JÄTERASVOJEN KÄYTTÖ BIOPOLTTOAINEIDEN VALMISTUKSESSA

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2023

Lauri Toivonen

Tarkastaja: Apulaisprofessori Kristian Melin

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Lauri Toivonen

Jäterasvojen käyttö biopolttoaineiden valmistuksessa

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2023

42 sivua, 4 kuvaa ja 2 taulukkoa

Tarkastaja: Apulaisprofessori Kristian Melin

Avainsanat: biopolttoaineet, jäterasvat, jäteöljyt, HVO, FAME, uusiutuva diesel, uusiutuva lentopolttoaine

Uusiutuvat polttoaineet ovat yksi merkittävä tekijä hiilineutraaliuden saavuttamisessa, koska liikenteen päästöt ovat merkittävä fossiilisen öljyn käyttökohde. Fossiilisten raaka-aineiden korvaaminen uusiutuvilla jäte- ja tähdepohjaisilla raaka-aineilla, kuten käytetyllä paistorasvalla, auttaa vähentämään fossiilisten polttoaineiden käyttöä ja lisäämään kiertotaloutta. Maailmalla käytetään useita erilaisia jätteitä ja tähteitä uusiutuvien polttoaineiden, kuten dieselin ja lentopolttoaineen, valmistukseen.

Tässä työssä esitetään yleisimmät biopolttoaineiden valmistusmenetelmät, vetykäsittely ja transesteröinti, sekä niistä saatavat tuotteet ja vertaillaan keskenään niiden ominaisuuksia. Työssä käsitellään yleisimpiä käytössä olevia jäterasvoja ja -öljyjä, ja niiden ominaisuuksia ja koostumuksia. Lisäksi tutkitaan rasvojen esi- ja vetykäsittelyä sekä pohditaan mahdollisia tulevaisuudessa käyttöön otettavia raaka-aineita. Työ suoritettiin kirjallisuuskatsauksena.

Tutkimuksen tuloksena todettiin, että parhaiten uusiutuvien polttoaineiden tuotantoon soveltuvat syömäkelvottomat eläin- ja kasvipohjaiset jäteöljyt ja -rasvat. Näin ollen polttoaineiden tuotanto ja elintarviketeollisuus eivät kilpaile keskenään samoista raaka-aineista. Lisäksi huomattiin, että tulevaisuuden syöttöaineet saattavat olla merkittävässä roolissa raaka-ainevalikoiman laajentamisessa, joten niiden käyttöä tulisi tutkia enemmän.

Lyhenneluettelo

DDGS	Distillers' dried grains with solubles, tislaajan jyvät, jotka sisältävät öljyä
FAME	Fatty acid methyl ester, rasvahapon metyyliesteri
FFA	Free fatty acid, vapaa rasvahappo
HVO	Hydrogenated vegetable oil, vetykäsitelty kasviöljy
PFAD	Palm fatty acid distillate, palmuöljyn rasvahappotisle
POME	Palm oil mill effluent, palmujätevesiliete
SAF	Sustainable aviation fuel, uusiutuva lentopolttoaine
TCO	Technical corn oil, tekninen maissiöljy
UCO	Used cooking oil, käytetty paistorasva/öljy

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Lyhenneluettelo

1 Johdanto 5

2 Biopolttoaineet 6

2.1 Biopolttoaineiden valmistusprosessit 7

2.1.1 Fatty Acid Methyl Ester FAME 7

2.1.2 Hydrotreated Vegetable Oil HVO 9

2.2 Tuotteiden erot 12

2.3 Biopolttoaineiden valmistajat ja tuotantomäärät 13

3 Jäterasvat 15

3.1 Eläinrasvat 15

3.2 Kalanrasvat 17

3.3 Kasviöljyt 18

3.3.1 Rypsiöljy 18

3.3.2 Soijaöljy 19

3.3.3 Palmuöljy, palmuöljyn rasvahappotisle ja palmujätevesiliete 20

3.4 Maissiöljy ja tekninen maissiöljy TCO 21

3.5 Mäntyöljy 22

3.6 Käytetty paistoöljy UCO 23

3.7 Rasvojen eroavaisuudet/vertailu 25

4 Esikäsittely 27

5 Jälkikäsittely 29

6 Tulevaisuuden raaka-aineet 30

7 Johtopäätökset 32

Kirjallisuus 34

1 Johdanto

Fossiilisia öljystä valmistettavia polttoaineita käytetään erityisesti energian- ja sähköntuotannossa sekä liikennepolttoaineena. Öljyn käyttö tuottaa noin 32 prosenttia kaikista maailman hiilidioksidipäästöistä (Ritchie & Roser, 2022). Fossiilisten polttoaineiden käytön vähentäminen on yksi tärkeimmistä keinoista hiilidioksidipäästöjen vähentämiseen, joka auttaa torjumaan ilmastonmuutosta. Perinteisten polttoaineiden rinnalle on kehitetty uusiutuvista raaka-aineista kuten kasveista saatavista öljyistä valmistettavia polttoaineita, joita voidaan sekoittaa fossiilisiin polttoaineisiin tai käyttää sellaisenaan. Nämä uusiutuvat polttoaineet ovat tärkeitä työkaluja, joiden avulla kasvihuonekaasupäästöjä voidaan vähentää.

Biopolttoaineita valmistetaan useista erilaisista raaka-aineista, pääosin eläin- ja kasviperäisistä rasvoista ja öljyistä. Polttoaineita voidaan valmistaa myös erilaista tärkkelyspohjaisista kasveista kuten esimerkiksi maissista tai lignoselluloosapohjaisista raaka-aineista. Osaa valmistuksessa käytettävistä raaka-aineista käytetään ihmisravinnoksi, minkä takia niille on tärkeää löytää vaihtoehtoja ruoaksi kelpaamattomista raaka-aineista. Uusia syöttöaineeksi kelpaavia jätteeksi ja syömäkelvottomaksi luokiteltuja rasvoja ja öljyjä tutkitaan jatkuvasti.

Tässä työssä tutkitaan kirjallisuuskatsauksena nykyisiä käytössä olevia jäteöljyjä ja -rasvoja, joista pystytään tuottamaan biopolttoaineita. Lisäksi käsitellään näiden öljyjen ja rasvojen ominaisuuksia, rakenteita, tuotantomääriä ja esikäsittelyä. Työssä tutustutaan rasvoista ja öljystä valmistettuihin biopolttoaineisiin ja niiden yleisimpiin valmistustapoihin vetykäsittelyyn ja transesteröintiin. Vertaillaan näillä tuotantotavoilla saatavien polttoaineiden ominaisuuksia, kuten setaanilukua ja pakkaskestävyyttä, ja tutkitaan tulevaisuudessa mahdollisesti käyttöön otettavia raaka-aineita. Työn tarkoituksena on summata ja vertailla käytössä olevia öljyjä ja rasvoja ja pohtia, mitkä niistä ovat parhaimpia ja soveltuvimpia biopolttoaineiden valmistukseen.

2 Biopolttoaineet

Biopolttoaineeksi luokitellaan tuote, joka on valmistettu eläin- tai kasviperäisestä raaka-aineesta. Näihin kuuluvat esimerkiksi kasvit, levät ja eläinrasvat ja näiden erinäiset teolliset jätteet ja tähteet (Britannica, 2023). Erilaisia biopolttoaineita ovat muun muassa biokaasu, -etanoli, -diesel ja -lentopolttoaine, sekä uusiutuva diesel ja lentopolttoaine. Tässä työssä keskitytään pääosin biodieselin, uusiutuvan dieselin ja lentopolttoaineen valmistukseen ja valmistajiin. Transesteröinti ja vetykäsittely ovat tällä hetkellä yleisimmät tavat tuottaa uusiutuvaa dieseliä ja lentopolttoainetta sekä biodieseliä teollisessa mittakaavassa.

Biopolttoaineita luokitellaan eri sukupolviin niihin käytettyjen raaka-aineiden mukaan. Ensimmäisen sukupolven raaka-aineisiin lukeutuvat erilaiset ruokakasvit ja niiden uutteet. Näihin lukeutuvat esimerkiksi soija- ja rypsiöljy. Nämä raaka-aineet eivät ole niin kestäviä, koska ne kilpailevat ruoantuotannon kanssa samoista raaka-aineista. (Koul et al. 2019; Tirumareddy et al. 2022.)

Toisessa sukupolvessa raaka-aineet laajennettiin erilaisiin syömäkelvottomiin kasvin osiin, kuten esimerkiksi siemeniin, varsiin ja lehtiin. Lisäksi erilaiset ruoaksi kelpaamattomat kasvit kuten jatropat ja camelinat eli ruistankiot, otettiin käyttöön biopolttoaineiden tuotannossa. Toisen sukupolven raaka-aineet ovat kestävämpiä ensimmäiseen sukupolveen verrattuna, koska ne käyttävät ruoantuotantoon kelpaamattomia raaka-aineita. (Koul et al. 2019; Tirumareddy et al. 2022.)

Nykyinen eli kolmas sukupolvi toi useita erilaisia rasvoja tuotannon syöttöaineiksi. Näihin lukeutuvat eläin- ja kalanrasvat, käytetty paistorasva eli UCO sekä erilaiset levät. Näistä jo teollisessa tuotannossa ovat eläin- ja paistorasvat. Kolmannen ja neljännen sukupolven raaka-aineiden jaottelu kuitenkin vaihtelee hieman lähteen mukaan. (Koul et al. 2019; Tirumareddy et al. 2022.)

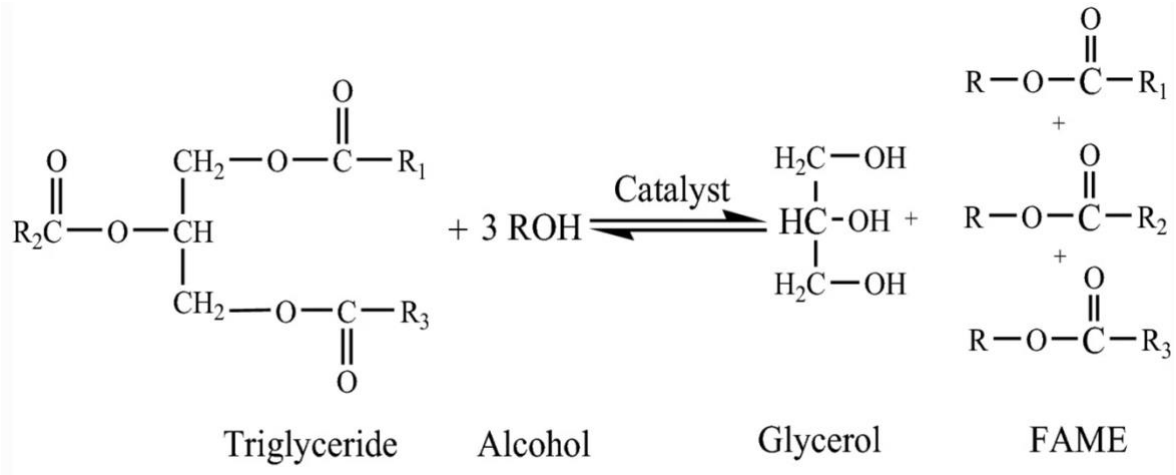
Neljännen sukupolven raaka-aineita kehitetään jatkuvasti. Niihin lukeutuvat muun muassa erilaiset mikrolevät ja rasvahappotähteet, jätevedestä kerättyjen eläin- ja kasviperäisten rasvojen hyödyntäminen sekä hiilidioksidin varastointi. Syöttöaineissa pyritään siirtymään jatkuvasti yhä huonolaatuisempiin ja hankalammin hyödynnettäviin raaka-aineisiin. (Neste, 2023a.)

2.1 Biopolttoaineiden valmistusprosessit

Biopolttoaineita voidaan valmistaa usealla eri tavalla. Tässä työssä kuitenkin keskitytään transesteröintiin ja vetykäsittelyyn. Transesteröinnissä saadaan lopputuotteena FAMEa eli rasvahapon metyyliesteriä eli perinteistä biodieseliä. Vetykäsittelyssä puolestaan saadaan HVOta eli vetykäsiteltyä kasviöljyä eli uusiutuvaa dieseliä tai lentopolttoainetta. Seuraavissa kappaleissa kerrotaan tarkemmin eri valmistusprosesseista ja niiden eroista.

