



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**BIOPOLTTOAINEIDEN VALMISTUS
HÄVIKKIRASVOISTA – KATALYTTINEN JA
REAKTORITEKNINEN SELVITYS**

Ilmari Tilvis

PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Heinäkuu 2021

TIIVISTELMÄ

Biopolttoaineiden valmistus hävikkirasvoista – katalyyttinen ja reaktoritekkinen selvitys

Ilmari Tilvis

Oulun yliopisto, Prosessitekniiikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2021, 33 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: TkT Mika Huuhtanen sekä TkL Reeta Tolonen

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on tutustua biopolttoaineiden uusiin valmistustekniikoihin. Työ keskittyy eläin-, paisto- ja hävikkirasvojen konversioon biopolttoaineiksi. Työssä tutkitaan katalyyttisiä sekä reaktoritekkinisiä innovaatioita ja niiden kehityksen tilaa. Tarkasteltavana on, pystytäänkö uusilla tekniikoilla tehostamaan biopolttoaineiden valmistusprosessia, sillä tavanomaisten valmistusmenetelmien ongelmina ovat pitkät reaktioajat ja suuri raaka-ainekulutus. Työssä keskitytään biodieselin valmistukseen vaihtoesteröintiprosessilla. Tällä hetkellä käytössä olevat tekniikat kuluttavat suuria määriä kemiallisia katalyyttejä ja alkoholireagenssia.

Työn alkuosassa käydään läpi raaka-aineiden merkittäviä ominaisuuksia sekä valmistustekniikoiden teoriaa. Työn loppuosa koostuu reaktoritekniikoiden ja kirjallisuudesta löydettyjen tutkimustulosten läpikäynnistä. Reaktoritekniikat on jaoteltu teollisessa käytössä oleviin ja kehitysvaiheessa oleviin tekniikoihin.

Kehitysvaiheessa olevista reaktoritekniikoista on saatu lupaavia tuloksia, joiden perusteella niitä on mahdollista käyttää tulevaisuudessa teollisessa tuotannossa. Katalyyttien osalta entsyymit vaikuttavat lupaavilta. Entsyymien käytöllä saavutetaan korkeita saantoprosentteja, minkä lisäksi reagenssien tarvetta saadaan laskettua. Entsyymien suurin etu on se, ettei raaka-aineen korkea vapaiden rasvahappojen tai veden määrä haittaa konversiota. Reaktoritekniikan osalta mikroaaltoreaktorien käyttö vaikuttaa lupaavalta. Mikroaaltoreaktorin käyttö lisää prosessin energiatehokkuutta ja lyhentää konversion reaktioaikaa. Entsyymien käyttö ja mikroaaltoreaktoritekniikka vaativat kuitenkin vielä lisätutkimusta ennen kuin niitä voidaan kaupallistaa.

Asiasanat: biopolttoaineet, biodiesel, vaihtoesteröinti, paisto- ja hävikkirasva, eläinrasva

ABSTRACT

Biofuels production from waste fats - Catalysis and reactor technology survey

Ilmari Tilvis

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Bachelor thesis 2021, 33 pp.

Supervisor(s) at the university: D.Sc.(Tech.) Mika Huuhtanen and Lic.Sc.(Tech.) Reeta Tolonen

The objective of this bachelor thesis is to get acquainted with new biofuel production techniques. Thesis concentrates on the conversion of the waste cooking oil and animal fats to biofuels. In this thesis catalytic and reactor technical innovations and research state of the development are studied. Can novel technologies intensify the manufacturing of biofuels? The main challenges in traditional production methods are slow reaction rates and high use of alcohol. Thesis focuses on the production of biodiesel by transesterification. Traditional methods require high amounts of chemical catalyst and alcohol reagent.

In the first part of the thesis properties of the feedstock and different manufacturing methods are reviewed. The last part concentrates on reactor technology and inspection of published research results. The reactor technology chapter is divided into industrially used technologies and technologies at the development stage.

Studies of novel technologies have given promising results. Some of the new technologies could have industrial potential. In the case of catalyst promising results have been obtained from enzymes. With the use of novel enzymes high yield can be reached and the amount of alcohol can be lowered. The advantage of enzymes is that free fatty acids and water in the feedstock will not inhibit the biodiesel conversion. In the field of reactors, the microwave reactor seems promising. The use of microwave reactor increases the energy efficiency and reduces the reaction time. However, both findings require further examination before commercializing.

