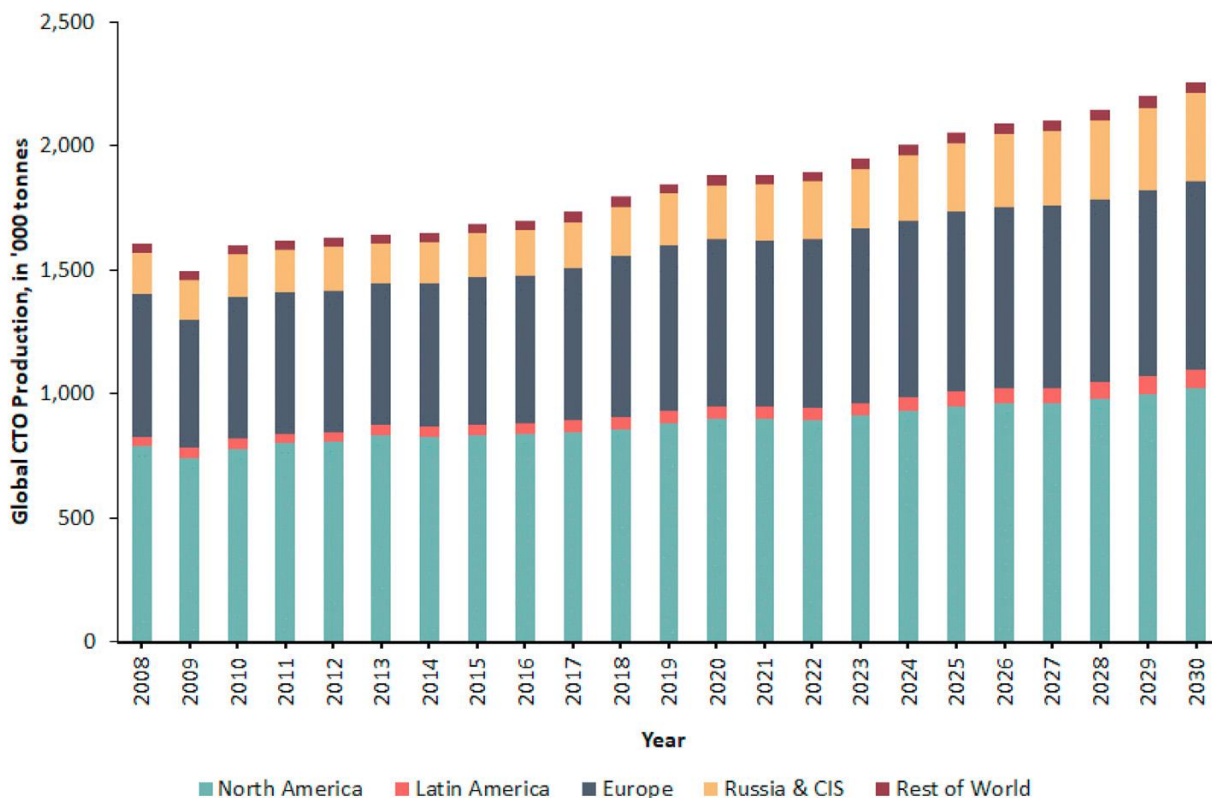


Raakamäntyöljy voidaan joko hyödyntää sellaisenaan tai sitä voidaan vielä käsitellä tislamalla, jolloin siitä saadaan erotettua sen eri komponentteja. Ennen tislauksia mäntyöljystä poistetaan haihduttamalla vesi sekä muita haihtuvia komponentteja ja samalla saadaan poistettua myös piki. Ensimmäisessä tislauksessa saadaan erotettua mäntyöljystä hartsihappoja ja kolmannessa tislauksessa tuotteina saadaan mäntyrasvahappoa sekä tislattua mäntyöljyä. Lisäksi saadaan esiöljyä ensimmäisen ja toisen tislauksen ylitteinä. (Aro & Fatehi 2017, 472; Riistama ym. 139–140) Mäntyöljyn tislusprosessi on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6 Mäntyöljyn tislausprosessi (Aro & Fatehi 2017, 471).

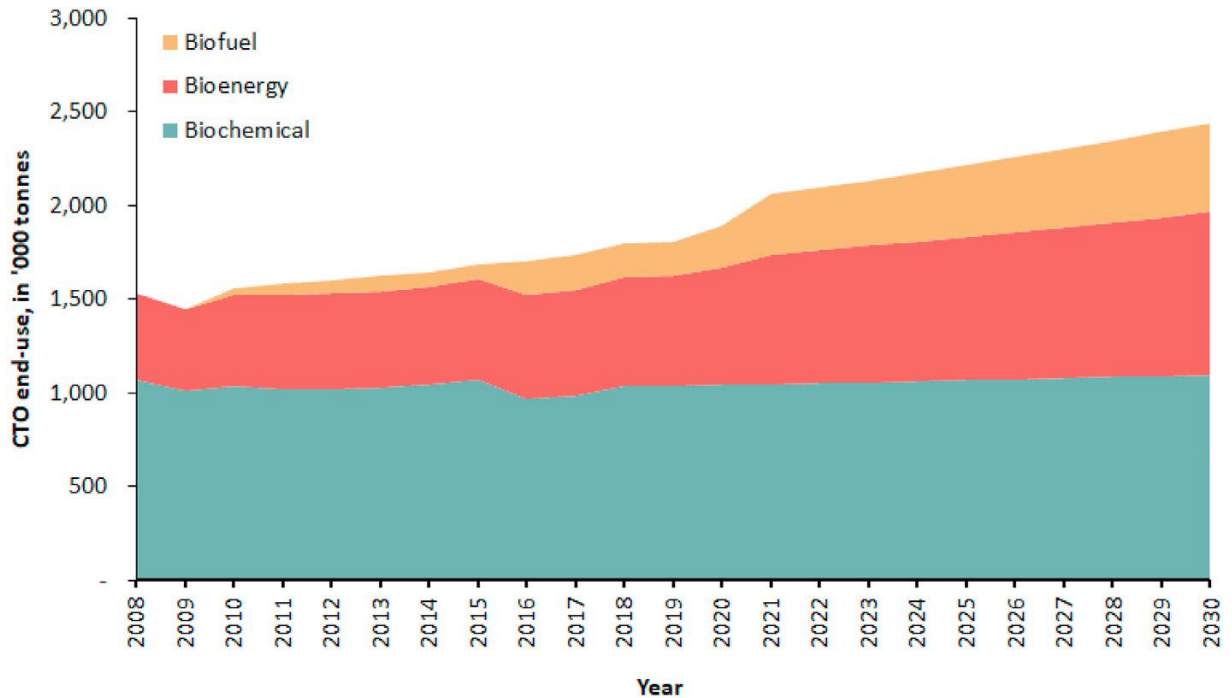
Mäntyöljyn saanto puusta vaihtelee. Raakamäntyöljyä saadaan 30–50 kilogrammaa sellutonna kohti eli vähintään puolet sen kokonaismäärästä puussa. (Aro & Fatehi 2017, 471) Suomessa raakamäntyöljyä saadaan tuotettua keskimäärin 35 kg sellutonna kohti, kun käytetään havupuuta (Riistama ym. 2003, 137). Maailmanlaajuisesti havupuusta valmistetun sulfaattisellun tuotantomäärä vuonna 2020 on ollut noin 75 000 000 tonnia mahdollisen tuotantokapasiteetin ollessa 80 000 000 tonnia. Tuotantokapasiteetin ennustetaan kasvavan kymmenessä vuodessa, niin että se olisi vuonna 2030 jo yli 95 000 000 tonnia. Raakamäntyöljyn globaalien tuotantomäärien on arvioitu olleen vuonna 2020 hieman alle 2 000 000 tonnia ja sen on arvioitu kasvavan lähemmäs 2 500 000 tonnia vuoteen 2030 mennessä. Kaikkea tuotantokapasiteettiä ei ole kuitenkaan vielä käytetty. Todellisuudessa raakamäntyöljyä voisi tuottaa vuonna 2030 jo yli 3 000 000 tonnia. Raakamäntyöljyn tuotantomääriä on esitetty kuvassa 7. (Aryan & Kraft 2021, 7)



Kuva 7 Raakamäntyöljyn tuotantomäärät maailmanlaajuisesti vuosina 2008–2030 (Aryan & Kraft 2021, 7).

4. Mäntyöljyn käyttökohteita

Aryan ja Kraft (2021) jakavat raakamäntyöljyn loppukäytön kolmeen osaan: biokemikaaleihin, bioenergiaan sekä biopolttoaineisiin. Globaalisti biokemikaaleihin käytetyn mäntyöljyn määrä on pysynyt vuodesta 2008 asti melko samalla tasolla, hieman yli miljoonassa tonnissa vuodessa, ja sen myös ennustetaan pysyvän samalla tasolla vuoteen 2030 asti. Bioenergiakäytössä mäntyöljyn kulutuksen ennustetaan kasvavan vuoden 2019 0,58 miljoonasta tonnista 0,87 miljoonaa tonniin vuonna 2030. Biopolttoainekäyttö on kaikista suurimmassa kasvussa. Vuonna 2019 biopolttoaineeksi on käytetty 0,32 miljoonaa tonnia mäntyöljyä, kun vuonna 2030 määrän ennustetaan olevan jo 0,88 miljoonaa tonnia. Kuvassa 8 on esitetty raakamäntyöljyn käyttötarkoitusten jakautumista vuosittain. (Aryan & Kraft 2021, 7)



Kuva 8 Raakamäntyöljyn loppukäytön jakautuminen eri käyttötarkoituksiin vuosittain (Aryan & Kraft 2021, 7).