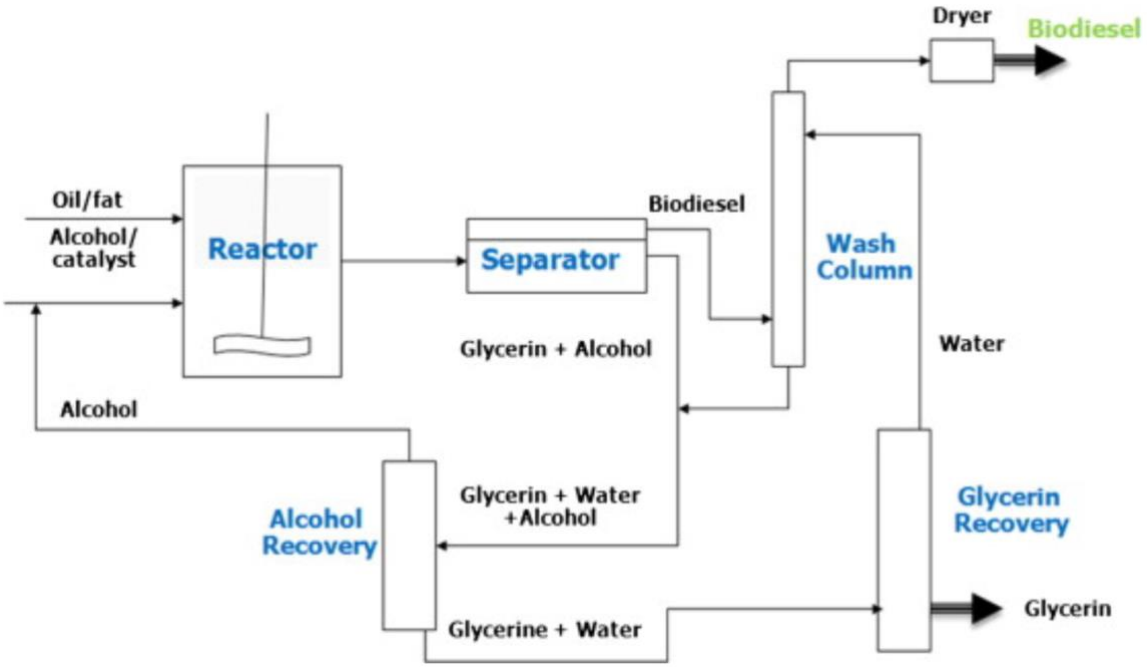
2.1.1 Fatty Acid Methyl Ester FAME

Transesteröinti on yksi yleisimmistä käytössä olevista tavoista tuottaa biodieseliä kasviöljyistä. Valmistusprosesseja on useita erilaisia, mutta niistä yleisimmin käytetyt ovat happo- tai emäskatalysoidut reaktiot. Tuotantotavasta riippumatta valmistusreaktiossa rasvan triglyseridit reagoivat metanolin kanssa muodostaen rasvahapon metyyliestereitä ja sivutuotteena glyserolia, joka erotetaan jatkokäyttöä varten. Jos käytettävä metanoli on valmistettu syntetisoimalla fossiilisesta maakaasusta, se tekee FAMEsta vähemmän kestävää. (Anneken et al. 2006.) Kuvassa 1 esitetään transesteröinnin valmistuksen kemiallinen reaktio.



Kuva 1. Transesteröinnin toimintaperiaate, jossa triglyseridi reagoi alkoholin kanssa muodostaen glyserolia ja FAMEa. R1, R2 ja R3 kuvaavat eri pituisia hiilivetyketjuja. (Aslam et al. 2022.)

Happo- ja emäskatalysoidut reaktiot jaetaan vielä homo- ja heterogeenisiin katalyyttireaktioihin. Muita käytössä olevia katalyyttityyppejä ovat muun muassa biokatalyytin käyttö, missä hyödynnetään bakteereja, katalyyttivapaa ja superkriittinen tuotantotapa, missä käytetään korkeaa painetta ja lämpötilaa. Lisäksi on olemassa kokeellisella tasolla hyödynnettäviä tuotantotapoja, kuten entsymaattinen, mikroaalto- ja ultraääniavusteinen transesteröinti. (Abbaszaadeh et al. 2012; Vyas et al. 2010.) Kuvassa 2 esitetään biodieselin valmistuksen prosessikaavio, missä reaktio on homogeenisesti katalysoitu. Prosessi koostuu reaktorista, separaattorista, pesukolonnista, biodieselin kuivaimesta sekä alkoholin ja glyserolin talteenottimista.



Kuva 2. Homogeenisellä katalyytillä katalysoidun biodieselin valmistuksen prosessikaavio. (Abbaszaadeh et al. 2012.)

Homogeenisessä katalyysissä käytettäviä katalyyttejä on kahta eri tyyppiä, emäs- ja happokatalyytit. Yleisesti käytössä olevat emäskatalyytit ovat kaliumhydroksidi, natriumhydroksidi, natrium- ja kaliummetoksidi. Happokatalyyteista puolestaan yleisimmät ovat rikki-, suola- ja fosforihappo. (Müller, 2019; Vyas et al. 2010.)

Emäskatalyytin käyttö on happokatalyyttiä suositumpaa, koska reaktio on emäskatalyytillä noin 4000 kertaa nopeampi. Toisaalta happokatalyytillä voidaan käsitellä hieman heikompilaatuisia rasvoja, jotka sisältävät suurempia määriä vapaita rasvahappoja. Heikompilaatuisten rasvojen vapaat rasvahapot deaktivoivat emäskatalyyttiä muodostaen

saippuaa, mikä heikentää huomattavasti saantoa ja konversiota. Homogeeninen emäskatalysoitu reaktio vaatii normaali-ilmanpaineen, noin 70°C lämpötilan sekä voimakkaan sekoituksen tapahtuakseen optimaalisella nopeudella. (Vyas et al. 2010.)

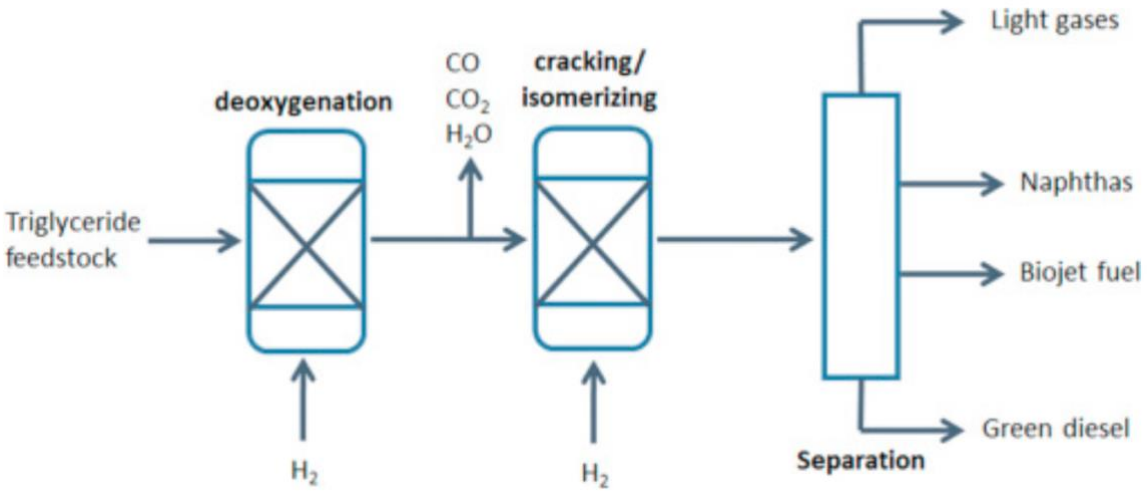
Heterogeenisellä katalyysillä on muutamia etuja ja eroja homogeeniseen katalyysiin verrattuna. Heterogeenisessä emäs- ja happokatalyysissä katalyytti toimii eri faasissa kuin homogeenisessä reaktiossa. Katalyytit ovat joko kiinteitä, vapaasti liikkuvia rakeita tai sitten kiintopetinä, eivätkä ne liukene seokseen lainkaan, joten niiden erottaminen tuotteista on tällöin huomattavasti helpompaa ja halvempaa. Yleisimmin käytettyjä katalyyttejä ovat emäspuolella erilaiset zeoliitit, kalsium-, magnesium- ja titaanioksidi. Happopuolella yleisesti käytettyjä ovat zirkonium-, volframi- ja tinasulfaatti sekä Nafion-NR50. Nafion on eräänlainen fluorattu hartsi. (Abbaszaadeh et al. 2012; Vyas et al. 2010.)

Aivan kuten homogeenisessä katalyysissä, myös heterogeenisessä katalyysissä emäskatalysoitu reaktio tapahtuu happokatalysoitua reaktiota nopeammin. Heterogeenisen katalyysin kiinteät katalyytit mahdollistavat myös korkeamman vapaan rasvahappopitoisuuden omaavien rasvojen käytön, kuten eläinrasvojen ja UCOn. Katalyysi ei myöskään tuota saippuaa ja vettä, joita homogeenisessä reaktiossa syntyy vapaiden rasvahappojen ja katalyyttien sivureaktiotuotteina. (Abbaszaadeh et al. 2012; Knothe et al. 2005; Vyas et al. 2010.)

2.1.2 Hydrotreated Vegetable Oil HVO

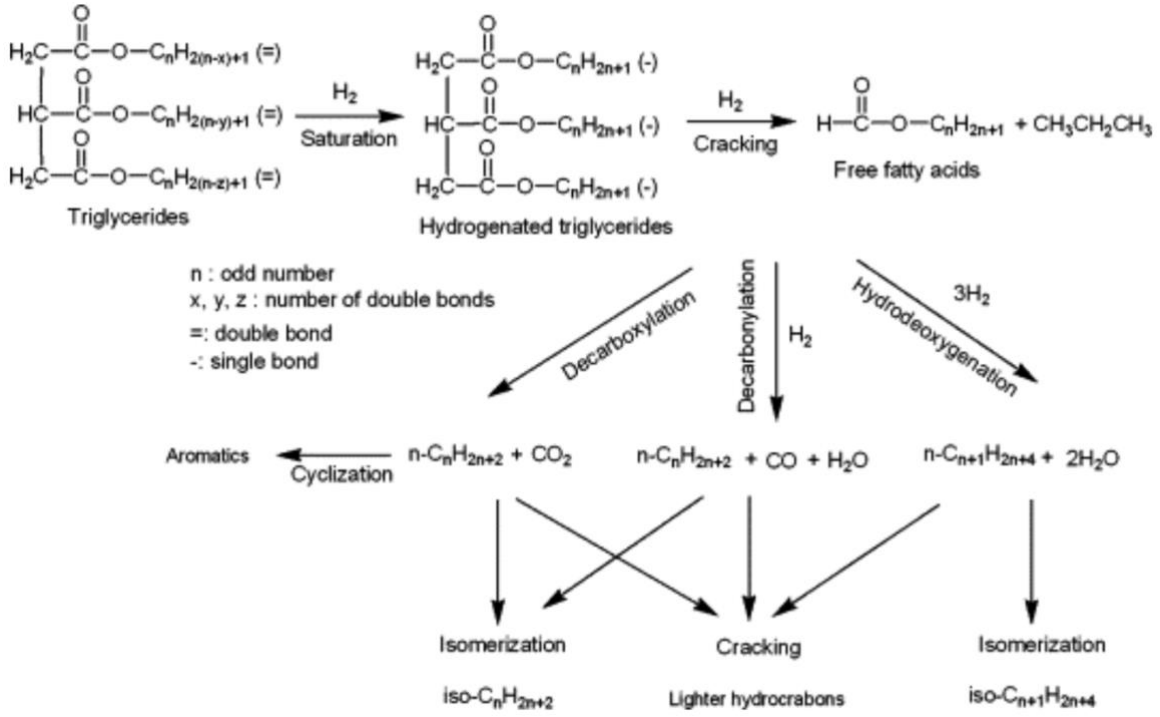
Vedynkäsittely on yksi tehokkaimmista tavoista tuottaa korkealaatuista uusiutuvaa dieseliä ja lentopolttoainetta erilaisista triglyserideistä. Valmis tuote on ominaisuuksiltaan huomattavasti FAMEa ja perinteistä fossiilista dieseliä parempaa. HVO on käytännössä täysin rikitöntä ja aromaattivapaata, ja sillä on korkea setaaniluku verrattuna fossiiliseen dieseliin (75–90 vs. 50–60). Setaaniluku kuvaa dieselpolttoaineen puristuksenkestävyyttä, jossa korkeampi luku tarkoittaa parempaa kestävyyttä. Vetykäsittelyllä tuotettua dieseliä ja lentopetrolia kutsutaan uusiutuvaksi eikä niistä puhuttaessa käytetä bio-etumerkkiä valmistustavan takia. Tulevaisuudessa HVOn tuotannossa pyritään käyttämään vihreää vetyä, jota valmistetaan vedestä elektrolyysin avulla. Tällä saadaan korvattua nykyinen fossiilisesta maakaasusta tai propaanista valmistettu vety. Vihreän vedyn avulla HVOsta saadaan yhä ympäristöystävällisempää ja kestävämpää. (Neste, 2016; No, 2019.) Kuvassa 3

esitetään uusiutuvan polttoaineen valmistusprosessi, joka koostuu hapenpoisto-, isomerointireaktorista ja erotuskolonnista.



Kuva 3. Uusiutuvan polttoaineen valmistusprosessi, jossa on syöttöaineena rasvaa. (Gutiérrez-Antonio et al. 2017.)

Tuotantoprosessissa esikäsitelty rasva syötetään reaktoriin, jossa se reagoi vedyn kanssa, jota on ylimäärin syöttöaineeseen eli rasvaan verrattuna. Reaktiossa rasvan triglyseridit hajoavat pitkäketjuisiksi tyydyttyneiksi hiilivedyiksi, koska ennen irtoamista glyserolista tyydyttymättömien rasvahappojen kaksoissidokset hajoavat. Reaktion edetessä vedytyksessä hiilivedyistä irtoaa happea ja rikkiä, minkä lisäksi niiden aromaattiset rakenteet hajoavat. Tällöin saadaan tuotteena pitkäketjuisia parafiinisia eli kaksoissidoksettomia hiilivetyjä, joita tarvittaessa jatkokäsitellään isomeroinnilla, jotta voidaan saavuttaa halutut kylmäominaisuudet. Isomeroinnissa hiilivedyn rakennetta haaroitetaan eli transformoidaan, jolloin sen kemiallinen rakenne muuttuu. Prosessissa syntyy myös huomattava määrä uusiutuvaa propaania triglyserideistä irtoavasta glyserolista, josta irtoaa kaikki happimolekyylit. Lopputuotteena saadaan myös pieniä määriä petroli- ja bensaluokan hiilivetyjä. Sivutuotteina syntyy suuret määrät vettä, hiilidioksidia ja hiilimonoksidia, jotka erotetaan ennen isomerointiprosessia. (Knothe, 2010; Koul et al. 2019; Vivadinar & Purwanto, 2021.) Kuvassa 4 esitetään vetykäsittelyn kemiallinen prosessi ja sen eri vaiheet.