Keywords: biofuels, biodiesel, transesterification, waste cooking oil, animal fat

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	5
2 BIOPOLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEET	7
2.1 Eläinrasvat.....	8
2.2 Paisto- ja hävikkirasvat	9
2.3 Rasvojen ja öljyn koostumus	9
3 BIOPOLTTOAINEIDEN VALMISTUS	11
3.1 Biokaasun valmistus.....	11
3.2 Bioetanolin valmistus.....	11
3.3 Biodieselin valmistus	12
3.3.1 Vaihtoesteröinti happokatalyytin avulla	14
3.3.2 Vaihtoesteröinti emäskatalyytin avulla.....	15
3.3.3 Vaihtoesteröinti heterogeenisten katalyyttien avulla.....	17
3.3.4 Vaihtoesteröinti biokatalyyttien avulla.....	17
4 REAKTORITEKNIikka.....	19
4.1 Teollisessa käytössä olevat tekniikat	20
4.1.1 Panosreaktori	20
4.1.2 Jatkuvatoiminen sekoitusreaktori	21
4.1.3 Kiintopatjareaktori.....	21
4.2 Kehitysvaiheessa olevat tekniikat	23
4.2.1 Oskilloiva putkireaktori	23
4.2.2 Mikroaaltoreaktori	24
4.2.3 Sonokemiallinen reaktori.....	26
4.2.4 Kehitysvaiheen reaktoritekniikoista kootusti	27
5 YHTEENVETO	28
LÄHDELUETTELO	

1 JOHDANTO

Biopolttoaineiden merkitys yhteiskunnassa tulee kasvamaan. Tällä hetkellä vielä suurin osa liikenteestä käyttää fossiilisia polttoaineita. Fossiilisten raaka-ainevarantojen ehtyessä uusien liikenteen energiaratkaisuiden löytäminen on tärkeää. Biopolttoaineita voidaan käyttää fossiilisille polttoaineille suunnitelluissa ajoneuvoissa ilman muutosta moottorien tekniikassa.

Biopolttoaineita on mahdollista valmistaa monista eri raaka-aineista. Useiden raaka-ainevaihtoehtojen ansiosta eri puolilla maailmaa voidaan käyttää eri materiaaleja biopolttoaineiden valmistusprosessissa. Tämä mahdollistaa maiden ja maanosien energisen riippumattomuuden fossiilista öljyä tuottavista maista (Cheng 2010c, s. 3).

Kandidaatintyö on selvitys biopolttoaineiden valmistuksen uusista katalyytti- ja reaktoriteknologisista innovaatioista. Biopolttoaineen raaka-aineena voidaan käyttää monenlaisia biomassoja: tällä hetkellä käytetyimpiä raaka-aineita on neitseelliset ensimmäisen sukupolven kasviöljyt. Biopolttoaineiden valmistaminen ravinnoksi kelpaavista raaka-aineista on eettinen kysymys, eikä se ole kestävä kehityksen periaatteiden mukaista (Tabatabaei et al. 2019, s. 286). Tässä työssä keskitytään raaka-aineisiin, joita ei voida käyttää elintarviketuotannossa, kuten eläinrasvoihin sekä hävikki- ja paistorasvoihin. Kyseiset raaka-aineet pystytään konvertoimaan biodieseliä eri menetelmillä. Tutkittavaksi valmistusmenetelmäksi on rajattu vaihtoesteröinti, sillä se on käytetyin valmistusmenetelmä (Tabatabaei et al. 2019, s. 240). Lopputuotetta, biodieseliä, voidaan käyttää polttoaineena nykyisen polttomoottoritekniikan ajoneuvoissa. Työssä käydään läpi eläin- ja hävikkirasvojen reaktori- ja katalyyttitekniikan kehityksen tilaa. Perinteisissä biomassan konversiotekniikoissa on ongelmana pitkät reaktioajat sekä suuri energian ja sivuraaka-aineiden kuten alkoholin kulutus (Kant Bhatia et al. 2021).