Raakamäntyöljy voidaan hyödyntää polttoaineena meesauunissa sellutehtaissa, käyttää sellaiseenaan uusiutuvan dieselin valmistukseen tai jalostaa muuhun käyttöön ja sen tislauksjakeita voidaan hyödyntää raaka-aineina teollisuudessa. Mäntyöljyn laatua määritellään yleensä happoluvun sekä hartsihappopitoisuuden mukaan. Mäntyöljyn laatu vaikuttaa sen käyttökohteisiin eikä heikkolaatuista mäntyöljyä ole usein kannattavaa käsitellä tislaamalla. (Peter & Stojcheva 2017, 4–5)

Tislauksen näkökulmasta korkealaatuisen mäntyöljyn happoluku on yli 135 ja heikkolaatuisessa vähemmän. Korkealaatuinen mäntyöljy sisältää yli 30 % hartsihappoja ja alle 12 % neutraaleja komponentteja. Heikkolaatuisessa mäntyöljyssä hartsihappoja on taas vähemmän kuin 23 % ja neutraalien komponenttien määrä voi ylittää 20 %. Rasvahappojen määrä korkealaatuisemmassa mäntyöljyssä on 35–40 % ja heikkolaatuisessa 40–65 %. Runsaasti neutraaleja komponentteja sisältävää mäntyöljyä käytetäänkin usein suoraan meesauunin polttoaineena, mutta se on myös hyvä raaka-aine uusiutuvan dieselin valmistukseen sen korkean rasvahappopitoisuuden takia.

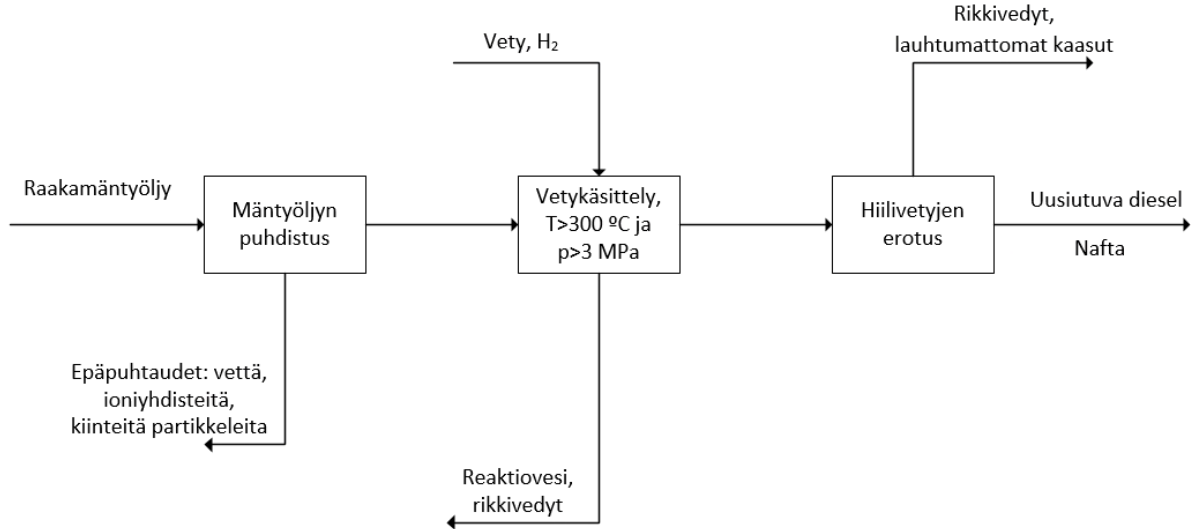
(Peter & Stojcheva 2017, 5–7) Eri puulajien käyttö mäntyöljyn raaka-aineena vaikuttaa sen laatuun. Koivua käytettäessä mäntyöljy sisältää havupuita enemmän neutraaleja komponentteja, jolloin se on myös laadultaan heikompaa (Riistama ym. 2003, 136). Männystä valmistettu mäntyöljy sisältää koivua tai kuusta enemmän hartsihappoja, ja sen happoluku on myös korkein (Norlin 2020, 586). Mäntyöljyn laatuun vaikuttavat myös muut puun koostumukseen vaikuttavat tekijät, kuten puun ikä tai sen varastointiaika (Peter & Stojcheva 2017, 6).

4.1 Raakamäntyöljyn käyttökohteet

Tislaamatonta raakamäntyöljyä voidaan hyödyntää muiden kasviöljyjen ohella biopolttoaineiden raaka-aineena. Biopolttoaineiden valmistus kasviöljyistä voidaan jakaa kolmeen eri menetelmään: esteröintiin, pyrolyysiin sekä vetykäsittelyyn. Esteröinnin tuotteena saadaan biodieseliä, pyrolyysin tuotteena bioöljyä ja vetykäsittelyn tuotteena uusiutuvaa dieseliä. (Brännström, Kumar & Alén 2018, 593–594)

Biodieselin valmistuksessa kasviöljyt reagoivat alkoholin, usein metanolin, kanssa. Tällöin tuotteena saadaan estereistä koostuvan biodieselin lisäksi glyserolia. Uusiutuvan dieselin valmistus taas perustuu vetykäsittelyyn, jossa hiiliketjujen sisältämiä kaksoissidoksia katkaistaan. Biodieseliä käytetään yleensä sekoitteena tavalliseen dieseliin, kun taas uusiutuvaa dieseliä voidaan käyttää polttoaineena sellaisenaan. (Brännström 2018)

Raakamäntyöljystä uusiutuvaa dieseliä voidaan valmistaa vetykäsittelyllä, jossa sen sisältämien hiiliketjujen kaksoissidokset katkaistaan reaktorissa, johon syötetään mäntyöljyä ja vetyä. Ennen vetykäsittelyä raakamäntyöljy puhdistetaan, jonka jälkeen siitä vielä poistetaan viimeiset epäpuhtaudet ja neste tislataan uusiutuvaksi dieseliksi. Uusiutuvan dieselin valmistusprosessi on esitetty kuvassa 9. (Brännström ym. 2018, 603; UPM-Kymmene 2021a)



Kuva 9 Mäntyöljypohjaisen uusiutuvan dieselin valmistusprosessi (Brännström ym. 2018, 603; UPM-Kymmene 2021a).

Uusiutuva diesel on kemiallisesti samanlaista polttoainetta kuin fossiilinen diesel, ja mäntyöljystä valmistetun uusiutuvan dieselin ominaisuudet ovat hyvin samankaltaisia fossiiliseen dieseliin verrattuna. Mäntyöljystä valmistetun uusiutuvan dieselin ja EN 590-standardin mukaisen dieselin ominaisuuksia on esitetty taulukossa IV. (Brännström ym. 2018, 603–604)

Taulukko IV Mäntyöljystä valmistetun uusiutuvan dieselin ja EN 590-standardin mukaisen dieselin ominaisuuksia (Brännström ym. 2018, 604; St1 2021).

	Mäntyöljystä valmistettu uusiutuva diesel	EN 590-standardin mukainen diesel
Tiheys 15 °C lämpötilassa, kg/m ³	814	820–845
Viskositeetti 40 °C lämpötilassa, mm ² /s	3,5	2,0–4,5
Setaaniluku (kuvaava polttoaineen syttymisherkkyyttä)	65	>51
Leimahduspiste	78	>55
Vesipitoisuus, ppm	<30	<200

Uusiutuvan dieselin valmistukseen on kuitenkin saatavilla paljon enemmän muita rasvoja kuin mäntyöljyä. Kapasiteetti valmistaa vetykäsiteltyä kasviöljyä Euroopan Unionin alueella vuonna 2020 on hieman yli 2,5 miljoonaa tonnia. Raakamäntyöljystä valmistetun uusiutuvan dieselin tuotantomäärä on taas hieman yli 300 000 tonnia EU:n alueella. (Aryan & Kraft 2021,

8) UPM-Kymmene tuottaa mäntyöljystä uusiutuvaa dieseliä Lappeenrannassa, jossa tuotantokapasiteetti vuodessa on 100 000 tonnia dieseliä (Peter & Stojcheva 2017, 1). Ruotsissa uusiutuvaa dieseliä mäntyöljyssä tuottaa SunPine (SunPine 2017).

Uusiutuvan dieselin lisäksi raakamäntyöljyn vetykäsittelyprosessin lopputuotteena saadaan naffaa, jota voidaan hyödyntää biomuovin raaka-aineena tai biokomponenttina bensiinin valmistuksessa (Heuser, Kolbeck, Mannonen & Vauhkonen 2013, 819; UPM-Kymmene 2021a). Naffasta valmistettua biomuovia voidaan käyttää muun muassa kartonkipakkausten päällystämiseen, jolloin pakkauksista voidaan tehdä täysin uusiutuvia. Lisäksi mäntyöljypohjaista muovia voidaan hyödyntää tarramateriaalina. (UPM-Kymmene 2021b)

Raakamäntyöljyä voidaan käyttää öljynporausnesteissä pinta-aktiivisena aineena. Se muodostaa vesi-öljy-emulsion öljynporausprosessissa. Öljynporausnesteisiin raakamäntyöljyä voidaan hyödyntää sellaisenaan tai hapetettuna. Muita komponentteja öljynporausnesteissä pinta-aktiivisen aineen lisäksi ovat vesi, öljyfaasi ja muut lisäaineet, jotka voivat esimerkiksi toimia sakeutusaineena tai tuoda lisää massaa nesteeseen. Öljyfaasi voi koostua esimerkiksi dieselistä, mineraaliöljystä tai kasviöljystä. (Pandey ym. 2015, 136)

4.2 Mäntyöljyn tislaustuotteiden käyttökohteet

Raakamäntyöljyn tislausprosessista saadaan tuotteina mäntyrasvahappoa, mäntyhartsia, tislattua mäntyöljyä, mäntyöljypikeä sekä esiöljyä (Aro & Fatehi 2017, 472; Peter & Stojcheva 2017, 4; Riistama ym. 2003, 139). Mäntyöljyn tislausjakeiden käyttökohteita on esitetty taulukossa V.

Taulukko V Mäntyöljyn tislaustuotteiden tärkeimpiä käyttökohteita (Forchem 2021a; Holma, Leikoski & Lähdekorpi 2021; Peter & Stojcheva 2017, 4; Riistama ym. 139). Mäntyöljyn tislausprosessi on esitetty tarkemmin kuvassa 6.