Kuva 4. Vetykäsiteltävän triglyseridin reitti alusta aina lopputuotteeksi saakka. (Veriansyah et al. 2012.)

Prosessin onnistumisen kannalta tärkeässä roolissa ovat reaktoreissa käytettävät katalyytit, joiden avulla tuotteesta saadaan tasalaatuista. HVOn valmistusprosessissa yleisimmin käytössä olevat katalyytit ovat nikkeli-molybdeeni, koboltti-molybdeeni, palladium, platina ja rutenium, mitkä ovat sulfidoituja. Tutkimuskäytössä hyödynnetään myös muita metallipohjaisia katalyyttejä, kuten renium ja volframi. Prosessissa käytetään myös tukimetalleja sääätelemään reaktion aktiivisuutta, parantamaan kylmäominaisuuksia, ja tehostamaan hiilivedyistä poistettavien ei-haluttujen komponenttien kuten rikin ja typen poistoa. Yleisimpiä tukimetalleja ovat erilaiset zeoliitit, jotka toimivat ominaisuuksien parantajina, ja alumiinioksidi, joka toimii reaktiossa rikinpoistajana. (Knothe, 2010; Koul et al. 2019; Tirumareddy et al. 2022.)

HVOn valmistus vaatii kovemmat reaktio-olosuhteet transesteröintiin verrattuna. Vetykäsittely tehdään noin 300–400°C lämpötilassa ja 5–20 MPa korkeassa paineessa, kun vetyä on ylimäärin rasvan määrään verrattuna. Reaktion paine ja lämpötilat ovat riippuvaisia käytettävästä katalyytistä ja prosessoitavasta rasvasta. Vetykäsittelyn jälkeisessä isomerointireaktiossa lämpötila ja paine ovat samaa luokkaa kuin vetykäsittelyreaktiossa. Lämpötilaa ei saa nostaa reaktorissa liian korkealle, jotta vältytään liialta hiilivetyjen

krakkautumiselta. Krakkautuminen ei ole toivottu reaktio, koska se alentaa dieselin saantoa synnyttämällä lyhyempiä hiilivetyketjuja, jotka eivät välttämättä sovellu dieseliksi vaan bensiiniksi. Nämä syntyvät kevyemmät jakeet ovat vähemmän arvokkaita dieseljakeisiin verrattuna. (Gutiérrez-Antonio et al. 2017; Koul et al. 2019; Tirumareddy et al. 2022.)

2.2 Tuotteiden erot

Transesteröinnin ja vetykäsittelyn avulla valmistetuilla lopputuotteilla on useita eri fysikaalisia ja kemiallisia eroja. Rashi Koul (2019) esittää artikkelissaan kahdeksan merkittävintä eroa uusiutuvan dieselin ja biodieselin välillä. HVOlla on samanlaiset fysiokemialliset ominaisuudet kuin fossiilisella dieselillä, jonka ominaisuusvaatimukset on määritelty kansainvälisellä dieselpolttoaineen standardilla ASTM D 975. HVOn kulutus on pienempi, koska sen energiasisältö on korkeampi kuin biodieselillä. Tämä johtuu osin biodieselin sisältämästä hapesta, joka alentaa sen energia-arvoa. (Koul et al. 2019.)

FAME ei sovellu käytettäväksi sellaisenaan, vaikka sen setaaniluku on hieman korkeampi kuin fossiilisella dieselillä. Sen tiheys on uusiutuvaa dieseliä korkeampi, minkä takia auton polttoainepumput eivät välttämättä kestä sitä. Biodieselin säilyvyys ja kylmäominaisuudet ovat HVOta huonommat, koska biodieselin rakenteessa on suuri määrä happea. Tämä happi on hyvin altis sitomaan itseensä vettä ja muodostamaan sitä, mikä voi aiheuttaa levän muodostumista polttoainetankkiin. Tällöin polttoainejärjestelmä ja moottori ovat vaarassa vaurioitua. Biodieselin palaminen synnyttää pienhiukkasia ja aiheuttaa myös moottorin ja sen osien nokeentumista. FAME saattaa myös sisältää tyydyttymättömiä hiilivetyketjuja, jotka ovat epästabiileja ja saattavat hapettua helposti. Näiden ongelmien takia biodieselin määrä fossiilisessa dieselissä on rajattu maksimissaan seitsemään prosenttiin. (Koul et al. 2019.)

HVOlla on FAMEa matalampi viskositeetti, korkeampi setaaniluku ja leimahduspiste. Tämä johtuu uusiutuvan dieselin hiilivetyjen rakenteesta, joka koostuu pääosin i- ja n-parafiineista. Uusiutuvaa dieseliä voidaan siis käyttää sellaisenaan eli drop-in polttoaineena korvaamaan jopa 100 % fossiilisesta polttoaineesta tai sekoittaa fossiiliseen dieseliin parantamaan sen ominaisuuksia. HVOta voidaan valmistaa samoilla kylmäominaisuuksilla kuin fossiilista dieseliä. Biodieselillä sen sijaan on haasteita kylmäkäytettävyyden kanssa jo +5°C lämpötiloissa. (Koul et al. 2019; Neste, 2016.)

2.3 Biopolttoaineiden valmistajat ja tuotantomäärät

Maailmassa on tällä hetkellä useita kymmeniä, ellei satoja FAMEn valmistajia, kun taas merkittäviä HVOn valmistajia on maailmalla puolestaan vain noin 20 (Absolute Reports, 2022). Suomalaisella polttoaineen jalostusyhtiö Nesteellä on uusiutuvan dieselin ja lentopolttoaineen valmistajista suurin markkinaosuus maailmassa noin 50 % (Aslam et al. 2022; YLE 2019). Suomessa toimii kaksi HVOn tuotantolaitosta: UPM Oyj:n Lappeenrannan biojalostamo ja Nesteen Kilpilahden jalostamo. Yritykset käyttävät uusiutuvan dieselin valmistuksessaan eri raaka-aineita: UPM raakamäntyöljyä (UPM, 2023.) ja Neste eläin- ja kasvirasvoja, joita se jalostaa omalla NEXBTL-tekniikallaan. (Neste, 2023b.) Kolmas suuri HVOn valmistaja Pohjoismaissa on ruotsalainen Sunpine, joka tuottaa Pohjois-Ruotsin Piitimessä raakamäntydieseliä raakamäntyöljystä kuten UPM. Tuote ei ole kuitenkaan valmista käytettäväksi sellaisenaan, tosin kuin Nesteen ja UPM:n uusiutuvat dieselit. Ruotsalainen öljy-yhtiö Preem jalostaa Sunpinen mäntydieselin lopputuotteeksi, johon on sekoitettu fossiilista dieseliä. (Sunpine, 2023.) Ruotsalainen metsäteollisuusyhtiö SCA ja suomalainen energiayhtiö ST1 rakentavat myös raakamäntyöljyä raaka-aineenaan käyttävää HVOn tuotantolaitosta Göteborgiin, jonka on tarkoitus valmistua vuonna 2023 (SCA, 2022).

HVOn yhteenlaskettu tuotantokapasiteetti maailmalla on tällä hetkellä noin 15 miljardia litraa vuodessa. Tästä pääosa tuotetaan Euroopassa, mutta Yhdysvalloissa on tällä hetkellä rakenteilla useita uusia tuotantolaitoksia ja laajennuksia. Kapasiteetin ennustetaan kasvavan jopa 20 miljardiin litraan vuodessa kysynnän kasvaessa jatkuvasti, kun useammat yritykset siirtyvät vähäpäästöisempiin polttoaineisiin. Lisäksi uusia tuotantolaitoksia rakennetaan ja valmistuu. (IEA, 2021.)

Uusiutuvaa lentopolttoainetta eli SAF:ia valmistettiin vuonna 2022 Kansainvälisen ilmakuljetusliiton IATA:n arvioiden mukaan noin 300–450 miljoonaa litraa. Tuotannon arvioidaan kasvavan vuositasolla jopa 30 miljardiin litraan vuoteen 2030 mennessä. Monet lentoyhtiöt pyrkivät siirtymään uusiutuviin lentopolttoaineisiin vähentääkseen nettohiilidioksidipäästönsä nollaan vuoteen 2050 mennessä. SAF:n tuotantomäärän tulisi olla noin 450 miljardia litraa, jotta päästövähennykset olisivat mahdollisia saavuttaa. (IATA, 2022; IEA, 2021.)

Biodieselin tuotantomäärät ovat nousseet tasaisesti vuosittain. Vuonna 2022 tuotettiin Kansainvälisen energiajärjestö IEA:n arvion mukaan noin 50 miljardia litraa biodieseliä. Tuotantomäärät jatkavat kasvuaan, koska biodiesel toimii yhä merkittävänä fossiiliseen dieseliin sekoitettavana biokomponenttina maailmalla. (IEA, 2021.)

3 Jäterasvat

Maailmalla syntyy joka päivä useita tuhansia tonneja erilaisia jäterasvoja esimerkiksi elintarviketeollisuudessa, joille ei välttämättä ole minkäänlaista loppukäyttöä tai ne eivät sovellu ihmis- tai eläinravinnoksi. Kiertotalouden kannalta onkin siis erittäin tärkeää, että tällaiset ruoaksi kelpaamattomat rasvat, jätteet ja tähteet saadaan hyötykäyttöön.

Jäterasvat sisältävät erilaisia määriä vapaita rasvahappoja eli FFAta. Vapaiden rasvahappojen määrä eri rasvoissa vaihtelee suuresti. Eläinrasvat voivat sisältää useita kymmeniä prosentteja vapaita rasvahappoja, kun taas kasviöljyt vain muutamia prosentteja tai prosentin kymmenyksiä. Rasvahapot voidaan jakaa kahteen eri osaan: tyydyttyneisiin ja tyydyttymättömiin rasvahappoihin. Tyydyttyneet rasvahapot eivät sisällä lainkaan hiiliatomien välisiä kaksoissidoksia, kun taas tyydyttymättömät sisältävät. Tyydyttymättömät rasvahapot voidaan jakaa vielä kerta- ja monityydyttyneisiin rasvahappoihin. Kertatyydyttyneissä on nimensä mukaisesti rakenteessaan vain yksi kaksoissidos, kun taas monityydyttyneissä on useampia kaksoissidoksia. (Ndiaye et al. 2020.)

Erilaisten kasvirasvojen käyttöä dieselpolttoaineena oli tutkittu jo ennen 1970-luvun öljykriisiä, jolloin kehitys lähti vauhtiin. Dieselmoottorin keksijän, saksalaisen Rudolf Dieselin kehittämä ensimmäinen moottori toimi maapähkinäöljyllä vuoden 1900 Pariisin maailmannäyttelyssä. (Knothe, 2005.)

Seuraavissa luvuissa tutustutaan muutamiin käytössä oleviin jäterasvoihin ja -öljyihin tarkemmin. Luvuissa käydään läpi rasvojen rakennetta ja ominaisuuksia, kuten vapaiden rasvahappojen osuutta rakenteesta. Osa käsiteltävistä rasvoista on syömäkelpoisia ja osa on luokiteltu jätteeksi tai ei ole muuten syömäkelpoista.

3.1 Eläinrasvat

Eläinperäisillä rasvoilla tarkoitetaan tässä asiayhteydessä jätteeksi päätyneitä ruoaksi kelpaamattomia eläimen tai ruhon osia. Näihin kuuluvat erilaiset elintarviketeollisuudesta syntyvien sivuvirtojen jätteet ja tähteet, kuten esimerkiksi naudan, lampaan ja ankan tali,

lihaöljy, kananrasva ja sianihra. Näille tuotteille ei ole kehitetty vielä muuta hyödyllistä kierrätystapaa tai jatkokäyttöä uusiutuvan polttoaineen tai biodieselin valmistuksen lisäksi, joten polttoaineiden valmistus on hyvä ja tehokas tapa kierrättää nämä jätteet. Jätestatuksen takia eläinperäiset jäterasvat ovat yleensä kasvirasvoja halvempia ja helpommin saatavilla, koska monet kasvirasvat ovat syömäkelpoisiä ja niitä käytetään ruoaksi. Maailmassa tuotetaan suuria määriä eläinperäistä jäterasvaa, josta vuonna 2019 EU:ssa käytettiin noin 800 tuhatta tonnia biodieselin valmistukseen. Yhdysvalloissa puolestaan käytettiin noin 450 tuhatta tonnia eläinrasvoja biodieselin valmistukseen. Todelliset määrät ovat suurempia, koska mukaan ei ole laskettu uusiutuvan polttoaineen valmistukseen käytettyjä määriä. (Dimitriadis et al. 2022; Encinar et al. 2011; Ndiaye et al. 2020.)

Euroopan Unionin alueella syömäkelvottomat eläinrasvat jaetaan kolmeen kategoriaan niiden aiheuttaman tautiriskin mukaan. Ensimmäiseen kategoriaan kuuluvat korkeimman riskin aiheuttajat, joita ei saa käyttää muuhun kuin uusiutuvan polttoaineen tuotantoon tai polttoon. Käyttö kuitenkin vaatii esikäsittelyn, jotta mahdolliset patogeenit saadaan poistettua. Toisen ja kolmannen kategorian tuotteita voidaan käyttää lannoitteina, mutta ainoastaan kolmannen kategorian tuotteita voidaan käyttää eläinten ruokintaan. Näidenkin kategorioiden tuotteet vaativat esikäsittelyä ennen uusiokäyttöä. (European Commission, 2023.)