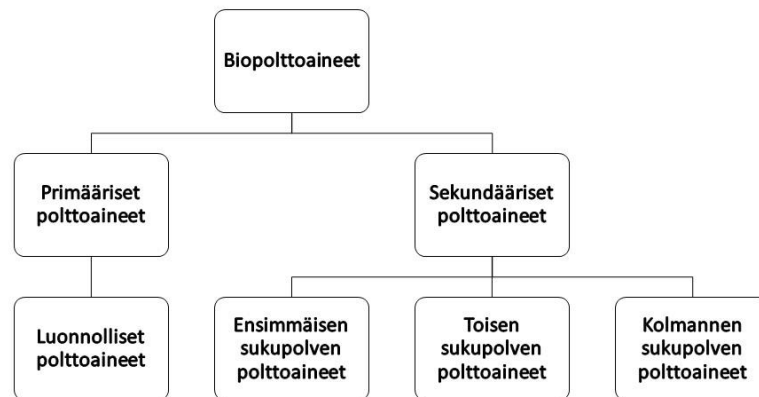
Teollisuus on osoittanut kiinnostusta biopolttoaineiden valmistusta kohtaan elintarviketuotantoon kelpaamattomista raaka-aineista: öljyteollisuusyhtiö Neste Oyj on tekemässä suurta investointia Rotterdamin biojalostamoon, jossa raaka-aineina käytetään eläin- ja hävikkirasvoja sekä kasvijätteitä (Lehto 2021). Myös metsäteollisuusyhtiö UPM

on ilmoittanut selvittävänsä investointimahdollisuuksia biojalostamoon, jossa on tarkoitus käyttää raaka-aineena elintarviketuotantoon kelpaamattomia kasviöljyjä ja metsätähteitä (UPM Biopolttoaineet 2021).

2 BIOPOLTTOAINEIDEN RAAKA-AINEET

Biopolttoaine tarkoittaa biopohjaisesta, yleensä kasviperäisestä, materiaalista saatavaa energianlähdettä. Yksinkertaisimmillaan eloperäinen materiaali eli biomassa kuivataan ja kuivattu tuote käytetään polttoaineena. Biomassa tarkoittaa materiaalia, mikä saa energiansa kasvavista kasveista tai eläinten lannasta. Kasvit absorboivat energiaa itseensä auringosta fotosynteesin avulla. Kasveihin varastoitunut energia on mahdollista käyttää hyväksi esimerkiksi polttamalla. Kun kuivattu biomassa poltetaan, siihen varautunut energia vapautuu lämpönä. Palamisen yhteydessä tapahtuu käänteinen fotosynteesi, jossa biomassasta vapautuu hiilidioksidia ja vettä. (Demirbas 2000 s.1358)

Biopolttoaineiden hyviin puoliin kuuluu se, että niitä voidaan valmistaa monista raaka-aineista. Biopolttoaineet voidaan jaotella kuvan 1 mukaisesti. Radionova et al:n (2017) mukaan pääjako tapahtuu primäärisiin ja sekundäärisiin biopolttoaineisiin.



Kuva 1. Biopolttoaineiden jaottelu (mukaiillen Rodionova et al. 2017, s. 8453).

Primääriset polttoaineet ovat luonnossa muodostuvia polttoaineita, joita voidaan käyttää suorana energianlähteenä. Tällaisia ovat esimerkiksi puuhalot, puupelletit, kaatopaikkakaasut ja viljelyjätteet. Sekundääriset biopolttoaineet vaativat jalostamista ennen kuin niitä voidaan käyttää polttoaineena. Rodionova et al:n (2017) tutkimuksessa

sekundääriset biopolttoaineet jaetaan kolmeen alalohkoon, jotka ovat ensimmäisen, toisen ja kolmannen sukupolven biopolttoaineet. Ensimmäisen sukupolven polttoaineet on valmistettu tärkkelys-, sokeri- tai öljypitoisista viljelykasveista, kuten viljasta, maissista, sokeriruo'osta tai soijapavusta. Raaka-aineista voidaan valmistaa esimerkiksi bioetanolia käymisprosessin kautta. Toisen sukupolven biopolttoaineiden raaka-aineina käytetään kasveja, joita ei pystytä käyttämään elintarviketeollisuudessa. Toisen sukupolven biopolttoaineen raaka-aineena voidaan käyttää myös kasviperäisiä öljyjä, jotka eivät sovi elintarviketuotantoon. Kolmannen sukupolven biopolttoaineet ovat mikro- ja merileivistä tuotettuja tuotteita, kuten biodieseliä sekä bioetanolia. (Rodionova et al. 2017 s. 8451–8453)