Tislaustuote	Käyttökohteet
Mäntyrasvahappo	Alkydihartsit Polttoaineen lisäaineet Dimeerihapot
Mäntyhartsi	Hartsiliimat Painovärit Kumin tuotanto
Tislattu mäntyöljy	Saippuat Metallintyöstö Maalit Liimat Polttoaineen lisäaineet
Mäntyöljypiki	Painovärit Maalit Liimat Tienrakennus Elintarviketeollisuus
Esiöljy	Polttoöljy Lisäaine muihin tislausjakeisiin

Eri tislausjakeiden saanto voi vaihdella. Taulukossa VI on esitetty keskimääräinen tislausjakeiden saanto Euroopassa sekä Pohjois-Amerikassa.

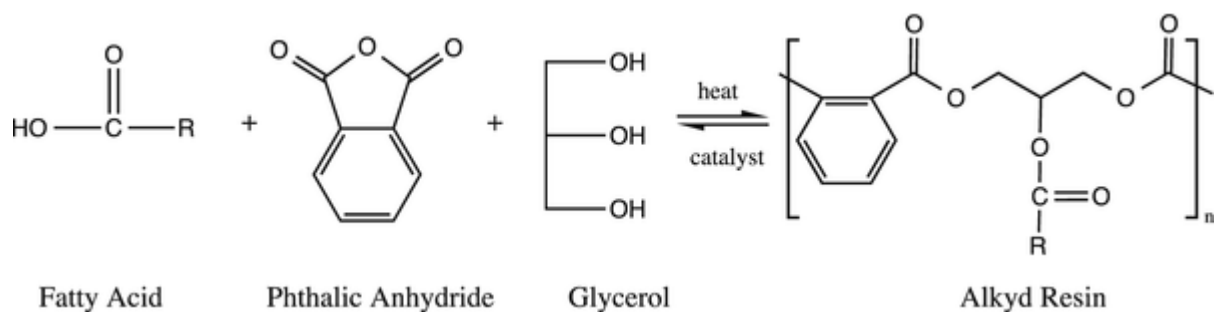
Taulukko VI Mäntyöljyn eri tislaustuotteiden saannot massaosuuksina koko tuotevirrasta (Peter & Stojcheva 2017, 4).

Tislaustuote	Saanto Euroopassa, %	Saanto Yhdysvalloissa, %
Mäntyrasvahappo	34,4	37,7
Mäntyhartsi	26,7	33,8
Tislattu mäntyöljy	7,2	5,7
Mäntyöljypiki	26,8	16,1
Esiöljy	4,8	6,6

4.2.1 Mäntyrasvahapon käyttökohteet

Mäntyrasvahappo koostuu lähes pelkästään rasvahapoista, joita se sisältää 95–98 %. Mäntyrasvahapon happoluku on 192–197. (Norlin 2020, 592) Mäntyrasvahappoa saadaan tislausprosessissa viimeisen tislausvaiheen ylitteenä (Aro & Fatehi 2017, 471).

Mäntyrasvahappoa voidaan hyödyntää maaliteollisuudessa alkydihartsien valmistukseen (Peter & Stojcheva 2017, 4; Riistama ym. 2003, 139). Alkydihartsit ovat synteettisiä polymeerejä, jotka on valmistettu usein luonnon öljyistä. Niitä valmistetaan esteröitymisreaktiolla moniarvoisista alkoholeista sekä -hapoista ja rasvahapoista. Rasvahappoja alkydihartsien valmistukseen voidaan saada öljyistä ja mäntyöljy on yksi mahdollinen raaka-aine niiden valmistukseen. (Rämänen & Maunu 2014, 361; Riistama ym. 2003, 170) Kuvassa 10 on esitetty alkydihartsin esteröitymisreaktio.

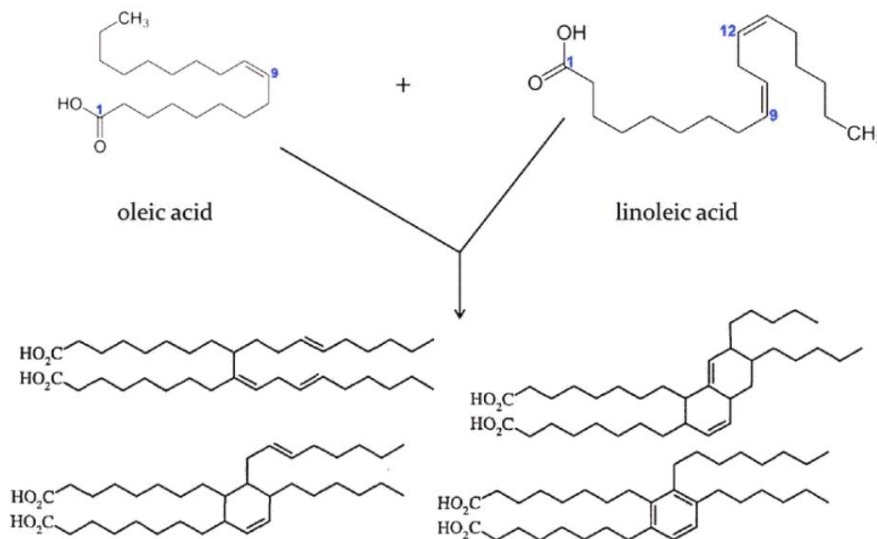


Kuva 10 Alkydihartsin esteröitymisreaktio rasvahaposta, ftaalihappoanhydridistä sekä glyserolista (Soucek & Salata 2014).

Alkydihartseja käytetään maaleissa sideaineena, joka on maalin pääkomponentti pigmentin ohella. Sideaineet sitovat maalin pigmentit yhteen ja muodostavat maaliin tarttuvan ja kiinteän kalvon maalin liuottimen haihtuessa. (Riistama ym. 169–170) Koska mäntyrasvahappo sisältää paljon tyydyttymättömiä rasvahappoja, siitä valmistetut alkydihartsit parantavat värien säilyvyyttä maaleissa sekä parantavat maalin kuivumista niiden kaksoissidostensa sitoessa happea. Maalien lisäksi alkydihartseja voidaan hyödyntää vesipohjaisissa pinnoitteissa. (Pandey ym. 2015, 139–140)

Mäntyrasvahappo sisältää paljon tyydyttymättömiä rasvahappoja, joten sitä voidaan käyttää dimeerihappojen valmistukseen. Dimeerihapoissa kaksi karboksyylihappoa on liittyneinä toisiinsa. Rasvahappojen dimeerisoinnissa tyydyttymättömiä rasvahappoja käsitellään korkeassa, 230–260 °C, lämpötilassa. Reaktiotuotteina voidaan saada rakenteeltaan vaihtelevia dimeerihappoja riippuen reaktio-olosuhteista. Eniten saadaan kuitenkin dimeerihappoja, joissa on vain yksi

tai ei yhtään rengsrakennetta, mutta on myös mahdollista tuottaa aromaattisia tai useamman rengsrakenteen sisältämiä dimeerihappoja. Myös kaksoissidosten määrä saaduissa dimeerihappoissa voi vaihdella, eikä dimeerihappo sisällä kaksoissidoksia välttämättä ollenkaan (Pandey ym. 2015, 143) Öljy- ja linolihapon dimerisaatio on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11 Öljy- ja linolihapon dimerisointireaktio (Pandey ym. 2015, 143).

Merkittävin käyttökohte dimeerihappoille on polyamidihartsien valmistus. Reaktiivinen polyamidihartsi koostuu dimeerihapon lisäksi monenarvoisesta eteeniamidista. Polyamidihartseja käytetään epoksinnoitteissa, joissa dimeerihappo esimerkiksi parantaa vesitiivyyttä, korroosion estoa sekä joustavuutta. Epoksinnoitteita käytetään muun muassa lattian päällysteissä tai merenkulussa käytettävissä pinnoitteissa estämään korroosiota. (Pandey ym. 2015, 145)

Dimeerihappojen ja diamiinin välisellä lohkeamisreaktiolla voidaan valmistaa ei-reaktiivisia polyamidihartseja. Niitä voidaan hyödyntää sideaineina muun muassa laminoitainneissa ja käyttää pakkausmateriaalien painatuksissa. Polyamidihartsien lisäksi dimeerihapoista voidaan valmistaa polyesteripolyoleja, joita käytetään alkydihartsien valmistukseen sekä muihin liuotin-pohjaisiin ja vesiohenteisiin pinnoitteisiin. Amineilla neutraloituja dimeerihappoja käytetään osana öljyliukoisia korroosionstoaineita öljyteollisuuden laitteissa. (Pandey ym. 2015, 145–146)

Yksinkertaisimmillaan mäntyrasvahaposta voidaan valmistaa sen saippuuita reaktiolla emästen kanssa. Tuotteina voidaan saada esimerkiksi kalium- tai natriumsaippuuita riippuen käytetystä emäksestä. Koska mäntyrasvahappo sisältää vain vähän tyydyttyneitä rasvahappoja, siitä valmistettuja saippuuita voidaan hyödyntää esimerkiksi kosmetiikassa emulgointiaineena tai bitumiemulsioissa (Pandey ym. 2015, 137).

Mäntyrasvahappoa voidaan käyttää myös dieselin lisäaineena parantamaan voiteluominaisuuksia. Fossiilinen diesel sisältää tavallisesti paljon rikkiyhdisteitä, joiden vapautuminen ilmaan saastuttaa ja aiheuttaa haposateita. Tämän vuoksi dieselin rikkipitoisuuden rajana EU:ssa on 10 ppm. Vähän rikkiä sisältävän dieselin voiteluominaisuudet ovat rikkiä sisältävää dieseliä heikommat, mikäli siihen ei lisätä voiteluominaisuuksia parantavia aineita. (Hu, Zhang & Li 2017, 59; Shevchenko, Sukhanberliev, Abbasov & Danilov 2019, 166) Hun ym. (2017, 63) mukaan erittäin vähän rikkiä sisältävän dieselin voiteluominaisuudet paranevat huomattavasti, kun lisäaineena käytetään mäntyrasvahappoa. Mäntyrasvahapon lisäys ei myöskään vaikuta dieselin fyysikaalisiin tai kemiallisiin ominaisuuksiin.