Eläinperäiset rasvat koostuvat pääosin triglyseridеistä, vedestä, proteiineista ja erilaisista mineraaleista, kuten magnesiumista, fosforista, kaliumista ja natriumista. Kuten kasvirasvat, eläinrasvat sisältävät pieniä määriä di- ja monoglyseridejä. Eläinrasvat sisältävät yleensä suuria määriä vapaita rasvahappoja. Rasvat luokitellaan keltaiseksi ja ruskeaksi rasvaksi niiden vapaiden rasvahappojen pitoisuuden mukaan. Keltaiseksi rasvaksi luokitellaan rasvat, joiden FFA-pitoisuus on alle 15 %. Loput rasvat, joiden FFA-pitoisuus ylittää 15 %, luokitellaan ruskeaksi rasvaksi. Keltaista ja ruskeaa rasvaa käytetään myös puhuttaessa käytetyistä paistorasvoista, joten niitä käsitellään myös luvussa 3.6. (Bankovic-Ilic et al. 2014; Ndiaye et al. 2020.)

Eläinrasvoilla on hieman erilaisia rasvahappokoostumuksia lähtörasvan mukaan, esimerkiksi kananrasva sisältää vähemmän linoleenihappoa kuin ihra. Pääosin eläinperäiset rasvahapot koostuvat noin 80–90-prosenttisesti palmitiini-, oleiini- ja linolihapoista. Muita merkittäviä rasvahappoja ovat steariini- ja linoleenihappo, mutta niiden yhteenlaskettu osuus vaihtelee muutamasta prosentista noin viiteentoista prosenttiin. Eläinrasvoille on tyypillistä

korkeampi tyydyttyneiden rasvahappojen eli tässä yhteydessä palmitiini- ja steariinihappojen määrä, joka vaihtelee noin 20–50 % välillä. (Alptekin et al. 2015; Bankovic-Ilic et al. 2014.)

3.2 Kalanrasvat

Kalanrasvat ja öljyt koostuvat eläinrasvojen tavoin pääosin elintarviketeollisuudesta syntyvistä jätevirroista, jotka eivät sovellu ihmisravinnoksi. Yleisimpiä kaloja, joiden rasvaa voidaan käyttää uusiutuvan polttoaineen tuotantoon, ovat esimerkiksi lohi, tonnikala, makrillit ja turska. Syntyviin jätteisiin lukeutuvat esimerkiksi kalannahkat, -pyrstöt, -päät ja muut sisäelimet. Osa näistä soveltuu eläinten tai kalojen rehuksi, mutta vain ne osat, jotka ovat eläinrasvojen tavoin luokiteltuja toiseen tai kolmanteen kategoriaan (European Commission 2023). Kalan koko painosta on syömäkelpoisten osien poistamisen jälkeen jätettä noin 20–60 % riippuen kalalajista. Syntyvän jätteen rasvapitoisuus on hyvin korkea, mikä mahdollistaa laadukkaan uusiutuvan polttoaineen valmistamisen. Korkean rasvapitoisuuden vuoksi raaka kalaöljy soveltuukin poltettavaksi erilaisissa polttokattiloissa sellaisenaan, mutta se saattaa aiheuttaa korkeita hiukkaspäästöjä. (Amruth & Sudev, 2019; Costa et al. 2013; Garcia-Moreno et al. 2014.)

Kalan jätteitä, joista rasva saadaan, syntyy massiivisia määriä vuodessa. Kalan jätteitä syntyi vuonna 2015 noin 50 miljoonaa tonnia, jos noin puolet kalan painosta luokitellaan jätteeksi. Kun tähän lisätään vielä arvio kalankasvatuksesta syntyneestä jätteestä, luku nousee noin 75 miljoonaan tonniin. Suurta osaa kaikesta syntyvästä jätteestä ei koskaan hyödynnetä, vaan ne heitetään pois esimerkiksi takaisin mereen. Toinen merkittävä osa jätteestä päätyy uudelleen rehuksi eläimille ja kalankasvattamoille, ja hyvin pieni osa päätyy myös ihmisravinnoksi. Kalan jätteiden hyödyntäminen on yksi potentiaalisimmista uusiutuvan polttoaineen raaka-aineista, koska jätettä syntyy erittäin suuria määriä, josta suurta osaa ei käytetä mihinkään. (Ritchie & Roser, 2021.)

Vapaiden rasvahappojen määrä kalassa vaihtelee lajin mukaan noin 0,6–4,5 % välillä (Aryee et al. 2009). Määrä on alhainen, mikä mahdollistaa myös biodieselin tuotannon suhteellisen helposti. Kalanrasvan ja öljyjen rasvahappokoostumus on jakautunut tasaisesti sisältäen eniten oleiini-, palmitoleiini- ja palmitiinihappoa. Rasvat sisältävät merkittäviä määriä monityydyttymättömiä ja pitkäketjuisia rasvahappoja, jopa 50 %. Kalan jätteet sisältävätkin

huomattavia määriä erittäin terveellisiä omega-3 rasvahappoja, jotka ovat tärkeitä ihmiselle. Yksi merkittävä pitkäketjuinen omega-3 rasvahappo on dokosaheksaeenihappo (C22:6). Niiden terveysvaikutusten takia arvokkaita rasvoja pyritään ottamaan talteen transesteröinnin sivuprosessista, jossa monityydyttymättömät rasvahapot erotetaan muista komponenteista (Enascuta et al. 2018). Monityydyttymättömät rasvahapot ovat epästabiileja ja alttiita hapettumaan eli härskiintymään helposti, mikä aiheuttaa kalan mädäntyessä tunnusomaisen pahan hajun. (Costa et al. 2013; Garcia-Moreno et al. 2014.)

3.3 Kasviöljyt

Erilaisia kasviöljyjä on käytetty jo varhaisessa vaiheessa biodieselin ja myöhemmin uusiutuvan dieselin ja lentopolttoaineen tuotantoon. Kasviöljyt voidaan jakaa syömäkelpoisiin ja syömäkelvottomiin öljyihin. Syömäkelpoisiin öljyihin lukeutuvat esimerkiksi rypsi-, soija-, oliivi- ja palmuöljy, kun taas syömäkelvottomia kasveja ovat esimerkiksi ruistankio ja öljyjatropa. Syömäkelpoisten öljyjen käyttöä on pyritty jatkuvasti vähentämään biopolttoaineiden tuotannossa, jotta öljyt voidaan käyttää hyödyksi elintarvikkeiden valmistukseen.

Kaikki käsittelemättömät kasviöljyt koostuvat lähes kokonaan (n. 96–98 %) triglyseridei stä. Jäljelle jäävät pari prosenttia voivat kuitenkin vaikuttaa voimakkaastikin öljyn laatuun. Yleisimmät aineet ovat vapaat rasvahapot ja fosfolipidit. Näiden prosentuaaliset osuudet vaihtelevat muutamista prosenteista (<4 %) prosentin kymmenesosiin. Muita pieniä kasviöljyjen komponentteja ovat erilaiset tokoferolit eli kasvin omat antioksidantit, sterolit, väriaineet ja metallijäämät. Näiden pitoisuudet vaihtelevat ppm:issä. (Gupta, 2017.)

Seuraavissa alaluvuissa esitetään muutamia kasviöljyjä, niiden rakenteita ja soveltuvuutta biopolttoaineiden valmistukseen.

3.3.1 Rypsiöljy

Rypsiöljy on yksi yleisimmin biodieselin tuotantoon käytetty kasviöljy, joka on erityisesti käytetty Euroopassa. Noin 70 % biodieselistä tuotettiin rypsiöljystä Euroopassa vuonna 2010. Rypsin siemenistä erotettava öljy on myös syömäkelpoista eli sitä voidaan käyttää ruoantuotantoon. Rypsistä jäljelle jäävää osaa voidaan jatkohyödyntää vain rehuksi.

(McKeon, 2016.) Maailmalla kulutettiin vuosina 2019/20 noin 28 miljoonaa tonnia rypsiöljyä, josta pääosa päätyi ruoantuotantoon (Statista, 2022a).

Rypsin öljy koostuu noin 50–60 prosenttisesti kertatyydyttymättömästä oleiinihaposta. Muita yleisimpiä rasvahappoja ovat monityydyttymättömät linoli- ja linoleenihapot. Nämä tyydyttymättömät rasvahapot muodostavat rypsiöljyn rasvahapporakenteesta jopa yli 90 %, mikä mahdollistaa rypsiöljylle tunnusomaisen matalan viskositeetin ja samepisteen. Samepiste eli alin varastointilämpötila tarkoittaa alinta lämpötilaa, jossa dieselin parafiiniset hiilivedyt alkavat kiteytyä ja polttoaine alkaa sameutua. Biodieselin raaka-aineena käytettynä rypsin matala samepiste tuo etua muihin kasviöljyihin verrattuna. (Gupta & Demirbas, 2010; Hyvönen et al. 1993.)

3.3.2 Soijaöljy

Soijaöljy on rypsiöljyn tavoin erittäin laajasti elintarviketeollisuudessa käytössä oleva raaka-aine, ja se on biodieselin valmistuksessa käytetyin raaka-aine Pohjois-Amerikassa. Soijaöljy valmistetaan puristamalla öljy pavuista, jolloin sivutuotteena syntyy soijarouhetta ja soijalesitiiniä. Soijarouhetta voidaan käyttää ihmisravintona tai eläinten rehuna, kun taas soijalesitiiniä käytetään elintarvikkeissa lisäaineena. Soijaöljyä tuotettiin vuosina 2021–22 noin 62 miljoonaa tonnia, pääosin elintarvikekäyttöön (SOPA, 2022). Soijan tuotanto vaatii huomattavasti vähemmän typpipohjaisia lannoitteita, jotka aiheuttavat viljelyssä suuria energiakustannuksia. (Karmakar et al. 2010.)

Soijan sisältämät rasvahapot koostuvat pääosin 18 hiilen rasvahappoketjuista, joista pääosa on linoleenihappoa, noin 50 % soijaöljyn koko sisällöstä. Monikertatyydyttymättömät rasvahapot muodostavat soijaöljyn rakenteesta noin 80–85 %, mistä isoin osa on linolihapon lisäksi oleiini- ja linoleenihappoa. Näiden happojen lisäksi merkittävä komponentti on palmitiinihappo, jonka osuus soijaöljystä on noin 10 %. Soijaöljy sisältää myös noin prosentin verran pitkäketjuisia rasvahappoja. Soijaöljy sisältää noin 1–3 prosenttia fosfolipidejä, jotka ovat triglyseridien tapaisia epäpuhtauksia, mutta niissä on yhdessä ketjussa glyseroliin kiinnittynyt fosforihappo. Fosfolipidit poistetaan kasviöljystä, jotta ne eivät aiheuta ongelmia lopputuotteen käytössä, esimerkiksi likaa tai vaurioita moottoria. Fosfolipidien poistoa käsitellään tarkemmin luvussa 4. (Gupta & Demirbas, 2010; Gupta, 2017; Hyvönen et al. 1993.)

3.3.3 Palmuöljy, palmuöljyn rasvahappotisle ja palmujätevesiliete

Palmuöljy on maailman eniten käytetty ja tuotettu kasviöljy. Palmuöljyä saadaan öljypalmusta, joka on monivuotinen palmukasvi, jota viljellään erityisesti Indonesiassa ja Malesiassa. Maat ovatkin maailman suurimpia palmuöljyn tuottajamaita. Raakapalmuöljyä saadaan öljypalmun hedelmistä puristamalla, mutta myös hedelmän kahdesta tai kolmesta siemenestä saadaan puristamalla palmuydinöljyä. Öljyjä saadaan kahta lajia, joista ydinöljyä käytetään lähes pelkästään elintarvikkeena. Raakapalmuöljy jatkotislataan, jotta siitä saadaan erotettua vapaat rasvahapot ja muut härskiintyneet rasvat. Jatkotislauksesta saadaan haluttua lopputuotetta eli palmuöljyä. Palmuöljyä käytetään pääosin elintarvikkeena ja paistorasvana, mutta sitä on kasvavissa määrin käytetty biodieselin ja uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineena. Palmuöljyä tuotettiin vuosien 2020–21 aikana noin 73 miljoonaa tonnia (Statista, 2022b). (Arvidsson et al. 2011; Karmakar et al. 2010.)

Palmuöljyn rasvahappotisle PFAD ja palmujätevesiliete POME ovat jätteitä, joita saadaan palmuöljyn tuotannosta syntyvinä jäte- ja sivuvirtoina. Palmujätevesiliete on nimensä mukaisesti jätevettä, jota syntyy palmuöljyn valmistusprosessissa. Lietettä syntyy hyvin suuria määriä, esimerkiksi vuonna 2015 sitä tuotettiin yli 60 miljoonaa tonnia pelkästään Indonesiassa ja Malesiassa. POME sisältää palmuöljyn vesiliukoisia rasvoja ja muita veteen liuenneita öljypalmun hedelmän osia kuten palmukuituja. POMEa hyötykäytetään pääosin biokaasun tuotantoon mädätyksen avulla, mutta yhä suuri osa kaadetaan pois luontoon. Tämän takia olisi tehokkainta sekä ympäristöystävällisintä ottaa mahdollisimman suuri osa luontoon päätyvästä lietteestä talteen, jotta sitä saataisiin hyödynnettyä esimerkiksi uusiutuvien polttoaineiden tuotantoon. (Arvidsson et al. 2011; Nasrin et al. 2022.)

PFAD puolestaan on raakapalmuöljyn tislauksessa hapon- ja hajunpoistoprosessivaiheessa erotettava huonolaatuinen sivutuote, joka ei ole syömäkelpoista. Tislettä syntyy erotusprosessissa noin 3 miljoonaa tonnia vuodessa koko maailmassa. Se on luokiteltu prosessijätteeksi useassa maassa, mikä tekee siitä erittäin halpaa ja houkuttelevaa uusiutuvien polttoaineiden valmistukseen. PFADia voidaan käyttää saippuantuotannossa, eläinten rehuna ja oleokemikaalien tuotannossa. Tuote sisältää useita raakapalmuöljyn epäpuhtauksia ja härskiintyneitä rasvoja, jotka tulee poistaa, jotta palmuöljystä saadaan elintarvikekäyttöön soveltuvaa. (Baharudin et al. 2020; Gapor, 2010; Xu et al. 2020.)