Ensimmäisen sukupolven biopolttoaineiden käyttö jakaa mielipiteitä, sillä elintarviketuotannossa käytettävien materiaalien käyttö polttoaineiden valmistuksessa on haasteellinen asia eettisyyden ja kestävyuden kannalta. Esimerkiksi biodieseliä on mahdollista valmistaa kaikista materiaaleista, jotka sisältävät rasvahappoja (Wei et al. 2010, s. 342). Biopolttoaineiden valmistukseen on järkevää käyttää sellaisia materiaaleja, joita on haasteellista hyödyntää muuten, kuten esimerkiksi eläin-, paisto- ja hävikkirasvat (Wei et al. 2010, s. 350).

2.1 Eläinrasvat

Eläinrasvat tarkoittavat kaikkea eläimistä peräisin olevaa rasvaa. Yleisimmin eläinrasvat koostuvat siipikarjan rasvasta sekä sikojen talista ja ihrasta. Eläinrasvoja jää paljon käyttämättä lihateollisuudessa, tämän takia ne ovat sopivia raaka-aineita polttoaineiden valmistukseen. Huoneenlämpötilassa eläinrasvat ovat yleensä kiinteässä muodossa. (Wang ja Keshwani 2010, s. 63)

Eläinrasvassa on paljon tyydyttyneitä ja vapaita rasvahappoja verrattuna kasvipohjaisiin öljyihin. Eläinrasva sisältää yleensä 5–30 % vapaita rasvahappoja (Wang ja Keshwani 2010, s. 63). Tämän takia eläinrasvojen käyttö biodieselin valmistusprosessissa vaatii monimutkaisia käsittelytekniikoita, joiden seurauksena lopputuotteen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet kärsivät (Adewale et al. 2015, s. 577). Esimerkiksi Alptekin et al:n (2012) tutkimuksessa nahkateollisuudesta saatua eläinrasvaa lämmitettiin tunnin

verran 110 °C lämpötilassa veden poistamiseksi, minkä jälkeen vapaiden rasvahappojen määrää laskettiin esteröintireaktiolla rikkihappokatalyytin läsnä ollessa, sillä korkea vapaiden rasvahappojen määrä haittaa emäskatalyyttistä vaihtoesteröintireaktiota. Eläinrasvaa vaihtoesteröitiin metanolin kanssa kaliumhydroksidikatalyytin läsnä ollessa tunnin ajan. Lopputuotteen ominaisuudet olivat muuten biodiesel-standardien mukaiset pois lukien biodieselin kylmävirtausominaisuudet sekä esteri- ja rikkipitoisuus. (Alptekin et al. 2012, s. 215–220)

2.2 Paisto- ja hävikkirasvat

Paisto- ja hävikkirasvat tarkoittavat elintarviketeollisuudesta ylijäänyttä, jo kertaalleen käytettyä rasvaa, jota ei ole mahdollista käyttää enää ruuanvalmistuksessa. Paisto- ja hävikkirasvat voivat olla joko kasvi- tai eläinperäisiä öljyjä. Paisto- ja hävikkirasvaa saadaan pikaruokaravintoloista, elintarviketuotantolaitoksista ja jopa kotitalouksista. Biodieselin valmistus paisto- ja hävikkirasvasta on taloudellisesti järkevää, sillä elintarviketeollisuudesta saatavat rasvat ovat taloudellisesti kilpailukykyisiä verrattaessa neitseellisiin kasvipohjaisiin öljyihin. (Wei et al. 2010, s. 349–351)

2.3 Rasvojen ja öljyn koostumus

Hävikkituotteiden koostumuksen määrittäminen on haastavaa, sillä raaka-ainetoimitusten sisältöjen välillä voi olla suuria eroja. Eläin-, paisto- ja hävikkirasvat sisältävät triglyseridejä huomattavasti vähemmän kuin neitseelliset kasviöljyt, joissa triglyseridien määrä voi olla jopa 96–98 %. Triglyseridejä muodostuu, kun kaikki kolme glyserolin hydroksyyliiryhmää muodostavat esterisidoksen kolmen rasvahappomolekyylin kanssa. Triglyseridit ovat yleensä rakenteeltaan monimutkaisia, sillä triglyseridin muodostumisreaktiossa on mukana usein kaksi tai kolme erilaista rasvahappoa. Esteröitymisessä voi muodostua mono-, di- tai triglyseridejä. (Keshwani 2010, s. 32–35)