Voiteluominaisuuksiensa ansiosta mäntyrasvahappoa voidaan lisäksi käyttää esteröitynä teräketju- tai hydraulikkaöljyissä voiteluaineena (Kaihlanieniemi 2021). Voiteluainekäytössä mäntyöljyn estereitä voidaan käyttää myös metallintyöstössä. Lisäksi mäntyrasvahapon estereitä voidaan käyttää liottimina pinnoitteissa sekä musteissa. Esteröinnissä alkoholina voidaan käyttää esimerkiksi butanolia tai 2-etyyliheksanolia. (Pandey ym. 2015, 138)

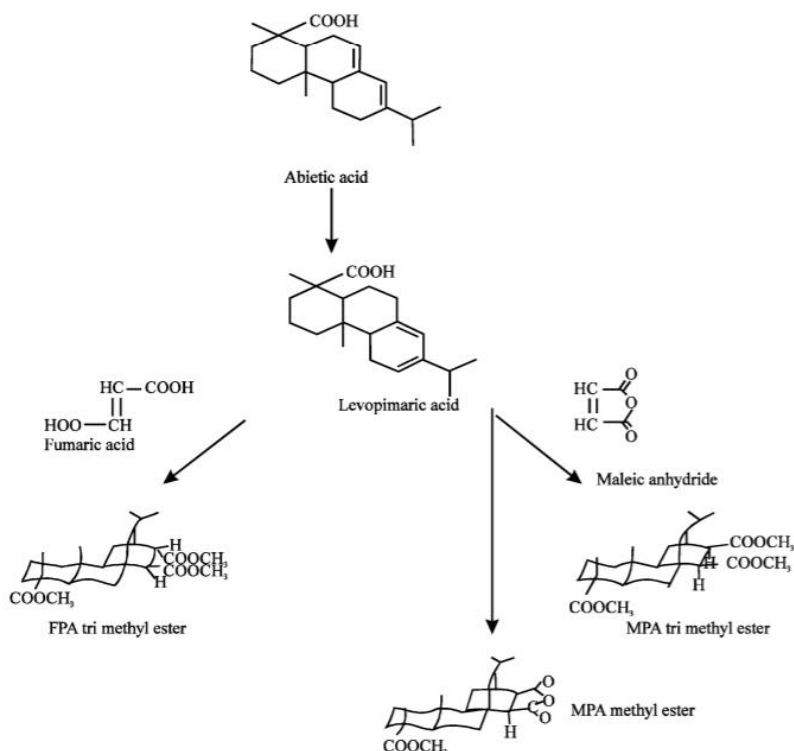
Mäntyrasvahapon ja polyamiinien välisellä kondensaatioreaktiolla voidaan tuottaa mäntyrasvahapon polyamideja. Mäntyrasvahapon polyamideja hyödynnetään verkkosidoksiin epoksihartseissa. Epoksihartseja voidaan käyttää esimerkiksi pinnoitteissa ja liimoissa. Mäntyrasvahapon polyamideja voidaan käyttää esimerkiksi myös kaivosteollisuudessa piidioksidin erotukseen flotaatiolla tai korroosionestoaineena öljyntuotannossa. (Pandey ym. 2015, 138)

4.2.2 Mäntyhartsin käyttökohteet

Mäntyhartsi koostuu suurimmilta osin hartsihapoista, joita siinä on 85–96 %. Rasvahappoja mäntyhartsi sisältää 1–5 % ja neutraaleja komponentteja 1–7 %. Sen happoluku on 165–182. (Norlin 2020, 592) Mäntyhartsia saadaan tislusprosessissa ensimmäisen tislauksen alitteena (Aro & Fatehi 2017, 471).

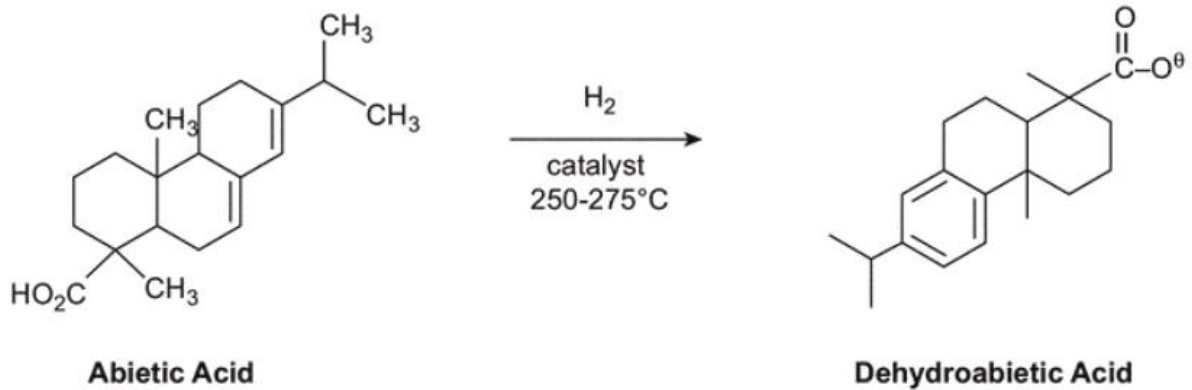
Mäntyhartsista valmistettuja hartsiliimoja voidaan käyttää paperin valmistusprosessissa massa-liimaukseen. Massaliimaus on merkittävin käyttötarkoitus mäntyhartsille. Se tarkoituksena on estää esimerkiksi painovärien tahrautumista paperilla. Hartsiliimoja voidaan käyttää myös pinnoitteissa sideaineina, tai painoväreissä, maaleissa ja paperin pinnoitteissa vähentämään vettymistä. (Pandey ym. 2015, 148)

Hartsiliimoja on kahta tyyppiä: saippuoitua hartsiliimaa sekä vapaahartsiliimaa, joista vapaahartsiliiman käyttö on yleisempää. Hartsiliimojen valmistusprosessin ensimmäinen vaihe on vahvistus, jossa mäntyhartsiin lisätään fumaarihappoa tai maleiinihappoanhydriä sekä lisäaineita, jotta siitä saadaan vesiliukoista. Vahvistuksessa tapahtuu Diels-Alder-additioreaktio 195–200 °C lämpötilassa. Vahvistetusta hartsista voidaan valmistaa saippuoitua hartsiliimaa saippuoitusreaktiolla lipeän kanssa. Vapaan hartsiliiman eli emulsioliiman valmistuksessa vahvistettu hartsi dispergoidaan ensin pieniksi, noin mikrometrin kokoisiksi, hiukkasiksi. Emulsioliima voi olla anionista tai kationista. Anionista liimaa valmistettaessa käytetään lipeää ja kationista liimaa valmistettaessa muita kemikaaleja. Anionista liimaa käytetään, mikäli paperin valmistusolosuhteet ovat happamat, ja kationista liimaa taas neutraaleissa tai emäksisissä valmistusolosuhteissa. (Riistama ym. 2003, 142–144) Kuvassa 12 on esitetty abietiinihapon Diels-Alder-additioreaktio.



Kuva 12 Abietiinihapon Diels-Alder-additioreaktio fumaarihapon sekä maleiinihappoanhydriin kanssa (Wiyono, Tachibana & Tinambunan 2007, 1590).

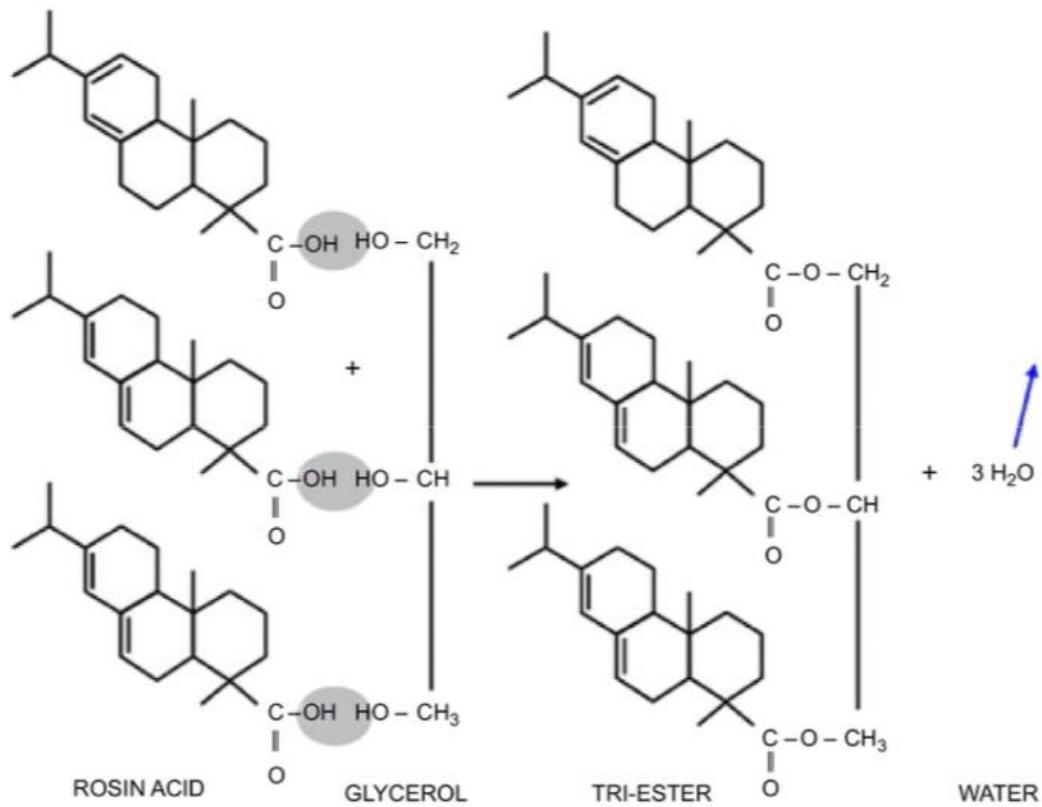
Mäntyhartsia voidaan hyödyntää myös synteettisen kumin valmistuksessa emulgointiaineena. Polymeroinnissa mäntyhartsin sisältämä abietiinihappo kuitenkin sitoo itseensä vapaita radikaaleja kaksoissidostensa ansiosta, jolloin polymerisointireaktion eteneminen hidastuu. Käytettäessä mäntyhartsia emulgointiaineena sen abietiinihappopitoisuudeksi pitää saada alle 1 %. Tällöin mäntyhartsia vetykäsittelään, jolloin abietiinihapon kaksoissidokset katkeavat ja muodostuu dehydroabietiinihappoa tai dihydro- ja tetrahydroabietiinihappoja. Katalyyttinä reaktiossa voidaan käyttää esimerkiksi nikkeliä tai jodia. Vetykäsiteltyä mäntyhartsia käytetään kumin valmistuksessa lopulta natrium- tai kaliumsaippuana. Abietiinihapon reaktio dehydroabietiinihappoksi on esitetty kuvassa 13. (Pandey ym. 2015, 149)



Kuva 13 Abietiinihapon reaktio dehydroabietiinihapoksi emulgointiainekäyttöä varten (Pandey ym. 2015, 149).