Palmuöljyn yleisimmät rasvahapot ovat palmitiini- ja oleiinihappo, jotka muodostavat sen rakenteesta noin 80 prosenttia. Lisäksi linolihappoa on noin 10 prosenttia. Tyydyttyneiden rasvahappojen eli palmitiini- ja steariinihappojen merkittävä osuus (noin 50 %) rakenteesta tekee palmuöljystä erinomaisen uusiutuvan polttoaineen ja biodieselin raaka-aineen, koska se vaatii valmistuksessa huomattavasti vähemmän vetyä ja on stabiili biodieselissä. Palmuöljyn ongelmana on kuitenkin sademetsien hakkuu, jota tehdään öljypalmuviljelmien laajennuksien takia. Palmuöljyä olisi myös järkevämpää käyttää ruokaan kuin polttoaineen valmistukseen. (Gupta & Demirbas, 2010.)

PFAD koostuu pääosin (n. 80 %) vapaista rasvahapoista sekä mono- ja diglyserideistä (n. 15 %). Pienemmistä komponenteista merkittävin on E-vitamiini, jonka mahdollista talteenottoa olisi järkevää tutkia. Tisleen merkittävimmät rasvahapot ovat palmuöljyn tavoin palmitiini- ja oleiinihappo. Myös linoli- ja steariinihappo muodostavat noin 15 prosentin osuuden PFADin rakenteesta. (Baharudin et al. 2020.)

3.4 Maissiöljy ja tekninen maissiöljy TCO

Maissiöljy on maissin jyvien alkioista puristamalla tai liuotinuuton avulla tuotettua öljyä, jota käytetään erityisesti ruoantuotantoon. Siksi sen käyttö biodieselin tai uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa on hyvin vähäistä. Tuotetusta maissista käytetään kuitenkin merkittävä osa bioetanolin valmistukseen. Maissiöljyä tuotetaan eniten Yhdysvalloissa, jossa tuotetaan myös eniten maissia koko maailmassa. Maissiöljyä tuotettiin maailmalla vuonna 2020 noin 3,3 miljoonaa tonnia. Maissista tuotetaan öljyn lisäksi erilaisia maissijauhoja, -jyviä ja -tärkkelystä, joita voidaan hyödyntää eläinten rehuina tai ihmisravintona. (FAOSTAT, 2023; Veljkovic et al. 2018.)

Maissia käsitellään kuiva- ja/tai märkäjyrsinnällä, jotta halutut tuotteet saadaan erotettua siitä. Kuivajyrsinnällä tuotetaan enimmäkseen erilaisia rehukäyttöön ja etanolin tuotantoon soveltuvia jakeita, kun taas märkäjyrsinnällä tuotetaan pääosin erilaisia elintarvikekäyttöön soveltuvia komponentteja kuten tärkkelystä, maissiöljyä ja makeutusaineita. Maissiöljyn tuotantoon käytetään mieluummin liuotinuuttoa kuin kylmäpuristusta, koska uutolla mahdollistetaan parempi öljyn saanto puristukseen verrattuna. Molemmat tuotantotavat ovat märkäjyrsinnän eri vaiheita. (E4tech, 2019; Veljkovic et al. 2018.)

Tekninen maissiöljy TCO on etanolin ja eläinrehun tuotantoprosessissa sivutuotteena syntyvä syömäkelvoton tähde, jota tuotettiin vuonna 2017 noin 4,3 miljoonaa tonnia. Joissain maissa, kuten EU-maissa, se luokitellaan sivutuotteeksi tähteen sijaan. Pääosa kaikesta maailman TCOsta tuotetaan Yhdysvalloissa. TCOta voidaan käyttää uusiutuvien polttoaineiden tuotannon lisäksi eläinrehun lisäaineena. Öljyä syntyy, kun kuivajyrsinnässä syntyneitä jakeita käytetään etanolin tuotantoon, ja etanolin tuotannosta jää yli mäskin tyyppistä lietettä eli DDGSää, josta on tislattu etanoli pois. Öljy erotetaan mäskistä sentrifugoimalla, ja sitä saadaan talteen noin 200–450 g per yksi busheli eli noin 35 litraa. TCOta ei usein oteta laisinkaan talteen DDGSstä, vaan se jätetään lietteeseen kasvattamaan siitä saatavan rehun ravintoarvoja. Teknisen maissiöljyn merkittävin ero tavalliseen maissiöljyyn on sen vapaa rasvahappopitoisuus, joka voi TCOlla olla jopa 20 %. Maissiöljyllä vapaa rasvahappopitoisuus on noin kolmen prosentin luokkaa. TCO on koostumukseltaan muuten hyvin samanlainen maissiöljyyn verrattuna. (E4tech, 2019.)

Maissin öljy sisältää suuria määriä tyydyttymättömiä rasvahappoja kuten oleiini- ja linolihappoa. Linolihappo muodostaa noin 50–60 % maissiöljyn rasvahapoista, ja oleiinihappo puolestaan noin 25 %. Merkittävimmät tyydyttyneet rasvahapot ovat palmitiinihappo, jota öljy sisältää noin 10 %, ja steariinihappo, jota on noin kaksi prosenttia. Maissiöljy sisältää myös huomattavia määriä tokoferoleja eli E-vitamiineja noin 115 mg/100 g, jotka ovat voimakkaita antioksidantteja. Nämä antavat öljylle paremman hapenkestävyyden, mikä lisää öljyn pitkäikäisyyttä ja stabiiliutta. (Hyvönen et al. 1993; Veljkovic et al. 2018.)

3.5 Mäntyöljy

Mäntyöljy on havupuista saatavaa syömäkelvotonta ainetta, jota syntyy sellunkeiton sivutuotteena, sitä ei kuitenkaan luokitella jäteöljyksi. Raakamäntyöljyä tuotetaan maailmalla noin 1,8 miljoonaa tonnia, josta iso osa tuotetaan Suomessa ja Ruotsissa, missä on paljon sellunvalmistusteollisuutta. Tuotetta kutsutaan raakamäntyöljyksi ennen kuin se tislataan useiksi eri jakeiksi. Raakamäntyöljyä saadaan erottamalla mäntyöljysaippua mustalipeän pinnalta, jonka jälkeen saippua käsitellään esimerkiksi rikkihapon avulla. Happokäsittelyn jälkeen saadaan tuotteena raakamäntyöljyä. Jakotislauksessa raakamäntyöljystä saadaan viittä eri jaetta, jotka ovat keveät jakeet, mäntyöljyn piki,

mäntyöljyn rasvahapot, mäntyöljyhartsi ja tislattu mäntyöljy. Näistä merkittävimmät jakeet ovat mäntyöljyhartsi, -piki ja -rasvahappo. (Albuquerque et al. 2021; Chemanalyst, 2022.)

Mäntyöljyn jakeille on useita eri käyttökohteita riippuen jakeesta. Mäntyöljyn rasvahappoja ja tislattua mäntyöljyä voidaan käyttää esimerkiksi saippuoiden tai mäntysuovan tuotantoon. Keveitä jakeita ja mäntyöljypikeä voidaan käyttää polttoaineena sellaisenaan, ja mäntyöljypikeä voidaan käyttää myös asfaltin tai sementin sidosaineena. Mäntyöljyhartsia voidaan käyttää kumien, liimojen ja valkaisuaineiden tuotantoon, koska hartsin sisältämät hartsihapot kestävät hyvin valkaisua. Raakamäntyöljyä, mäntyöljyrasvahappoa ja -pikeä voidaan käyttää uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa, mutta ne vaativat esikäsittelyä, jossa niistä poistetaan useita neutraaleiksi komponenteiksi kutsuttuja hiilivetyjä. (Albuquerque et al. 2021.)

Mäntyöljyn jakeilla on kaikilla omanlaiset koostumuksensa, jotka vaihtelevat. Mäntyöljyrasvahappo koostuu noin 90-prosenttisesti erilaisista rasvahapoista, joista noin puolet on oleiinihappoa ja noin 40–45 % on linolihappoa. Tyydyttyneiden rasvahappojen osuus on vain muutamia prosentteja. Hartsi puolestaan koostuu noin 85–95-prosenttisesti erilaisista hartsihapoista, jotka muodostavat havupuun pihkan. Tislattu mäntyöljy on eräänlainen hartsin ja mäntyöljyrasvahapon sekoitus, koska se sisältää noin 60–70 % rasvahappoja ja noin 20–30 % hartsihappoja. Piki koostuu keveiden jakeiden tavoin pääosin neutraaleista komponenteista, joista merkittävin on sitosteroli, joka on eräänlainen steroidialkoholi. Piki ja keveät jakeet sisältävät lisäksi pieniä määriä erilaisia alkoholeja, vapaita rasvahappoja ja hartsihappoja. (Albuquerque et al. 2021; Jenab et al. 2014; Norlin, 2000.)

3.6 Käytetty paistoöljy UCO

Käytetty paistoöljy eli UCO sisältää useita erilaisia käytettyjä paistorasvoja ja -öljyjä. UCOa saadaan useista eri lähteistä kuten ravintoloista, elintarviketeollisuudesta ja kotitalouksista. Tuote voi olla joko eläin- tai kasviperäistä öljyä tai rasvaa. Käytetty paistoöljy ei sovellu enää uudestaan elintarviketuotantoon tai eläinten rehuksi, koska se ei ole hygieniavaatimusten mukaista, minkä takia UCO luokitellaan jätteeksi. Tämä tekee UCOsta erittäin halvan ja houkuttelevan raaka-aineen uusiutuvien polttoaineiden tuotantoon. Kun paistorasvaa käytetään, se vaurioituu eli hapettuu, yhdisteet polymeroituvat, ja

hydrolysoituvat. Hydrolysoituminen muodostaa terveydelle haitallisia aldehydejä ja peroksideja, minkä takia tuotetta ei saa käyttää uudelleen. Käytettyjä paistorasvoja ja -öljyjä syntyy maailmalla päivittäin suuria määriä, mikä tuottaa haasteita sen talteenottoon. Kehittyvissä maissa käytettyä öljyä päätyy suuria määriä viemäreihin ja sitä kautta luontoon, mikä aiheuttaa ympäristön saastumista. Arvioiden mukaan käytettyä paistorasvaa syntyy pelkästään Yhdysvalloissa noin 140 miljardia litraa vuodessa. Euroopassa tuotantomäärä on noin miljoona tonnia vuodessa. Lisäksi Aasiassa ja Etelä-Amerikassa tuotetaan satoja miljoonia litroja UCOa päivässä, mutta niistä ei ole olemassa tarkkoja tietoja. (Dhanasekaran et al. 2017; Rosnelly et al. 2018.)

Luvussa 3.1 käsiteltiin keltaisen ja ruskean rasvan määritelmät, jotka määritetään rasvan FFA-pitoisuuden mukaan: yli 15 % FFA-pitoisuuden omaavat rasvat ovat ruskeaa rasvaa ja alle 15 % FFA-pitoisuuden omaavat rasvat ovat puolestaan keltaista rasvaa. Keltaisella ja ruskealla rasvalla on UCOsta puhuttaessa toinenkin merkitys, joka liittyy niiden laatuun ja talteenottovaiheeseen. Keltaisella rasvalla tarkoitetaan käytettyä paistorasvaa, esimerkiksi uppopaistamisessa käytettyä rasvaa, joka otetaan talteen heti suoraan käyttämisen jälkeen. Tämä on kaikkein yleisin ja käytetyin UCOn versio. (Dhanasekaran et al. 2017; Kolet et al. 2020; Rosnelly et al. 2018.)

Ruskea rasva (Brown grease) on puolestaan viemäreistä erilaisten rasvakeräimien avulla kerättyä jäterasvaa, jonka vapaa rasvahappopitoisuus on suuri, jopa 90 %. Korkea FFA-pitoisuus johtuu yleensä pitkäaikaisesta altistumisesta vedelle, mikä tapahtuu rasvan ollessa keräimessä viemärissä. Ruskeaa rasvaa ei vielä hyödynnetä suurissa teollisissa mittakaavoissa uusiutuvien polttoaineiden tai biodieselin tuotantoon, minkä takia sen potentiaali mahdollisena syöttöaineena on suuri. Pelkästään ruskeaa rasvaa tuotetaan Yhdysvalloissa noin 1,5 miljoonaa tonnia vuodessa, joten määrät ovat maailmanlaajuisesti mitattuna huomattavasti suuremmat. (Dhanasekaran et al. 2017; Kim et al. 2011.)