Paisto- ja hävikkirasvat sisältävät suhteessa myös enemmän vapaita rasvahappoja ja vettä kuin neitseelliset ensimmäisen sukupolven kasvirasvat. On myös havaittu, että paistorasvat ovat polymerisoituneita, niissä on korkeampi viskositeetti kuin neitseellisissä kasvirasvoissa ja ne ovat alttiita hapettumiselle (Wei et al. 2010, s. 349–351). Paisto- ja

hävikkirasvat voidaan lajitella niissä olevien vapaiden rasvahappojen suhteen: jos raaka-aineen vapaiden rasvahappojen pitoisuus on alle 15 % kutsutaan rasvaa keltaiseksi rasvaksi ja mikäli pitoisuus on yli 15 % kutsutaan rasvaa ruskeaksi rasvaksi. Ruskean rasvan käyttöön biopolttoainetuotannossa liittyy haasteita, sillä vapaiden rasvahappojen suuri määrä vaikuttaa negatiivisesti raaka-aineen potentiaaliseen konversioon biodieseliksi. (Adewale et al. 2015, s. 576)

Biodieselin valmistuksen kannalta merkittäviä öljyjen ja rasvojen ominaisuuksista ovat sulamispiste, vapaiden rasvahappojen määrä, kosteuden määrä, lämpömäärä ja muut raaka-aineessa olevat epäpuhtaudet. Sulamispiste eli lämpötila, jossa öljyn tai rasvan olomuoto muuttuu kiinteästä faasista nestefaasiin, on tärkeä ominaisuus. Se vaikuttaa biodieselin valmistuksen energiankulutukseen. Vaihtoesteröinti tapahtuu nestefaasissa, jonka takia materiaalit, joilla on korkea sulamispiste kasvattavat prosessin energiankulutusta. Vapaa rasvahappo tarkoittaa rasvahappoa, joka ei ole kiinnittynyt triglyseridi-molekyylisiin. Vapaat rasvahapot ovat haitallisia rasvoissa ja öljyissä, sillä ne reagoivat vaihtoesteröinti-prosessissa alkalien ja hydroksidien kanssa muodostaen saippuonia ja vettä, jotka on erotettava liuoksesta esterien puhdistusvaiheessa. Vapaiden rasvahappojen suuri määrä raaka-aineessa heikentää biodiesel-tuotteen saantoprosenttia ja näin ollen kasvattaa tuotantokustannuksia. Vapaita rasvahappoja muodostuu öljyihin lämmityksen seurauksena: korkeissa lämpötiloissa rasvahappo irtoaa triglyseridistä hapetuksen ja hydrolyysin seurauksena. Kosteus ja muut epäpuhtaudet eivät ole itsessään haitallisia prosessille, mutta niiden poistamisesta aiheutuu kustannuksia, minkä takia ne ovat ei-toivottuja. Raaka-aineen lämpömäärä viittaa materiaalin potentiaaliseen energiamäärään: mitä korkeampi lämpömäärä on raaka-aineessa, sitä suurempi potentiaalinen energia valmiissa tuotteessa tulee olemaan. (Wei et al. 2010, s. 353–354)

3 BIOPOLTTOAINEIDEN VALMISTUS

Biomassan jalostamista ja talteenottoa on kehitetty, jotta on saatu muodostettua erityyppisiä biopolttoaineita, ja viimeisen kymmenen vuoden aikana on keskitytty uusien raaka-aine-materiaalien tutkimiseen. Biopolttoaineiden jalostuksen ansiosta niitä voidaan käyttää esimerkiksi ajoneuvojen polttomoottoreissa. Tässä luvussa käydään läpi biokemiallisesti käsiteltyjä biopolttoaineita ja syvennytään tarkemmin biodieselin valmistukseen eläin-, hävikki- ja paistorasvoista.