Kuten rasvahappoja, myös hartsihappoja voidaan dimerisoida. Dimerisointi vähentää vetykäsittelyn tavoin mäntyhartsin alttiutta hapettumiselle. Lisäksi se kasvattaa mäntyhartsin viskositeettia sekä sulamispistettä ja tekee siitä stabiilimpaa. (Pandey ym. 2015, 150) Dimerisoiduille hartsihapoille löytyy käyttökohteita esimerkiksi polyamidien valmistuksesta. Niitä voidaan mäntyrasvahapon tavoin myös käyttää epoksihartsiain valmistukseen, joita lopulta hyödynnetään pinnoitteissa. (Belgacem & Gandini 2008, 81)

Mäntyhartsia voidaan myös esteröidä käyttäen metanolia tai glyseroilia alkoholina. Mäntyhartsin metyyliestereitä voidaan hyödyntää kosmetiikkateollisuudessa ja glyseroliestereitä esimerkiksi lisäaineina elintarviketeollisuudessa sekä teipeissä tai musteissa. (Pandey ym. 2015, 150) Mäntyhartsin esterit parantavat tarttuvuutta esimerkiksi teippiliimoissa tai tienmerkkauksen väreissä (Kaihlanieniemi 2021). Hartsihapon ja glyserolin välinen esteröintireaktio on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14 Hartsihapon ja glyserolin esteröintireaktio (Pandey ym. 151).

4.2.3 Tislattun mäntyöljyn käyttökohteet

Tislattu mäntyöljy koostuu suurimmilta osin rasvahapoista, joita siinä on 65–70 %. Hartsihappoja tislatussa mäntyöljyssä on 20–30 %, neutraaleja komponentteja 4–7 % ja sen happoluku on 180–190. (Norlin 2020, 592) Tislattua mäntyöljyä saadaan tislusprosessissa viimeisen tislusvaiheen alitteena (Aro & Fatehi 2017, 471).

Tislattua mäntyöljyä voidaan hyödyntää mäntysaippuoissa, maali- ja liimateollisuudessa sekä metallintyöstönesteissä (Forchem 2021a; Riistama ym. 2003, 139). Sitä voidaan käyttää polttoaineiden lisäaineina mäntyrasvahapon tavoin. Lisäaineena tislattu mäntyöljy parantaa voiteluominaisuuksia sekä pakkasenkestoa. Mäntyrasvahapon käyttö polttoaineen lisäaineena on kuitenkin yleisempää, kuin tislattun mäntyöljyn. (Holma ym. 2021) Kuten taulukosta VI nähdään, tislattua mäntyöljyä saadaan kuitenkin käytettäväksi huomattavasti vähemmän mäntyrasvahappoon, mäntyhartsiin sekä mäntyöljypikeen verrattuna.

4.2.4 Mäntyöljyjen käyttökohteet

Mäntyöljypiki koostuu suurimmilta osin neutraaleista komponenteista, joita siinä on 40–60 %. Rasvahappoja se sisältää 5–10 % ja hartsihappoja 5–13 %. Sen happoluku on 20–50. (Norlin 2020, 592) Mäntyöljypikeä saadaan tislausprosessissa ensimmäisenä vaiheena olevasta haihdutuksesta alitteena (Aro & Fatehi 2017, 471).

Mäntyöljyistä voidaan erottaa steroleita, joita voidaan hyödyntää elintarviketeollisuudessa (Forchem 2021b). Kasvisteroleilla on kolesterolia alentava vaikutus, sillä niiden rakenne on samankaltainen kolesterolin rakenteen kanssa. Luontaisesti niitä on siis vain kasvipölyissä tuotteissa. Mäntyöljyn lisäksi steroleita voi erottaa muista kasviöljyistä käytettäväksi elintarviketeollisuuden lisäaineena. Kasviöljyjen sterolikoostumus vaihtelee, mutta mäntyöljyn tavoin β -sitosteroli on yleisin steroli kasviöljyissä. (Kamal-Eldin & Moazzami 2009)

Elintarviketeollisuuden lisäksi mäntyöljyistä erotettua β -sitosterolia voidaan käyttää raaka-aineena kosmetiikkateollisuudessa. Etoksyloituna se vähentää kiteytymistä kosmetiikassa. Käsittelemättömänä β -sitosterolia käytetään erilaisiin voiteisiin. (Folmer 2003, 118) Etoksyloinnissa β -sitosteroliin liitetään eteenioksidia, jolloin saadaan pinta-aktiivista sterolivalmistetta (Riistama ym. 2003, 141). Steroleita voidaan myös hyödyntää lääketeollisuuden raaka-aineina (Riistama ym. 140).

Tienrakennuksessa mäntyöljypikeä käytetään bitumin seassa (Riistama ym. 2003, 139). Bitumi on yksi asfaltin raaka-aineista. Mäntyöljyjen lisääminen bitumiin vaikuttaa bitumin happolukuun. Tavallisesti bitumin happoluku on alle 3, joten merkittävästi bitumia korkeamman happoluvun omaavan mäntyöljyjen lisääminen nostaa sitä. Happoluvun nouseminen taas parantaa bitumin tarttuvuutta. (Bearsley & Haverkamp 2007, 450)

4.2.5 Esiöljyn käyttökohteet

Esiöljy sisältää neutraaleja komponentteja 40–60 % ja rasvahappoja 30–50 %. Hartsihappoja se sisältää alle 0,5 %. Esiöljyn happoluku on 70–120. (Norlin 2020, 592) Esiöljyä saadaan tislausprosessissa eri vaiheiden ylitteenä (Aro & Fatehi 2017, 471).

Esiöljylle ei tällä hetkellä ole paljoa käyttökohteita teollisuudessa. Sitä voidaan joko polttaa tai käyttää laimentimena polttoaineisiin tai muihin mäntyöljyn tislausjakeisiin matalamman viskositeettinsa ansiosta. (Holma ym. 2021; Kaihlaniemi 2021)

4.3. Mäntyöljyn energiakäyttö

Mäntyöljyä voidaan myös käyttää energiantuotantoon jalostamatta sitä muiksi tuotteiksi (Aryan & Kraft 2021, 8). Sulfaattisellun valmistuksessa käytetään kalsiumoksidia natriumkarbonaatin kaustisointiin viherlipeässä. Prosessissa kalsiumoksidi reagoi kalsiumkarbonaatiksi, joka meesauunissa lämpötilan vaikutuksesta reagoi muodostaen kalsiumoksidia ja hiilidioksidia. Tällöin kalsiumoksidia voidaan käyttää uudelleen kaustisoinnissa. (Tran 2007, 1) Yleensä meesauunin polttoaineena käytetään polttoöljyä tai maakaasua, mutta fossiilisia polttoaineita voidaan korvata myös uusiutuvilla (Manning & Tran 2015, 474).

Mäntyöljyä voidaan käyttää meesauunin polttoaineena joko sekoitettuna muihin polttoaineisiin tai sellaisenaan. Mäntyöljy käyttäytyy polttoaineena meesauunissa raskaan polttoöljyn tavoin ja sen lämpöarvo on 35–40 MJ/kg. Haasteena mäntyöljyn polttoainekäytössä meesauunissa on sen vaihtelevat ominaisuudet, kuten lämpöarvon vaihtelu, joka voi johtaa esimerkiksi ylikuumenemiseen. Koska mäntyöljy on hapanta, sen polttamiseen käytettäviin laitteisiin on myös kiinnitävä huomiota esimerkiksi materiaalivalintojen osalta. (Manning & Tran 2015, 476)

Energiakäyttöön voidaan raakamäntyöljyn lisäksi hyödyntää mäntyöljypikeä sekä esiöljyä, jotka vertautuvat myös raskaaseen polttoöljyyn käytettävyydeltään (Cashman, Moran & Gaglione 2016, 1113). Meesauunin lisäksi mäntyöljyä sekä sen tislausjakeita voidaan hyödyntää energiantuotantoon muissakin yhteyksissä. Esimerkiksi Forchemin valmistamaa Fortop600-

polttoainetta voidaan käyttää polttoaineena teollisuudessa tai kotitalouksien lämmöntuotannossa (Forchem 2021a).

4.4 Käyttökohteiden vertailu

Mäntyöljyn tislausprosessi on ollut pitkään teollisessa käytössä. Raakamäntyöljyä on ensimmäisen kerran jatkotislattu Enso-Gutzeit Oy:n tehtailla Kotkassa vuonna 1913 (Riistama ym. 2003). Mäntyöljyn käyttökohteet ovat kuitenkin muuttuneet ajan myötä, ja uusia käyttötarkoituksia kehitetään jatkuvasti, sillä mäntyöljy on kemiallisesti monipuolinen raaka-aine. Esimerkiksi mäntyhartsille löytyy paljon uusia sovelluksia myös tulevaisuudessa. Lyhyemmällä aikavälillä uutena käyttökohteena mäntyöljylle perinteisen tislausprosessin ohella on tullut sen käyttö polttoainetuotantoon. (Holma ym. 2021) Myös esimerkiksi jatkuva pakkausmateriaalien tarpeen kasvu nostaa pakkausliimojen tarvetta. Mäntyöljyä voidaan hyödyntää liimateollisuudessa monin tavoin, joten mäntyöljy tarjoaa uusiutuvan vaihtoehdon liimojen raaka-aineeksi. (Kaihlanieni 2021)

Vaikka mäntyöljyn tislausprosessi on vanha, se on silti edelleen hyvin toimiva. Tislaukset voidaan toteuttaa alipainetislauksina matalissa lämpötiloissa. Prosessista ei myöskään synny yhtään jätettä prosessivettä lukuun ottamatta, vaan kaikki jakeet voidaan hyödyntää. (Holma ym. 2021; Kaihlaniemi 2021) Lisäksi tislaukjakeita voidaan hyödyntää tuotantolaitosten omaan energiantuotantoon (Kaihlanieni 2021). Raakamäntyöljyn jalostus polttoainekäyttöön on hieman yksinkertaisempi, ja sisältää vähemmän vaiheita kuin tislausprosessi (Holma ym. 2021). Esimerkiksi UPM-Kymmene Oyj:n biodieselin valmistusprosessi sisältää vaiheina esikäsitteilyn, vetykäsitteilyn ja hiilivetyjen erotuksen (UPM-Kymmene 2021a). Mäntyöljyn tislaus on taas kolmivaiheinen prosessi, ja sisältää ennen tislauksia haihdutuksen, jossa raakamäntyöljystä erotetaan myös mäntyöljypiki (Riistama ym. 2003).