Rasvahappokoostumukseltaan UCOn rakenne riippuu täysin käytetystä rasvasta tai öljystä. Vapaiden rasvahappojen määrä on kuitenkin yleensä suurempi kuin alkuperäisellä, käyttämättömällä öljyllä. Öljyä käytettäessä siihen liukenee vettä ja paistettavasta tuotteesta irtoaa pieniä määriä kiintoainetta, minkä takia siihen muodostuu yleensä erillisiä faaseja, jotka erotetaan toisistaan. Rakenteessa saattaa olla jopa 30 % vettä ja noin 15–20 % kiintoainetta. Tuoreisiin rasvoihin ja öljyihin verrattuna UCOlla on heikommat kylmäominaisuudet, korkeampi happoarvo, viskositeetti, ja hapettumisstabiilius, joka

tarkoittaa korkeampaa kestävyyttä hapen vaikutuksille. Myös rikin ja muiden jäännösmetallien kuten, kalsiumin ja natriumin määrä, on usein moninkertainen verrattuna käyttämättömiin rasvoihin, mikä vaikuttaa vaadittavaan esikäsittelyyn. (Dhanasekaran et al. 2017; Kim et al. 2011; Kolet et al. 2020)

3.7 Rasvojen eroavaisuudet/vertailu

Edellisissä kappaleissa käsitellyillä rasvoilla ja öljyillä on monia eroja sekä yhtäläisyyksiä. Käsitellyt kasviöljyt eli rypsi-, soija-, palmu- ja maissiöljy ovat keskenään hyvin samanlaisia. Kaikki koostuvat pääosin tai jopa lähes kokonaan (n. 90 %) eri tyydyttymättömistä rasvahapoista. Kasviöljyjen vapaa rasvahappopitoisuus on myös matala, eli alle 5 %, mikä on tehnyt niistä erityisen suosittuja biodieselin raaka-aineina. Kaikki käsitellyt kasviöljyt soveltuvat myös elintarvikekäyttöön, minkä takia niiden käyttöä polttoaineiden raaka-aineina on pyritty vähentämään. Vähennyksen takana on pyrkimys, ettei energian- ja polttoaineiden tuotanto kilpaile elintarviketeollisuuden kanssa samoista raaka-aineista, mikä saattaa vaikuttaa niiden riittävyyteen ja hintaan.

Kaikki eläinrasvat sisältävät kasviöljyihin verrattuna enemmän tyydyttyneitä rasvahappoja, joten tyydyttymättömien rasvahappojen määrä on pienempi. Tämä tekee eläinrasvoista kiinteitä huoneenlämmössä, kun taas kasviöljyt ovat juoksevia, mutta ne voivat olla hyvinkin viskooseja verrattuna perinteiseen dieselöljyyn. Kalanrasvassa on myös paljon terveellisiä omega-3 rasvahappoja, jotka ovat tyydyttymättömiä rasvahappoja. (Gupta & Demirbas, 2010.) Taulukossa 1 esitetään kootusti käsiteltyjen rasvojen ja öljyjen rasvahappokoostumukset.

Taulukko 1. Työssä käsiteltyjen rasvojen ja öljyjen painoprosentuaaliset rasvahappokoostumukset. Lyhenne *xx* tarkoittaa hiilivetyketjun hiilien lukumäärää ja *y* tarkoittaa kaksoissidosten lukumäärää. Muihin rasvahappoihin luetellaan kaikki muut yleiset rasvahapot. (Bankovic-Ilic et al. 2014; Gupta & Dermirbas, 2010; Hyvönen et al. 1993; Jenab et al. 2014; Papargyriou et al. 2019.)

Rasvahappo (*xx:y*), p-%	**16:0**	**18:0**	**18:1**	**18:2**	**18:3**	**Muut**
Kanan rasva	24	6	38	24	2	6
Lampaan rasva	27	24	41	2	0	6
Kalanrasva* (Turska)	14	6	14	3	2	61
Rypsiöljy	4	2	62	22	10	0
Soijaöljy	11	4	23	53	7	2
Palmuöljy	43	4	41	10	0	2
Maissiöljy	10	2	26	53	1	2
Mäntyöljy (rasvahappo)	0	0	47	44	0	9

*Kalanrasvana käytettiin turskan maksaöljyä. Sen muut merkittävät rasvahapot ovat: myristiinihappo (14:0) 9 %, palmitoleenihappo (16:1) 12 %, stearidonihappo (18:4) 4 %, eikoseenihappo (20:1) 9 %, eikosapentaeenihappo (20:5) 10 %, erusiinihappo (22:1) 6 % ja dokosaheksaeenihappo (22:6) 11 %. (Papargyriou et al. 2019.)

Vapaiden rasvahappojen määrä vaihtelee suuresti käsiteltyjen rasvojen ja öljyjen välillä. Kasvi- ja kalanrasvat sisältävät yleensä vain muutaman prosentin, kun taas eläinrasvat voivat sisältää niitä aina muutamasta prosentista useisiin kymmeniin prosentteihin. Eniten vapaita rasvahappoja sisältävät käytetyt paistorasvat ja -öljyt sekä palmuöljyn rasvahappotisle PFAD. FFA-pitoisuus voi olla ruskean rasvan tapauksessa jopa 90 %, riippuen rasvan hapettuneisuudesta. PFADin FFA-pitoisuus on puolestaan noin 80 %, mikä on korkein kaikista rasvoista ja öljyistä, mitä saadaan suoraan talteen. Ruskea rasva ehtii yleensä härskiintyä ennen talteenottoa rasvan keräimestä, mikä nostaa sen FFA-pitoisuutta.

4 Esikäsittely

Erilaiset jäterasvat ja tähteet vaativat esikäsittelyä, jotta niistä voidaan valmistaa uusiutuvia polttoaineita tai biodieseliä. Esikäsittely voidaan jakaa suodatukseen, gumsien poistoon (degumming), neutralointiin ja valkaisuun. Esikäsittely on tärkeää, jotta öljyistä saadaan poistettua haitallisia yhdisteitä, kuten rikki-, fosfori- ja metalliyhdisteet, mitkä voivat vaikuttaa lopputuotteen puhtauteen ja vetykäsittelyssä käytettävän katalyytin ikään. (Cmolík & Pokorny, 2000; Gupta, 2017; Lorenzi et al. 2020.)

Rasvoja ja öljyjä, jotka sisältävät suuria määriä kiintoaineita, esimerkiksi käytetty paistoöljy, tulee suodattaa ja erottaa mahdollisista vesi- ja kiintoainefaaseista ennen muita esikäsittelyprosesseja. Suodatus on siis ensimmäinen esikäsittelyn vaihe. Seuraavissa kappaleissa käsitellään pintapuolisesti eri esikäsittelyvaiheita ja niiden toimintoja ja ominaisuuksia. (Cmolík & Pokorny, 2000; Lorenzi et al. 2020.)

Neutraloinnin tarkoituksena on poistaa syötettävästä rasvasta vapaat rasvahapot, saippuat, pieni osa rasvan sisältämistä fosfolipideistä ja jäännösmetallit. Jäännösmetalleihin lukeutuvat natrium, kalsium, magnesium, rauta ja kalium. Näiden poistaminen on tärkeää, koska ne voivat myrkyttää vetykäsittelyssä käytettävää katalyyttiä, mikä heikentää tuotteen konversiota. Erottaminen tuotevirrasta voi tapahtua joko tislaamalla tai strippaamalla inertillä kaasulla esimerkiksi typellä. Tislauksessa vapaat rasvahapot saadaan ylitteenä, kun muut glyseridit jäävät alitteeseen. Vapaat rasvahapot pystytään poistamaan saippuoimalla ne natriumhydroksidilla tai -karbonaatilla, jolloin niitä ei voida käyttää, ellei niitä happokäsittelyllä muuteta takaisin rasvahapoiksi. Erotustislauksesta vapaat rasvahapot voidaan ohjata suoraan ketonointiin, jossa rakenteesta poistetaan happi. Tämän jälkeen komponentit voidaan ohjata samaan tuotevirtaan glyseridien kanssa. (Cmolík & Pokorny, 2000; Gupta, 2017; Lorenzi et al. 2020; Yenumala et al. 2022.)

Gumsien poisto on ennen neutralointia tai sen jälkeen suoritettava prosessi. Gumsien poistolle on useita eri tapoja: vesipoisto, jossa käytetään vettä, kuivapoisto, jossa käytetään happoa ja hieman vettä, syväpoisto, jossa käytetään myös happoa, ja entsymaattinen poisto, jossa käytetään entsyymejä. Näistä yleisimmät ovat vesi- ja happopoisto, mutta entsymaattinen poisto on yksi nousevista suosikeista, koska se tuottaa paremman

öljysaannon. Poistossa poistuu rasvojen sisältämiä fosfolipidejä ja metallien suoloja, mikäli prosessi suoritetaan ennen neutralointia. (Cmolík & Pokorny, 2000; Gupta, 2017; Lorenzi et al. 2020.)

Fosfolipidit jaetaan hydratoituviin ja hydratoitumattomiin niiden veteen reagoinnin mukaan. Hydratoituvat fosfolipidit pystytään poistamaan ionivaihdetun veden avulla vedenpoistoprosessissa, jossa lämmitettyyn öljyyn (n. 60–65°C) lisätään vettä. Fosfolipidit absorboivat veden ja muodostavat oman kiinteän faasin öljyfaasin alapuolelle. Tämän jälkeen gumsit voidaan poistaa öljystä sentrifugoimalla. (Gupta, 2017.)

Hydratoitumattomat fosfolipidit ovat yleensä hankalammin erotettavia, joten ne tarvitsevat erotukseensa yleensä happoa, kuten fosfori- tai sitruunahappoa, mitä käytetään kuiva- ja syväpoistossa. Kuivapoistoa voidaan käyttää matalan fosfolipidipitoisuuden (<20 ppm) omaavien rasvojen kuten palmuöljyn, käsittelyyn. Korkeampien pitoisuuksien omaavien öljyjen ja rasvojen käsittelyyn käytetään yleensä syväpoistoa, jonka avulla pitoisuudet saadaan hyvinkin alhaisiksi (n. 5–10 ppm). Syväpoistoprosesseja on useita erilaisia, mutta niissä kaikissa on suhteellisen samanlainen toimintatyyli, joten niitä ei tässä työssä käsitellä tarkemmin. Syväpoistossa happo reagoi fosfolipidien metallipäiden kanssa, minkä avulla tapahtuu kelaatio, joka muodostaa fosfolipidien ja happojen välille hydratoituvan kompleksi-ionin, joka voidaan poistaa veden avulla. (Cmolík & Pokorny, 2000; Gupta, 2017; Lorenzi et al. 2020.)

Viimeisenä esikäsittelyprosessina toimii valkaisu, jossa epäpuhtauksia poistetaan fyysisellä tai kemiallisella käsittelyllä. Yleisimmät käytössä olevat valkaisumenetelmät ovat adsorptio, lämpövalkaisu ja kemiallinen oksidaatio. Näistä yleisin on adsorptio. Adsorptiossa käytetään yleisimmin pinta-aktiivista adsorbenttia eli savimineraalia, joista yleisimmin käytettyjä ovat smektiitti, palygorskiitti ja sepioliitti. Valkaisuadsorbenttina voidaan käyttää myös erilaisia piipohjaisia hydrogeelejä tai silikaatteja. Valkaisussa savi aktivoidaan hapolla esimerkiksi rikki- tai suolahapolla. Käytettävä savi voi olla myös luonnollisesti aktiivista, jolloin se ei vaadi happoaktivointia. Valkaisuprosessissa öljyä suodatetaan adsorbentin läpi, jolloin saven pinta kerää öljyn sisältämät epäpuhtaudet kuten fosfolipidit ja metallisuolojen metallit pintaansa Van der Waalsin voimien avulla. Epäpuhtaudet jäävät ansaan saven sisältämiin huokosiin, jolloin se pystyy erottamaan metalli-ioneja rasvahapoista, ja vaihtamaan ne vetyioneihin. (Gupta, 2017; Kuuluvainen et al. 2014; Lorenzi et al. 2020.)

5 Jälkikäsittely

Uusiutuvan polttoaineen valmistuksen seuraava prosessi esikäsittelyn jälkeen on vetykäsittely, jossa esikäsitellyistä rasvoista ja öljyistä valmistetaan dieseliä, lentopolttoainetta ja bensiiniä. Luvussa 2.1 käsitellään tarkemmin HVOn valmistusprosessia, reaktio-olosuhteita ja käytettäviä katalyyttejä, ja kuvassa 4 esitetään kootusti hiilivetyjen muokkautuminen vetykäsittelyssä. Reaktio vaatii siis ylimäärän vetyä rasvaan verrattuna, jotta rasvasta saadaan poistettua kaikki kaksoissidokset, happi ja lähes kaikki rikki. Hapenpoisto synnyttää vettä, hiilidioksidia ja hiilimonoksidia, kun taas rikinpoisto synnyttää rikkivetyä. (Dimitriadis et al. 2022; Lorenzi et al. 2020.)

Reaktion vaatima vetymäärä riippuu huomattavan paljon käsiteltävästä rasvasta, syötettävän rasvan ja vedyn välisestä suhteesta sekä reaktorin lämpötilasta ja paineesta. Eniten näistä vaikuttavat kuitenkin reaktio-olosuhteet. Huonompilaatuiset rasvat, jotka sisältävät paljon rikkiä, ja rasvat, jotka sisältävät suuria määriä monityydyttymättömiä rasvahappoja, vaativat prosessoinnissa enemmän vetyä. Kuvasta 4 huomataan, että karbonyyliryhmän poistaminen kuluttaa kolme kertaa vähemmän vetyä kuin karboksyyliryhmästä happien irroittaminen. Vedyn tarpeen määrä voi vaihdella erilaisten rasvojen välillä muutamasta litrasta jopa yli kymmeniin litroihin per syötetty litra rasvaa. (Dimitriadis et al. 2022; Lorenzi et al. 2020.)

Dimitriadiksen (et al. 2022.) tekemässä tutkimuksessa tutkittiin vedyn kulutusta erilaisilla reaktiolämpötiloilla ja -paineilla. Tutkimuksessa käytettiin tutkittavina rasvoina ihraa ja naudan talirasvaa. Vedyn kulutus vaihteli noin 265–305 litran välillä per litra syötettyä rasvaa. Ihran kulutus oli suurempi kuin talirasvalla, koska ihra sisältää enemmän monityydyttymättömiä rasvahappoja ja hieman enemmän rikkiä kuin talirasva.

Vedyn kulutukseen voi myös vaikuttaa korkeassa paineessa ja lämpötilassa tapahtuva metaanin muodostuminen vedystä ja hiilidioksidista tai hiilimonoksidista, mitä kutsutaan Sabatierin reaktioksi. Reaktio vaatii yleensä nikkelikatalyytin tapahtuakseen. Lisäksi reaktio on voimakkaan eksoterminen, joka itsessään rajoittaa hiilidioksidin muuttumista hiilimonoksidiksi ja siitä eteenpäin metaaniksi. (Dimitriadis et al. 2022; Renda et al. 2021.)