3.1 Biokaasun valmistus

Biokaasun valmistaminen vaatii orgaanisten materiaalien anaerobista mädätystä, joka tapahtuu anaerobisten bakteerien reagoiessa yhdessä fermentoituneiden biojättemateriaalien, kuten yhdyskuntajätteen, lannan, jäteveden ja kasvijätteiden kanssa. Biokaasu koostuu pääasiallisesti metaanista, mutta siinä on myös hiilidioksidia, hiilimonoksidia, rikkivetyä ja vettä. Tyypillisesti biokaasua valmistetaan kaatopaikkakaasusta tai mädätyskaasusta. Biokaasun raaka-aineena käytetään yleensä kasvijätettä tai biohajoavaa jätettä, kuten jätevesilietettä ja ruokajätettä. Mädätys tapahtuu ilmatiiviissä tankissa, jossa biomassa muuntuu metaaniksi. Uusiutuvaa biokaasua voidaan käyttää lämmitykseen, sähkön tuotantoon tai esimerkiksi auton polttoaineena. (Speight 2016, s. 158–159) Anaerobinen mädätys on monimutkainen prosessi, joka koostuu neljästä päävaiheesta: hydrolyysistä, happomuodostuksesta, asetaattimuodostuksesta ja metaanimuodostuksesta. Hydrolyysissä, happomuodostuksessa ja asetaattimuodostuksessa syntyy välituotteina vetyä, hiilidioksidia ja etikkahappoa. Metaanimuodostusvaiheessa mikrobit tuottavat välituotteista metaania. (Cheng 2010a, s. 154–155)

3.2 Bioetanolin valmistus

Biomassasta voidaan valmistaa bioetanolia fermentointiprosessilla. Etanoli on alkoholi, joka palaa puhtaasti vapauttaen hiilidioksidia, vettä ja energiaa. Etanolia voidaan käyttää polttoaineena polttomoottoreissa bensiinin sijaan. Bioetanolia on mahdollista valmistaa

sokeri-, kuitu- ja lignoselluloosapohjaisista materiaaleista. Bioetanolin valmistus koostuu kolmesta päävaiheesta: raaka-aineen esikäsittelystä fermentoitaviksi sokereiksi, sokereiden konvertoinnista etanoliksi sekä etanolin erottamisesta ja puhdistamisesta (Azhar et al. 2017, s. 55). Eri raaka-aineet vaativat erityyppiset esikäsittelyvaiheet. Esikäsittelyissä biomassaa muunnetaan fermentoitaviksi sokereiksi. Sokeripohjaisista biomassoista, kuten sokeriruo'osta ja sokerijuurikkaasta, saadaan sakkaroosi erotettua helposti puristamalla sokerimehu irti muusta massasta. Tärkkelyspohjaisista raaka-aineista saadaan glukoosi pilkottua amylaasientsyymien avulla. Lignoselluloosa vaatii esikäsittelyä, jossa ligniini poistetaan ja sekä selluloosan että hemiselluloosan rakenteita löysätään rikkomalla fibrillien välisiä vetysidoksia. (Cheng 2010b, s. 210–213) Esikäsittelyn jälkeen sokereista saadaan fermentoimalla alkoholia. Fermentointi saadaan aikaan mikro-organismeilla, kuten hiivoilla, jotka konvertoivat sokerit etanoliksi. (Azhar et al. 2017, s. 55) Käymisen loputtua tuotteen etanolipitoisuus on 10-15 % ja tuotteesta on erotettava vesi tislaus- ja kuivausprosesseilla, jolloin saadaan lähes puhdasta etanolia (>99 %) (Cheng 2010b, s. 213).