4.4.1 Mäntyöljyn kulutus eri käyttötarkoituksiin

Kuvan 8 mukaan raakamäntyöljyä käytetään globaalisti biokemikaalikäyttöön hieman yli miljoonaa tonnia vuodessa. Aryan ja Kraft (2021, 8) ovat huomioineet tässä luvussa mahdolliset

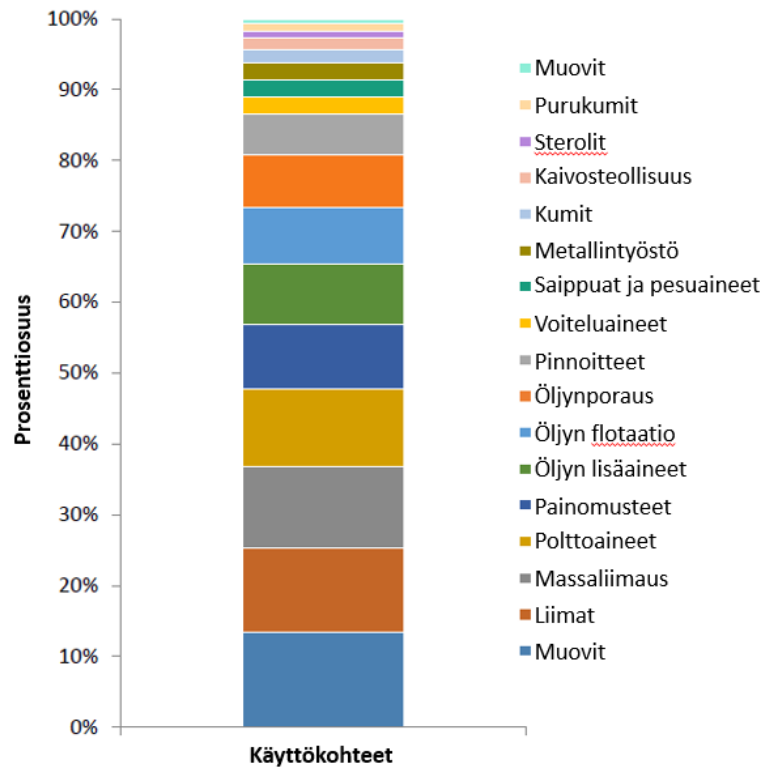
tuotehäviöt sekä esimerkiksi energiakäyttöön kuluvan mäntyöljypien. Taulukossa VII on esitetty kunkin tislaustuotteen tuotantomäärät perustuen taulukossa VI esitettyjen saantojen keskiarvoihin, kun biokemikaalikäytön kokonaismääräksi on oletettu 1 000 000 t/a.

Taulukko VII Mäntyöljyn eri tislaustuotteiden arvioidut tuotantomäärät globaalisti Euroopan ja Yhdysvaltojen mäntyöljyn eri tislaustuotteiden saantojen keskiarvoihin perustuen (Peter & Stojcheva 2017, 4).

Tislaustuote	Tuotantomäärä, t/a
Mäntyrasvahappo	360 500
Mäntyhartsi	302 500
Tislattu mäntyöljy	64 500
Mäntyöljypiki	214500
Esiöljy	57 000

Polttoainekäyttöä tai energiantuotantoa ajatellen mäntyöljyn tuotantomäärät ovat pieniä. Bio-polttoainekäyttöön raakamäntyöljyä vuonna 2019 on käytetty 0,32 miljoonaa tonnia globaalisti. Vetykäsiteltyjen kasviöljyjen tuotantokapasiteetti pelkästään Euroopassa samana vuonna on ollut noin 2,3 miljoonaa tonnia. (Aryan & Kraft 2021, 9) Raskasta polttoöljyä taas myytiin pelkästään Suomessa vuoden 2019 aikana yli 320 000 tonnia (Tilastokeskus). Aryanin ja Kraftin (2021, 8) mukaan mäntyöljyä on käytetty bioenergiaksi globaalisti 580 000 tonnia vuonna 2019.

Kuvassa 15 on esitetty mäntyöljyn käytön tarkempaa jakautumista eri käyttökohteisiin vuonna 2016. Rajendranin ym. (2016, 19) mukaan merkittävimmät käyttökohteet mäntyöljylle ovat liimat, paperin massaliimaus sekä polttoainekäyttö.



Kuva 15 Mäntyöljyn eri käyttökohteiden osuuksia kokonaismäärästä (Rajendran ym. 2016, 19).

Mäntyhartsille merkittävimpiä käyttökohteita massaliimauksen ohella ovat painomusteet sekä liimat. Mäntyrasvahapon merkittävin käyttökohde on alkydihartsit, joiden kysyntä Euroopassa määrittelee myös mäntyrasvahapon kysyntää. Mäntyrasvahapon kysyntä Euroopassa vuonna 2014 on ollut noin 170 000 tonnia. Mäntyhartsin ja kumihartsin yhteenlaskettu kulutus Euroopassa samana vuonna on taas ollut noin 325 000 tonnia. (Rajendran ym. 2016, 20–21)

4.4.2 Mäntyöljyn ympäristövaikutukset

Mäntyöljyn tislausprosessin hiilijalanjälki kokonaisuudessaan on Euroopassa 740 kg CO₂-eq tonnia raakamäntyöljyä kohti. Yhdysvalloissa hiilijalanjälki on selvästi Eurooppaa suurempi, 1 466 kg CO₂-eq/t. Hiilijalanjälki Euroopassa on merkittävästi pienempi, sillä Euroopassa mäntyöljyn tuotantoon käytetään energiana enemmän uusiutuvaa energiaa tai ydinvoimaa. Lisäksi

Euroopassa tuotantolaitokset käyttävät tislausjakeitaan, kuten esiöljyä tai mäntyöljypikeä, omaan energiantuotantonsa. (Cashman ym. 2016, 1116–1117)

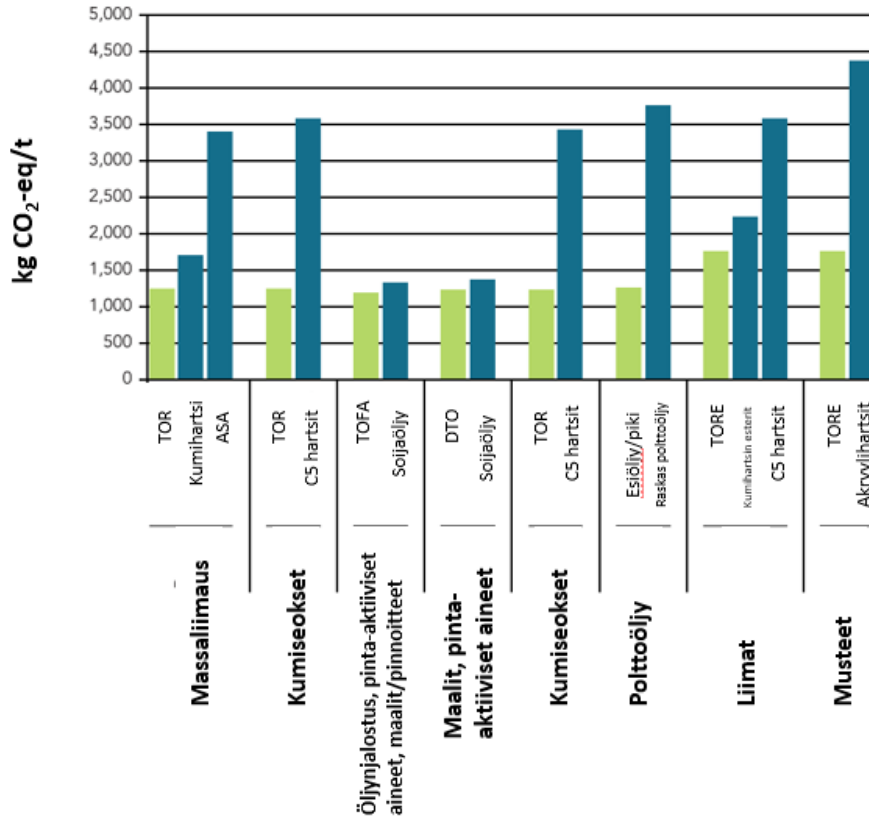
Suurin osa mäntyöljyn tuotantoprosessin päästöistä aiheutuu jo sellun valmistuksesta ja puun käsittelystä ennen sitä. Mäntyöljyn tislausprosessin hiilijalanjälki on keskimäärin 36,7 kg CO₂-eq/t Euroopassa ja 402 kg CO₂-eq/t Yhdysvalloissa. Selvästi suurimman osuuden prosessin hiilijalanjäljestä aiheuttaa sulfaattisellun valmistus. Euroopassa tislausprosessin hiilijalanjälki on alle 5 % kokonaisuudesta sen ollessa Yhdysvalloissa yli 27 %. Mäntyöljyn tuotantoprosessin hiilijalanjälki on esitetty taulukossa VIII. (Cashman ym. 2016, 1117)

Taulukko VIII Mäntyöljyn valmistus- ja tislausprosessin hiilijalanjälki Euroopassa ja Yhdysvalloissa (Cashman ym. 2016, 1117).