6 Tulevaisuuden raaka-aineet

Kun uusiutuvien polttoaineiden kulutus ja tarve kasvaa vuosi vuodelta, tarvitaan uusia ja erilaisia raaka-aineita kattamaan kaikki kysyntä. Erityisesti kun halutaan siirtyä pois syömäkelpoisista kasviöljyistä kokonaan jäterasvoihin ja syömäkelvottomiin tähteisiin. Monista erilaisista mahdollisista raaka-aineista on tehty tutkimusta, mutta niitä ei ole vielä saatettu teolliseen tuotantoon asti. Näihin kuuluvat muun muassa POME, mikrolevät sekä erilaiset sivutuotteena erotettavat rasvahappoöljyt. Seuraavissa kappaleissa käsitellään muutamia tulevaisuudessa mahdollisesti käyttöön otettavia öljyjä ja rasvoja.

Öljyjatropa on yksi mahdollinen tulevaisuuden raaka-aine, jota hyödynnetään jo nyt erityisesti Intiassa biodieselin valmistukseen. Jatropan öljyä tuotetaan palmuöljyn tavoin sen siemenistä puristamalla ja se sisältää noin 50 prosenttia tyydyttymätöntä linoleenihappoa ja noin 35 prosenttia tyydyttynyttä palmitiinihappoa. Öljyä ei kuitenkaan luokitella jätteeksi tai tähteeksi, koska sitä saadaan suoraan kasvin siemenistä talteen. Saatava öljy ei kuitenkaan ole syömäkelpoista, koska se sisältää ihmiselle myrkyllisiä aineita. (Sharma et al. 2022.)

Levät ovat yksi lupaavimmista raaka-aineista, mistä voidaan tuottaa uusiutuvaa polttoainetta. Levät pystyvät kasvamaan lähes missä vain paikoissa, jotka eivät sovellu ruokaviljojen kasvatukseen, kuten merivedessä ja ravinneköyhässä maaperässä. Kunhan levät saavat riittävästi auringonvaloa ne pystyvät kasvamaan hyvin nopeasti, jopa muutamassa päivässä. Monet levät sisältävät suuria määriä lipidejä, joihin kuuluvat erilaiset rasvat, vitamiinit, steroidit ja sterolit. Tunnetuimmilla levillä öljyn määrä saattaa olla jopa yli puolet koko levän kuivapainosta, mikä tekee siitä erinomaisen vaihtoehdon uusiutuvien polttoaineiden raaka-aineeksi. Levien rasvahapporakenne koostuu noin 40-prosenttisesti oleiini- ja linolihapoista, ja noin 30-prosenttisesti tyydyttyneistä rasvahapoista kuten palmitiini- ja steariinihapoista. (Chen et al. 2018; Gupta & Demirbas, 2010.)

Mikrolevien käyttöönotossa on myös muutamia haasteita, jotka hidastavat sen teollisen mittakaavan käyttöönottoa. Öljyn erotus vaatii usean eri prosessin läpikäymisen ennen kuin öljy saadaan talteen. Levistä täytyy erottaa vesi ja kiintoaine erilaissa erotusmenetelmillä, kuten liuotuksella, kuivatuksella ja suodatuksella. Öljyn erotus vaatii energiaa, jotta se saadaan erotettua mahdollisimman tehokkaasti ja luotettavasti. Lisäksi lipidien saanto

näiden erotusten jälkeen jää suhteellisen pieneksi (>20 %), mikä vähentää niiden houkuttelevuutta raaka-aineena. Heikko saanto ja energian kulutus tekee tällä hetkellä levien käytöstä liian kallista sen hyötyihin verrattuna, mikä voi muuttua, mikäli tehokkaampia ja nopeampia erotusmenetelmiä pystytään kehittämään. (Chen et al. 2018; Krohn et al. 2011.)

Yksi tutkituista vaihtoehtoisista tulevaisuuden raaka-aineista on mikrobiöljy. Suomalainen Neste Oyj tutki mikrobiöljyn käyttöönottoa vuosina 2012–14, mutta lopetti sen heikon kannattavuuden vuoksi (Iltalehti, 2014). Mikrobiöljyä tuotetaan erilaisten bakteerien, homeiden ja levien avulla syöttämällä niille erilaisia sokereita, tärkkelys- ja lignoselluloosapohjaisia raaka-aineita, kuten glukoosia, perunatärkkelystä tai erilaisia olkia. Muita mahdollisia syöttöaineita ovat esimerkiksi glyseroli, etanoli, etikkahappo ja hiilidioksidi. Mikrobi muuttaa käytettävän raaka-aineen ensin sokereiksi, jonka se muuttaa rasvaksi. Mikrobiöljyn koostumus riippuu voimakkaasti tuottavasta mikrobista, mutta merkittävimmät saatavat rasvahapot ovat palmitiini-, steariini-, oleiini- ja linolihappo. (Xu et al. 2012.)

Monenlaiset elintarviketeollisuuden tähteet kuten POME, ruskea rasva ja erilaiset rasvahappotisleet kuten PFAD ovat potentiaalisia tulevaisuuden raaka-aineita. POME ja PFAD ovat käsitelty luvussa 3.3 ja ruskea rasva puolestaan luvussa 3.6. Niitä syntyy maailmalla vuosittain useita miljoonia tonneja, ja suurelle osalle niistä ei ole minkäänlaista loppukäyttöä, erityisesti ruskealla rasvalla ja myös POMElla. Kasviöljyjen jalostuksessa syntyy sivutuotteina erilaisia rasvahappotisleitä, jotta öljystä saadaan tarpeeksi laadukasta elintarvikekäyttöä varten. Näitä tisleitä ovat esimerkiksi rypsi- ja soijaöljyn tuotannossa erotettavat epäpuhtaudet. Tällaisia jäterasvoja ja -öljyjä tulee syntymään niin kauan kuin kasviöljyjä käytetään elintarviketeollisuuden raaka-aineina, joten niiden riittävyys polttoaineteollisuuden käyttöön ei ole haaste. Heikompilaatuisten rasvojen ja öljyjen käsittely vaatii tulevaisuudessa parempaa esikäsittelyä, jotta valmistettavista lopputuotteista saadaan puhtaita ja laadukkaita. (Neste, 2023a.)

7 Johtopäätökset

Työssä oli tarkoituksena tutkia ja summata jo käytössä olevia ja tulevaisuudessa mahdollisesti käyttöön otettavia jäterasvoja ja -öljyjä, joita käytetään biopolttoaineiden, kuten uusiutuvan dieselin ja lentopolttoaineen valmistukseen. Vetykäsittelyn avulla valmistettavaa uusiutuvaa dieseliä ja transesteröinnillä valmistettavaa biodieseliä vertailtiin keskenään. Lisäksi käsiteltiin erityisesti polttoaineiden ominaisuuksia, kuten setaanilukua ja kylmäominaisuuksia. Jäterasvoista ja -öljyistä käsiteltiin niiden rasvahappokoostumuksia, epäpuhtauksien kuten fosfolipidien määrää, sekä vuosittaisia tuotantomääriä. Tutkittiin myös lyhyesti rasvojen ja öljyjen esi- ja vetykäsittelyä.

Työssä käsitellyistä rasvoista suurimmat käyttöpotentiaalit ovat UCOlla ja PFADilla. UCOn tuotantomäärät ovat tällä hetkellä erittäin suuret ja niiden kasvulle on erittäin suuri potentiaali mitä enemmän niitä saadaan kerättyä talteen. PFADin saatavuus tulee pysymään korkealla UCOn tavoin, koska molempia syntyy jatkuvasti elintarviketeollisuudessa jäte- ja sivuvirtoina, mikä takaa niiden riittävyyden pitkälle tulevaisuuteen. Kummatkin raaka-aineet ovat syömäkelvottomia, joten ne eivät kilpaile keskenään eri käyttökohteista.

Eläin- ja kalanrasvat ovat hyviä syöttöaineita niiden suuren saatavuuden vuoksi. Heikomman EU-luokituksen omaavat rasvat ovat hyviä, koska niitä ei voida käyttää ihmisravinnoksi tai eläinten rehuna ilman ylimääräistä esikäsittelyä, mikä ei välttämättä ole taloudellisesti kannattavaa. Tämä tekee niistä halpoja raaka-aineita, mikä tarjoaa niille hyvän kilpailuedun UCOon ja PFADiin verrattuna. Niiden saatavuus toimii myös pienenä haasteena, koska yhä useampi yritys kilpailee eläinrasvojen käytöstä raaka-aineena. Tämä voi luoda tietyssä pisteessä raaka-aineen hinnan nousua, kun saatavuus laskee.

Mikäli saatavuuden lisäksi halutaan huomioida vetykäsittelyssä kuluvan vedyn määrää, eläinrasvat ovat paras vaihtoehto. Eläinrasvat ja eläinrasvapohjaiset käytetyt paistorasvat ovat erittäin hyviä, koska ne sisältävät eniten tyydyttyneitä rasvahappoja, jolloin vetyä kuluu käsittelyprosessissa vähemmän kuin runsaasti tyydyttymättömiä rasvahappoja sisältävät kasviöljyt.

Taulukossa 2 on esitetty kaikki tässä työssä käsitellyt raaka-aineet, niiden tuotantopotentiaalit ja lyhyesti niiden hyödyntämisen edut ja haasteet. Huomionarvoista on

kuitenkin se, että tuotantopotentiaalit on jaettu akselilla suuri, keskisuuri ja pieni, koska useista raaka-aineesta ei ole saatavilla tarkkoja tuotantomääriä ja -potentiaaleja.

Taulukko 2. Työssä käsiteltyjen raaka-aineiden tuotantopotentiaalit ja käytön hyödyt ja haitat.

Raaka-aine	**Tuotantopotentiaali**	**Hyödyt**	**Haitat**
Eläinrasvat	Suuri	Runsaasti saatavilla ja kuluttaa vähän vetyä	Rasvojen laadut vaihtelevat voimakkaasti eri lähteissä
Kalanrasvat	Suuri	Runsaasti saatavilla	Rasvan talteenottoa tulisi kehittää
Rypsiöljy	Pieni	Öljy on laadukasta	Kilpailee elintarviketeollisuuden kanssa
Soijaöljy	Pieni	Öljy on laadukasta	Kilpailee elintarviketeollisuuden kanssa
Palmuöljy	Keskisuuri	Runsaasti saatavilla ja öljy on laadukasta	Kilpailee elintarviketeollisuuden kanssa
PFAD	Keskisuuri	Halpaa ja luokitellaan joissain maissa jätteeksi	Syntyy vain sivuvirtana, mikä rajoittaa saatavuutta
POME	Suuri	Ei muita käyttökohteita	Talteenotto tällä hetkellä alkutekijöissään
Maissiöljy	Pieni	Öljy on laadukasta	Kilpailee elintarvike- ja etanoliteollisuuden kanssa
TCO	Pieni-keskisuuri	Öljylle ei ole muuta teollista käyttökohdetta	Talteenotto vähäistä
Mäntyöljy	Keskisuuri	Syntyy runsaasti sellun valmistuksessa	Kilpailee muiden kemianteollisuuden tuotteiden kanssa
UCO	Suuri	Saatavilla erittäin runsaasti	Vaatii tehokkaampaa esikäsittelyä laadun takia
Mikrolevät	Suuri	Sisältävät runsaasti öljyä ja levät ovat helppoja kasvattaa	Öljyn erotus tällä hetkellä liian kallista ja hankalaa

Tulevaisuuden raaka-aineista suurin potentiaali on ehdottomasti mikrolevillä. Niiden kyky kasvaa haastavissa olosuhteissa erittäinkin nopeasti sekä niiden suuri öljypitoisuus (>50 %) tekevät niistä erittäin hyvän vaihtoehdon nykyisten raaka-aineiden rinnalle. Mikäli levien öljyn teollisen mittakaavan talteenottoon liittyvät haasteet, kuten öljyn riittävän tehokas erotusprosessi levästä saadaan ratkaistua, tuotantomäärät voisivat olla useita miljoonia tonneja vuodessa.

Kirjallisuus

Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R., Najafi, G. 2012. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, pp. 138–148.

Absolute reports. 2022. Hydrotreated vegetable oil (HVO) market 2022–2028. [Online] Saatavilla: https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/03/31/2413952/0/en/Hydrotreated-Vegetable-Oil-HVO-Market-2022-2028-Size-Shares-Opportunities-Challenges-Key-Players-Country-Level-Analysis-Latest-Innovation.html [Käytetty 12 1 2023].

Albuquerque, A., Ng, F., Danielski, L., Stragevitch, L. 2021. A new process for biodiesel production from tall oil via catalytic distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, 170, pp. 314–328.

Alptekin, E., Canakci, M., Ozsezen, A.N., Turkcan, A., Sanli, H. 2015. Using waste animal fat based biodiesels-bioethanol-diesel fuel blends in a DI diesel engine. *Fuel*, 157, pp. 245–254.

Amruth, E., Sudev, L.J. 2019. Optimization of Transesterification Reaction Parameters for Fish Oil Biodiesel Production: A Response Surface Methodology Approach. *Journal of Physics: Conference Series*, 1240(1).

Anneken, D., Both, S., Christoph, R., Fieg, G., Steinberner, U., Westfechel, A. 2006. Fatty Acids. In: Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, Weinheim.

Arvidsson, R., Persson, S., Fröling, M., Svanström, M. 2011. Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and Jatropha. *Journal of Cleaner Production*, 19(2–3), pp. 129–137.