Prosessin vaihe	Hiilijalanjälki Euroopassa, kg CO ₂ -eq/t	Hiilijalanjälki Yhdysvalloissa, kg CO ₂ -eq/t	Osuus koko prosessin hiilijalanjäljestä Euroopassa, %	Osuus koko prosessin Hiilijalanjäljestä Yhdysvalloissa, %
Puun toimitus metsästä tehtaalle	148	300	20,0	20,5
Sulfaattisellun valmistus	451	559	60,9	38,1
Mustalipeän kuljetus	2,55	16,2	0,34	1,11
Mustalipeän happokäsittely	76,4	173	10,3	11,8
Raakamäntyöljyn kuljetus	25,6	15,4	3,46	1,05
Tislaus	36,7	402	4,96	27,4
Yhteensä	740	1466	100	100

Cashman ym. (2016, 1119–1120) ovat tutkineet mäntyöljyn biopolttoainekäytön sekä biokemikaalikäytön ympäristövaikutuksia ja verranneet niitä toisiinsa. Hiilijalanjäljen kannalta ei ole merkittävää eroa, käytetäänkö raakamäntyöljyä biopolttoaineiden vai biokemikaalien valmistukseen Euroopassa.

Tislausjakeiden hiilijalanjälkien vertailua eri käyttötarkoituksissa on esitetty kuvassa 16. Kuvasta huomataan, että mäntyöljyn eri tislausjakeiden hiilijalanjälki on keskimäärin 1250 kg CO₂-eq/t. Mäntyhartsin estereiden hiilijalanjälki on taas korkeampi, noin 1750 kg CO₂-eq/t. Mäntyöljyn tislauustuotteiden hiilijalanjälki on monissa tapauksissa pienempi, kuin vastaavan, ei-mäntyöljyperäisen tuotteen. Soijaöljyn hiilijalanjälki on samalla tasolla kuin mäntyrasvahan tai tislattun mäntyöljyn muun muassa maali- ja pinnoitekäytössä. Muuten erot ovat selviä. Esimerkiksi paperin massaliimauksessa mäntyhartsin hiilijalanjälki on yli 2000 kg CO₂-eq/t pienempi kuin alkenyyliimeripihkahappoanhydridin. Energiakäytön osalta mäntyöljyjen tai esiöljyn käyttö raskaan polttoöljyn tilalla pienentää hiilijalanjälkeä vieläkin enemmän kuin mäntyhartsin käyttö massaliimaukseen. Ero tällöin on keskimäärin noin 2500 kg CO₂-eq/t. (Cashman ym. 2016, 1118)



Kuva 16 Mäntyöljyn eri käyttötarkoitusten hiilijalanjälkien vertailua ei-mäntyöljypohjaisiin tuotteisiin (Cashman ym. 2016, 1118). TOR=mäntyhartsit, ASA=meripihkahappoanhydridi, TOFA=mäntyrasvahappo, DTO=tislattu mäntyöljy ja TORE=mäntyhartsin esterit.

Mäntyöljy tai sen tislausjakeet eivät ole sellaisenaan ympäristölle haitallisia aineita. Jotkin mäntyöljypohjaiset tuotteet voivat olla haitallisia johtuen niissä käytetyistä muista kemikaaleista. Kuitenkin esimerkiksi mäntyöljyn hartsihappoja, alkydihartseja tai dimeerihappoja pidetään vaarattomina aineina. (Norlin 2020, 594–595) Kuten Kaihlaniemi (2021) on todennut, myöskään mäntyöljyn tislausprosessista ei synny jäteveden lisäksi muuta jätettä.

4.4.3 Mäntyöljyn nykytilanne ja tulevaisuudennäkymät

Raakamäntyöljyn kysyntä ja tarjonta ovat olleet 2010-luvun aikana hyvin tasapainossa keskenään. 2020-luvun aikana tilanteen kuitenkin ennustetaan muuttuvan niin, että mäntyöljyn kysyntä kasvaa tarjontaa suuremmaksi. Kysynnän ennustetaan olevan 7,7–11 % tarjontaa suurempi vuosittain aikavälillä 2021–2030. Muutos johtuu biopolttoaineiden kysynnän kasvusta, johon vaikuttaa muun muassa Euroopan Unionin biopolttoaineisiin liittyvä lainsäädäntö. (Aryan & Kraft 2021, 11)

Mäntyöljy on täysin uusiutuva yhdiste, joten sitä voidaan hyödyntää monin tavoin korvaamaan fossiilisia raaka-aineita. Tämän lisäksi muihin kasviöljyn verrattuna mäntyöljyn käyttö voi olla järkevää, sillä mäntyöljyä ei monien kasviöljyjen tavoin voida hyödyntää elintarvikkeena. Kestävää kehitystä ajatellen on hyvä, että elintarvikkeeksi sopivia raaka-aineita ei hyödynnetä muuten teollisuudessa. (Kaihlanieniemi 2021) Kasviöljyjen viljelyssä ongelmaksi muodostuvat myös maankäyttö sekä veden tarve, vaikka viljely vaikuttaakin positiivisesti kasvihuonekaasupäästöihin (Pandey ym. 2015, 267).

Aina mäntyöljystä valmistettavien tuotteiden käyttö ei kuitenkaan ole kannattavaa. Esimerkiksi sterolien valmistuksessa geenimuunnellun soijaöljyn tuotantomäärät ovat niin suuria, ettei mäntyöljystä erotetun β -sitosterolin tuotanto ole välttämättä kannattavaa. (Kaihlanieniemi 2021) Soijapapuja on esimerkiksi vuonna 2011 tuotettu maailmanlaajuisesti 240 000 000 tonnia (Pandey ym. 2015, 249). Kuten kuvasta 19 nähdään, myöskään mäntyöljyn tislausjakeiden hiilijalanjälki ei ole merkittävästi soijaöljyn hiilijalanjälkeä pienempi (Cashman ym. 2016, 1118–1119).

Mäntyöljyn saatavuus voi myös aiheuttaa haasteita sen käyttöön. Raakamäntyöljyn tuotantomäärät riippuvat täysin sellun tuotannosta, ja sitä voidaan joutua kuljettamaan pitkiäkin matkoja tislaamoille. Suomessa myös uusien tuotantolaitosten rakentaminen lisää kilpailua mäntyöljyn hankkimisesta. Tällöin mäntyöljyä voidaan joutua hankkimaan entistäkin kauempaa. (Kaihlanieniemi 2021) Esimerkiksi Fintoilin mäntyöljyjalostamon olisi tarkoitus aloittaa toimintansa Haminaassa vuonna 2022. Jalostamon raakamäntyöljyn kulutus vuodessa tulee olemaan noin

200 000 tonnia. Tuotannosta 2/3 tulee olemaan uusiutuvia polttoaineita ja loput muita mäntyöljypohjaisia tuotteita. (Fintoil)

Myös tulevaisuudessa mäntyöljylle löytyy käyttökohteita fossiilisten aineiden korvaajana. Esimerkiksi biopohjaisten voiteluaineiden ja liuottimien kysyntä on kasvussa. Tämän myötä myös mäntyöljylle voi löytyä muun muassa kaivosteollisuudesta uusia käyttömahdollisuuksia. Lisäksi poliittiset linjaukset biokemikaalien käyttöön antavat lisää mahdollisuuksia fossiilisten aineiden korvaamiseen uusiutuvilla. (Rajendran ym. 2016, 21)

5. Johtopäätökset

Mäntyöljylle löytyy lukuisia eri käyttökohteita niin raakamäntyöljynä kuin tislattuna eri jakkeiksi. Mäntyöljyä on kuitenkin saatavilla rajoitetusti, ja sen saatavuus riippuu täysin sulfaattisellun tuotantomääristä. Uusiutuvien materiaalien sekä polttoaineiden jatkuva tarve kasvattavat tulevaisuudessa mäntyöljyn kysyntää, joten on tärkeää pohtia, mihin kaikkeen mäntyöljyä on kannattavaa käyttää.

Mäntyöljyn käytöllä on paljon hyviä puolia muihin kasviöljyihin verrattuna, sillä mäntyöljyä saadaan teollisuuden sivutuotteena eikä sen tuottamiseen vie näin ollen viljelyalaa elintarvikkeiksi käytettäviltä öljykasveilta. Fossiilisiin tuotteisiin verrattuna mäntyöljypohjaisten tuotteiden hiilijalanjälki on myös selkeästi pienempi. Ongelmaksi mäntyöljyn hyödyntämisessä tulee sen rajoitettu saatavuus, ja esimerkiksi biopolttoainekäytössä mäntyöljypohjaisella uusiutuvalla dieselillä pystytään kattamaan vain murto-osa dieselin tarpeesta. Mäntyöljy voi kuitenkin olla yksi elementti siirtymässä uusiutuviin polttoaineisiin muiden kasviöljyjen joukossa, sillä raakamäntyöljyn jalostusprosessi uusiutuvaksi dieseliksi on hieman tislusprosessia yksinkertaisempi vaihtoehto ja uusiutuvan dieselin raaka-aineena voidaan hyödyntää tislauksen näkökulmasta heikkolaatuista, eli vähän hartsihappoja sisältävää mäntyöljyä.

Mäntyöljyn tislusjakeita käytetään erityisesti maali- ja liimateollisuuden raaka-aineina, joissa ne ovat usein hyvä ja uusiutuva vaihtoehto. Tislattun mäntyöljyn ja esiöljyn tuotantomäärät ovat

muihin tislausjakeisiin verrattuna pieniä, ja niiden hyödyntämisestä on saatavilla niukasti tutkimustietoa. Pienistä tuotantomääristä huolimatta tislatus mäntyöljyn sekä esiöljyn hyödyntämistä olisi hyvä tutkia ja kehittää jatkossa niin, että niiden sisältämät yhdisteet saadaan mahdollisimman tehokkaaseen käyttöön.

Bioenergian tuotannossa raakamäntyöljyn, mäntyöljypien tai esiöljyn käyttö on tietysti ekologisempi vaihtoehto raskaaseen polttoöljyyn verrattuna, mutta mäntyöljylle on usein paljon arvokkaampiakin käyttökohteita. Ainakaan raakamäntyöljyn polttaminen ei lähtökohtaisesti ole paras vaihtoehto, mutta esimerkiksi esiöljyn käyttö energiantuotantoon on ainakin vielä nykyisin potentiaalinen vaihtoehto muuten rajallisista käyttökohteista johtuen.

Mäntyöljyn käyttökohteiden valinnassa on tärkeää huomioida mäntyöljyn laatu. Sen koostumus vaihtelee monesta tekijästä, kuten puulajista tai maantieteellisestä sijainnista, riippuen. Usein raakamäntyöljyn tislaaminen eri jakeiksi on järkevää, mutta esimerkiksi koivua tai kuusta käytettäessä sulfaattisellun raaka-aineena mäntyöljyn hartsihappopitoisuus voi olla niin alhainen, ettei tislaaminen ole kannattavaa, vaan sitä on järkevä käyttää esimerkiksi polttoaineiden valmistukseen. Joka tapauksessa mäntyöljy tarjoaa kaikissa käyttötarkoituksissaan ekologisen vaihtoehdon fossiilisille raaka-aineille ja sen hyvät puolet muiden kasviöljyjen hyödyntämiseen verrattuna ovat myös selkeitä.

6. Yhteenveto

Tässä työssä tutkittiin mäntyöljyn käyttömahdollisuuksia. Käyttökohteita tutkittiin raakamäntyöljyn, sen tislausjakeiden sekä mäntyöljyn energiakäytön osalta. Lisäksi käyttökohteita verrattiin toisiinsa ottaen huomioon tuotantomäärät, ympäristövaikutukset sekä tulevaisuudennäkymät.

Raakamäntyöljyä saadaan selluteollisuuden sivutuotteena. Sitä voidaan hyödyntää sellaisenaan tai jatkokäsitellä tislaamalla mäntyrasvahapoksi, mäntyhartsiksi, mäntyöljypieksi, tislatuksi

mäntyöljyksi sekä esiöljyksi. Käyttökohteita raakamäntyöljylle löytyy esimerkiksi biopolttoaineiden valmistuksesta ja tislausjakeille maali- sekä liimateollisuudesta. Lisäksi raakamäntyöljyä tai sen tislausjakeita voidaan hyödyntää bioenergiana.

Mäntyöljylle löytyy monia eri käyttökohteita. Käyttökohteen valintaan eniten vaikuttaa mäntyöljyn koostumus, joka voi vaihdella paljonkin. Merkittävimpiä käyttökohteita mäntyöljylle ja sen tislausjakeille ovat muun muassa uusiutuvan dieselin, maaliteollisuuden käytettävien alkydihartsien sekä paperin massaliimaukseen käytettävien hartsiliimojen valmistus. Mäntyöljyn saatavuus on kuitenkin rajallista ja sen kysyntä tulee jatkossa olemaan tarjontaa suurempaa johdettua esimerkiksi biopolttoaineiden tarpeen kasvusta.

7. Lähteet

Ahmad, M.U., 2017. Fatty acids: chemistry, synthesis, and applications. London, England: AOCS Press. 594 s. ISBN 1-5231-1444-4.

Aro, T., Fatehi, P. 2017. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. Separation and purification technology. Vol 175, S. 469–480. ISSN 1383-586.

Aryan, V., Kraft, A. 2021. The crude tall oil value chain: Global availability and the influence of regional energy policies. Journal of Cleaner Production. Vol 280, S. 1–13. ISSN 0959-6526

Wiyono, B., Tachibana, S., Tinambunan, D. 2007. Reaction of Abietic Acid with Maleic Anhydride and Fumaric Acid and Attempts to Find the Fundamental Component of Fortified Rosin. Pakistan Journal of Biological Sciences. Vol 10, S. 1588–1595. ISSN 10288880.

Bearsley, S., Haverkamp, R. 2007. Adhesive Properties of Tall Oil Pitch Modified Bitumen. Road Materials and Pavement Design. Vol 8, S. 449-465. ISSN 1468-0629.

Belgacem, M.N., Gandini, A., 2008. Monomers, polymers and composites from renewable resources. 1 edn. Amsterdam: Elsevier. 562 s. ISBN 1-281-30890-0.

Brännström, H., Kumar, H., Alén, R. 2018. Current and Potential Biofuel Production from Plant Oils. Bioenergy Research. Vol 11, S. 592–613. ISSN 1939-1234.

Cashman, S., Moran, K., Gaglione, A. 2016. Greenhouse Gas and Energy Life Cycle Assessment of Pine Chemicals Derived from Crude Tall Oil and Their Substitutes. *Journal of industrial ecology*. Vol 20, S. 1108–1121. ISSN 1088-1980.

ChemSrc. 2018. A Smart Chem-Search Engine [verkkoaineisto]. [Viitattu 18.3.2021]. Saatavissa: <https://www.chemsrc.com/en/>.

Folmer, B. 2003. Sterol surfactants: from synthesis to applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol 103, S. 99–119. ISSN 0001-8686.

Fintoil. Julkaisuaika tuntematon. Jalostamo [verkkoaineisto]. [Viitattu 23.3.2021]. Saatavissa: <https://fintoil.com/jalostamo/>.

Forchem. 2021a. Tuotteet [verkkoaineisto]. [Viitattu 8.2.2021]. Saatavissa: <https://www.forchem.com/fi/tuotteet/>.

Forchem. 2021b. Innovaatiot [verkkoaineisto]. [Viitattu 10.2.2021]. Saatavissa: <https://www.forchem.com/fi/innovaatiot/>.

Heuser, B., Kolbeck, A., Mannonen, S., Vauhkonen, V. 2013. Crude Tall Oil-Based Renewable Diesel as a Blending Component in Passenger Car Diesel Engines. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*. Vol 6, S. 817–825. ISSN 1946-3952.

Holma, J., Leikoski, T., Lähdekorpi, M. 2021. Forchem Oy. Haastattelu 4.3.2021.

Hu, Z., Zhang, L., Li, Y. 2017. Investigation of tall oil fatty acid as antiwear agent to improve the lubricity of ultra-low sulfur diesels. *Tribology International*. Vol 114, S. 57–64. ISSN 0301-679X.

Kaihlanieniemi, E. 2021. Kraton Chemical Oy. Haastattelu 17.3.2021.

Kamal-Eldin, A., Moazzami, A. 2009. Plant sterols and stanols as cholesterol-lowering ingredients in functional foods. *Recent Patents on Food, Nutrition and Agriculture*. Vol 1, S. 1–14. ISSN 22127984.

Manning, R., Tran, H. 2015. Impact of cofiring biofuels and fossil fuels on lime kiln operation. *Tappi Journal*. Vol 14, S. 474–480. ISSN 0734-1415.

Norlin, L.-H. 2020. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Tall Oil*. Weinheim, Wiley. S. 583–596. ISBN 978-3-527-30673-2.

Pandey, A., Höfer, R., Larroche, C., Taherzadeh, M., Nampoothiri, M. 2015. *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*. Burlington: Elsevier Science. 731 s. ISBN 0-444-63464-9.

- Peters, D., Stojcheva, V. 2017. Crude tall oil low ILUC risk assessment [verkkoaineisto]. [Viitattu 8.2.2021]. Saatavissa: <https://www.upmbiofuels.com/siteassets/documents/other-publications/ecofys-crude-tall-oil-low-iluc-risk-assessment-report.pdf>.
- Riistama, K., Laitinen, J., Vuori, M. 2003. Suomen kemianteollisuus. 5 edn. Helsinki: Chemas. 272 s. ISBN 952-9597-54-1.
- Rämänen, P., Maunu, S.-L. 2014. Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd-acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy. Progress in Organic Coatings. Vol 77, S. 361–368. ISSN 0300-9440.
- Shevchenko, E., Sukhanberliev, A., Abbasov, M., Danilov, A. 2019. Fatty Acids of Vegetable Oils as Components of Anti-Wear Diesel-Fuel Additives. Russian journal of applied chemistry. Vol 92, S. 166–169. ISSN 1070-4272.
- Soucek M., Salata R. 2014. Alkyd Resin Synthesis. In: Kobayashi S., Müllen K. (eds) Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer. Saatavissa: https://doi.org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1007/978-3-642-36199-9_278-1.
- Spitz, L. 2016. Soap manufacturing technology. 2 edn. London, England: Academic Press. 310 s. ISBN 1-5231-0692-1.
- St1. 2021. Diesel [verkkoaineisto]. [Viitattu 28.4.2021]. Saatavissa: <https://www.st1.fi/yrityksille/tuotteet-ja-palvelut/poltonesteet/dieselit-ja-adblue>.
- SunPine. 2017. Products [verkkoaineisto]. [Viitattu 23.2.2021]. Saatavissa: <https://www.sun-pine.se/en/produkter/>.
- Tilastokeskus. Julkaisuaika tuntematon. Tilastokeskuksen PxWeb-tietokannat [verkkoaineisto]. [Viitattu 18.3.2021]. Saatavissa: <https://pxnet2.stat.fi/PXWeb/pxweb/fi/StatFin/>.
- Tran, H. 2007. Lime kiln chemistry and effects on kiln operations [verkkoaineisto]. [Viitattu 5.2.2021]. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/290320968_Lime_kiln_chemistry_and_effects_on_kiln_operations.
- UPM-Kymmene. 2021a. Kehittyneiden biopolttoaineiden valmistus [verkkoaineisto]. [Viitattu 1.2.2021]. Saatavissa: <https://www.upmbiofuels.com/fi/upm-biopolttoaineet/tuotanto/>.
- UPM-Kymmene. 2021b. Biofore tarjoaa ratkaisuja [verkkoaineisto]. [Viitattu 3.2.2021]. Saatavissa: <https://www.upm.com/fi/tietoa-meista/tama-on-biofore/bioforecase/>.
- Rajendran, V., Breitkreuz, K., Kraft, A., Maga, D., Brucart, M. 2016. Analysis of the European Crude Tall Oil industry - environmental impact, socio-economic value & downstream potential. Fraunhofer Institute for Environmental, Safety and Energy Technology UMSICHT. 77 s. <https://www.parliament.fi/FI/vaski/JulkaisuMetatieto/Documents/EDK-2017-AK-109864.pdf>.