Aryee, A., van de Voort, F., Simpson, B. 2009. FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production. *Process Biochemistry*, 44(4), pp. 401–405.

Aslam, M., Kumar, H., Sarma, A.K., Kumar, P. 2022. Current Status of the Green Diesel Industry. In: Aslam, M., Shivaji Maktedar, S., Sarma, A.K. (eds) Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel. Advances in Sustainability Science and Technology. Springer, Singapore.

Baharudin, K.B., Abdullah, N., Taufiq-Yap, Y.H., Derawi, D. 2020. Renewable diesel via solventless and hydrogen-free deoxygenation of palm fatty acid distillate. *Journal of Cleaner Production*, 274, pp. 122850.

Bankovic-Ilic, I.B., Stojkovic, I.J., Stamenkovic, O.S., Veljkovic, V.B., Hung, Y-T. 2014. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, pp. 238–254.

Chemanalyst. 2022. Decode the Future of Crude Tall Oil (CTO). [Online] Saatavilla: https://www.chemanalyst.com/industry-report/crude-tall-oil-market-683 [Käytetty 6 2 2023].

Chen, J., Li, J., Dong, W., Zhang, X., Tyagi, R., Drogui, P., Surampalli, R. 2018. The potential of microalgae in biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, pp. 336–346.

Cmolík, J., Pokorny, J. 2000. Physical refining of edible oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(7), pp. 472–486.

Costa, J.F., Almeida, M.F., Alvim-Ferraz, M.C.M., Dias, J.M. 2013. Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes. *Energy Conversion and Management*, 74, pp. 17–23.

Dimitriadis, A., Chrysikou, L., Kokkalis, A., Doufas, L., Bezergianni, S. 2022. Animal fats valorization to green transportation fuels: From concept to industrially relevant scale validation. *Waste Management*, 143, pp. 242–252.

Dhanasekaran, R., Krishnamoorthy, V., Rana, D., Saravanan, S., Nagendran, A., Rajesh Kumar, B. 2017. A sustainable and eco-friendly fueling approach for direct-injection diesel engines using restaurant yellow grease and n-pentanol in blends with diesel fuel. *Fuel*, 193, pp. 419–431.

E4tech. Desk Study on Technical Corn Oil. 2019. [Online] Saatavilla: https://www.eerstekamer.nl/eu/overig/20190404/desk_study_on_technical_corn_oil/document [Käytetty 5 2 2023].

Enascuta, C.E., Stepan, E., Bolocan, I., Bombos, D., Calin, C., Oprescu, E-E., Lavric, Vasile, L. 2018. Simultaneous production of oil enriched in omega-3 polyunsaturated fatty acids and biodiesel from fish wastes. *Waste Management*, 75, pp. 205–214.

Encinar, J.M., Sánchez, N., Martínez, G., García, L. 2011. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, 102(23), pp. 10907–10914.

Encyclopedia Britannica. 2023. Biofuel. [Online] https://www.britannica.com/technology/biofuel [Käytetty 9 1 2023].

European Commission. 2023. Animal by-products. Food Safety. [Online] Saatavilla: https://food.ec.europa.eu/safety/animal-products_en [Käytetty 26 1 2023].

FAOSTAT. 2023. Crops and livestock products: Maize oil. [Online] Saatavilla: https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL [Käytetty 5 2 2023].

Gapor, A. 2010. Production and utilization of palm fatty acid distillate (PFAD). *Lipid Technology*, 22(1), pp. 11–13.

Garcia-Moreno, P., Khanum, M., Guadix, A., Guadix, E. 2014. Optimization of biodiesel production from waste fish oil. *Renewable Energy*, 68, pp. 618–624.

Gupta, M. 2017. Practical Guide to Vegetable Oil Processing. 2 ed. Lynnwood: AOCS press.

Gupta, R., Demirbas, A. 2010. Biodiesel from Vegetable Oils. In: Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 102–122.

Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F., de Lira-Flores, J., Hernández, S. 2017. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, pp. 709–729.

Hyvönen, L., Lampi, A-M., Varo, P., Koivistoinen, P. 1993. Fatty Acid Analysis, TAG Equivalents as Net Fat Value, and Nutritional Attributes of Commercial Fats and Oils. *Journal of Food Composition and Analysis*, 6(1), pp. 24–40.

IATA. 2022. *SAF production increases 200 % - more incentives needed to reach net zero*. Press release. [Online] Saatavilla: https://www.iata.org/en/pressroom/2022-releases/2022-12-07-01/ [Käytetty 24 1 2023].

IEA. 2021. Renewables 2021: Biofuels. [Online] Saatavilla: https://www.iea.org/reports/renewables-2021/biofuels?mode=transport&region=World&publication=2021&flow=Production&product=Biodiesel [Käytetty 24 1 2023].

Iltalehti. 2014. Neste Oil lopettaa mikrobiöljyn kehittämisen. [Online] Saatavilla: https://www.iltalehti.fi/talous/a/2014100618723773 [Käytetty 25 3 2023].

Jenab, E., Mussone, P., Nam, G., Bressler, D. 2014. Production of Renewable Hydrocarbons from Thermal Conversion of Abietic Acid and Tall Oil Fatty Acids. *Energy Fuels*, 28(11), pp. 6988–6994.

Karmakar, A., Karmakar, S., Mukherjee, S. 2010. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 101(19), pp. 7201–7210.

Kim, M., DiMaggio, G., Yan, S., Wang, H., Salley, S., Simon Ng, K.Y. 2011. Performance of heterogeneous ZrO2 supported metaloxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal. *Bioresource Technology*, 102(3), pp. 2380–2386.

Knothe, G. 2005. 2. History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels. In: G. Knothe, J. Krahl & J. Van Gerpen, eds. Biodiesel Handbook. 2 ed. Urbana: AOCS Press, pp. 5–13.

Knothe, G. 2010. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), pp. 364–373.

Kolet, M., Zerbib, D., Nakonechny, F. 2020. Production of Biodiesel from Brown Grease. *Catalysts*, 10(10), pp. 1189.

Koul, R., Naveen, K., Singh, R.C. 2021. A review on the production and physicochemical properties of renewable diesel and its comparison with biodiesel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 43(18), pp. 2235–2255.

Krohn, B., McNeff, C., Yan, B., Nowlan, D. 2011. Production of algae-based biodiesel using the continuous catalytic Mcgyan® process. *Bioresource Technology*, 102(1), pp. 94-100.

Kuuluvainen, V., Mäki-Arvela, P., Rautio, A-R., Kordas, K., Roine, J., Aho, A., Toukoniitty, B., Österholm, H., Toivakka, M., Yu Murzin, D. 2014. Properties of adsorbents used for bleaching of vegetable oils and animal fats. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90(9), pp. 1579–1591.

Lorenzi, G., Baptista, P., Venezia, B., Silva, C., Santarelli, M. 2020. Use of waste vegetable oil for hydrotreated vegetable oil production with high-temperature electrolysis as hydrogen source. *Fuel*, 278.

McKeon, T. 2016. Brassica seed oil as a feedstock for biodiesel production. In: Industrial Oil Crops. Amsterdam: AOCS Press, pp. 123–124.

Müller, T.E. 2019. Biodiesel Production Systems: Reactor Technologies. In: Tabatabaei, M., Aghbashlo, M. (eds) Biodiesel. Biofuel and Biorefinery Technologies, vol 8. Springer, Cham.

Nasrin, A., Raman, A., Bukhari, N., Sukiran, M., Buthiyappan, A., Subramaniam, V., Aziz, A., Loh, S.K. 2022. A critical analysis on biogas production and utilisation potential from palm oil mill effluent. *Journal of Cleaner Production*, 361, pp.132040.

Ndiaye, M., Arhaliass, A., Legrand, J., Roelens, G., Kerihuel, A. 2020. Reuse of waste animal fat in biodiesel: Biorefining heavily-degraded contaminant-rich waste animal fat and formulation as diesel fuel additive. *Renewable Energy*, 145, pp. 1073–1079.

Neste Oyj. 2016. Mitä eroa on uusiutuvalla dieselillä ja perinteisellä biodieselillä – vai onko mitään? [Online] Saatavilla: https://www.neste.com/fi/mita-eroa-uusiutuvalla-dieselilla-ja-perinteisella-biodieselilla-vai-onko-mitaan [Käytetty 24 1 2023].

Neste Oyj. 2023a. Tulevaisuuden raaka-aineet. [Online] Saatavilla: https://www.neste.fi/vastuulliset-ratkaisut/tuotteet/raaka-aineet/tulevaisuuden-raaka-aineet [Käytetty 24 1 2023].

Neste Oyj. 2023b. Jätteet ja tähteet raaka-aineena. [Online] Saatavilla: https://www.neste.fi/vastuulliset-ratkaisut/tuotteet/raaka-aineet/jatteet-ja-tahteet [Käytetty 20 1 2023

No, SY. 2019. Parffinic Biofuels: HVO, BTL Diesel, and Farnesane. In: Application of Liquid Biofuels to Internal Combustion Engines. Green Energy and Technology. Springer, Singapore.

Norlin, L-H. 2000. Tall Oil. In: Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, Weinheim.

Papargyriou, D., Broumidis, E., de Vere-Tucker, M., Gavrielides, S., Hilditch, P., Irvine, J., Bonaccorso, A. 2019. Investigation of solid base catalysts for biodiesel production from fish oil. *Renewable Energy*, 139, pp. 661–669.

Renda, S., Ricca, A., Palma, V. 2021. Study of the effect of noble metal promotion in Ni-based catalyst for the Sabatier reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(22), pp. 12117-12127.

Ritchie, H., Roser, M. 2021. Fish and Overfishing. [Online] Saatavilla: https://ourworldindata.org/fish-and-overfishing#wild-fish-catch [Käytetty 1 2 2023].

Ritchie, H., Roser, M. 2022. CO2 Emissions by Fuel. [Online] Saatavilla: https://ourworldindata.org/emissions-by-fuel [Käytetty 27 2 2023].

Rosnell, C.M., Sofyana., Amalia, D., Sarah, S. 2018. The processing of used cooking oil (yellow grease) using combination of absorption and ultrafiltration membrane processes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 334(1).

SCA. 2022. *Tall oil from the forest to become fossil-free biofuel for domestic aviation*. [Online] Saatavilla: https://www.sca.com/en/media/news/2022/tall-oil-from-the-forest-to-become-fossil-free-biofuel-for-domestic-aviation/ [Käytetty 15 2 2023].

Sharma, S., Singh, S., Sarma, S., Brar, S. 2022. Feedstocks for Green Diesel. In: Aslam, M., Shivaji Maktedar, S., Sarma, A.K. (eds) Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel. Advances in Sustainability Science and Technology. Springer, Singapore.

Statista. 2022a. Rapeseed oil usage worldwide 2015/16-2021/22. [Online] Saatavilla: https://www.statista.com/statistics/1086226/world-rapeseed-oil-usage-distribution/ [Käytetty 2 2 2023].

Statista. 2022b. Production volume of palm oil worldwide from 2012/13 to 2021/22. [Online] Saatavilla: https://www.statista.com/statistics/613471/palm-oil-production-volume-worldwide/ [Käytetty 2 2 2023].

Sunpine AB. 2023. Tall Diesel. [Online] Saatavilla: https://www.sunpine.se/en/products/tall-diesel/ [Käytetty 16 1 2023].

Tirumareddy, P., Esmi, F., Masoumi, S., Borugadda, V.B., Dalai, A.K. 2022. Introduction to Green Diesel. In: Aslam, M., Shivaji Maktedar, S., Sarma, A.K. (eds) Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel. Advances in Sustainability Science and Technology. Springer, Singapore.

The Soybean Processors Association of India (SOPA). 2022. 2021-2022 World soy oil production. [Online] Saatavilla: https://www.sopa.org/world-soy-oil-production/ [Käytetty 2 2 2023].

UPM-Kymmene Oyj. 2023. UPM Lappeenrannan biojalostamo. [Online] Saatavilla: https://www.upmbiofuels.com/fi/upm-biopolttoaineet/upm-lappeenrannan-biojalostamo/ [Käytetty 15 1 2023].

Veljkovic, I.B., Biberdzic, M.O., Bankovic-Ilic, I.B., Djalovic, I.G., Tasic, M.B., Njezic, Z.B., Stamenkovic, O.S. 2018. Biodiesel production from corn oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, pp. 531–548.

Veriansyah, B., Han JY., Kim, SK., Hong, SA., Kim, YJ., Lim, JS., Shu, YW., Oh, SG., Kim, J. 2012. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, 94, pp. 578–585.

Vivadinar, A., Purwanto, W. 2021. Techno-Enviro-Economic Study of Hydrogenated Vegetable Oil Production from Crude Palm Oil and Renewable Hydrogen. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, 1143(1).

Vyas, A., Verma, J. and Subrahmanyam, N. 2010. A review on FAME production processes. *Fuel*, 89(1), pp. 1–9.

Xu, J., Du, W., Zhao, X., Zhang, G., Liu, D. 2012. Microbial oil production from various carbon sources and its use for biodiesel preparation. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(1), pp. 65-77.

Xu, H., Lee, U., Wang, M. 2020. Life-cycle energy use and greenhouse gas emissions of palm fatty acid distillate derived renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, pp. 110–144.

Yenumala, S.R., Sarkhel, B., Maity, S.K. 2022. Technological Advancements in the Production of Green Diesel from Biomass. In: Aslam, M., Shivaji Maktedar, S., Sarma, A.K. (eds) Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel. Advances in Sustainability Science and Technology. Springer, Singapore.

YLE. 2019. Uusiutuva polttoaine on Nesteen kultakaivos – Etumatka alkaa olla niin pitkä, että maailmasta ei löydy kunnon vastusta suomalaisyhtiölle. [Online] Saatavilla: https://yle.fi/a/3-10633202 [Käytetty 17 1 2023].