3.3 Biodieselin valmistus

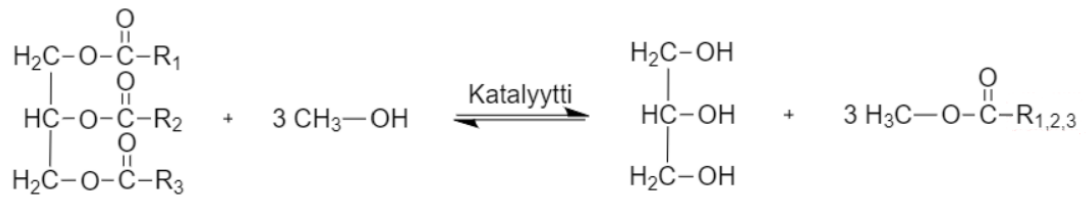
Rasvoja on mahdollista käyttää polttoaineena myös ilman jalostamista. Kuitenkin eläinrasvojen käyttöä polttoaineena haittaa raaka-aineen korkea viskositeetti ja huono haihtuvuus. Moottorin teho jää myös huomattavasti alhaisemmiksi kuin fossiilipohjaisilla polttoaineilla. Biodieselin valmistukseen eläin- ja hävikkirasvoista on neljä eri pääteknikkaa: öljyn tai rasvan sekoittaminen polttoaineen sekaan, mikroemulgointi, lämpökrakkaus ja vaihtoesteröinti. Eläinrasvojen sekoittaminen fossiilipohjaiseen dieseliin parantaa polttoaineen viskositeettiä ja tämän ansiosta sitä pystytään käyttämään polttomoottoreissa ilman teknisiä komponenttimuutoksia. (Adewale et al. 2015, s. 580) Kun käytettiin kasviöljyjä sekoitettuna dieselin kanssa, todettiin moottorin suuttimien sumutuksen toimivan huonosti, mikä johtui kasviöljyjen korkeasta viskositeetista (Mondal et al. 2008).

Mikroemulgointi tarkoittaa prosessia, jossa muodostetaan amfipaattisia hybridipolttoaineita sekoittamalla alkoholiyhdisteitä ja rasvoja. Amfipaattisella yhdisteellä on sekä hydrofiilisiä että hydrofobisia ominaisuuksia. Alkoholeilla on

rajoittunut liukenevuus ei-polaarisiin yhdisteisiin, joten lisäämällä amfipaattinen yhdiste kuten fosfolipidi alkoholiin saadaan liukoisuutta parannettua. (Adewale et al. 2015, s. 580–581) Mikroemulgoinnin hyötynä on sivutuotteiden pieni määrä, biodieselin matala viskositeetti ja palamisen matalat typpioksidipäästöt. Mikroemulgoinnilla valmistetulla biodieselillä on riittämättömiä palamisominaisuuksia, minkä takia se ei ole käytetty valmistusmetodi. (Kant Bhatia et al. 2021)

Pyrolyysi eli lämpökrakkaus on kolmas tapa valmistaa biodieseliä. Korkeissa lämpötiloissa ja hapettomissa olosuhteissa saadaan pilkottua orgaanisia yhdisteitä pienemmiksi molekyyleiksi. Pyrolyysi on suosittu tapa valmistaa biodieseliä triglyseridipohjaisista materiaaleista, kuitenkin sen käyttö on suositumpaa kasvipohjaisille raaka-aineille, eikä eläinrasvojen käyttöä ole tutkittu niin paljoa. Pyrolyysillä valmistetulla biodieselillä on hyvät fyysiset ja kemialliset ominaisuudet, sen koostumus vastaa fossiilisen dieselin koostumusta. (Adewale et al. 2015, s. 581) Pyrolyysin etuna on, että valmistuksessa muodostuu biodieselin lisäksi myös arvoa lisäävää synteetikaasua. Pyrolyysin huonona puolena on tuotannon korkeat kustannukset, monimutkaiset laitevaatimukset ja se että tuotannossa syntyy suuri määrä muita jakeita suhteessa dieseliin. (Kant Bhatia et al. 2021)

Suosituin biodieselin valmistusmetodi on vaihtoesteröinti, joka käydään tässä työssä läpi tarkemmin. Vaihtoesteröinti tarkoittaa esterin orgaanisen ryhmän vaihtoprosessia joko hapon, toisen esterin tai alkoholin kanssa. Triglyseridien vaihtoesteröinnin tuotteena muodostuu glyserolia ja rasvahappojen alkyylistereitä. Biodieselin valmistuksessa käytetyin reagenssi on metanoli, koska se on halpa ja reaktiivinen yhdiste. Muita käytettyjä reagensseja ovat muun muassa metyyliasettaatti ja dimetyylikarbonaatti. Kuvassa 2 on esitetty triglyseridin ja metanolin vaihtoesteröintireaktio. Vaihtoesteröinnin tarkoituksena on laskea seoksen viskositeettia sekä parantaa haihtuvuus- ja palamisominaisuuksia. (Wei et al. 2010, s. 355)



Kuva 2. Triglyseridin katalyyttinen vaihtoesteröintireaktio metanolin kanssa (mukailten Wei et al. 2010, s. 356).

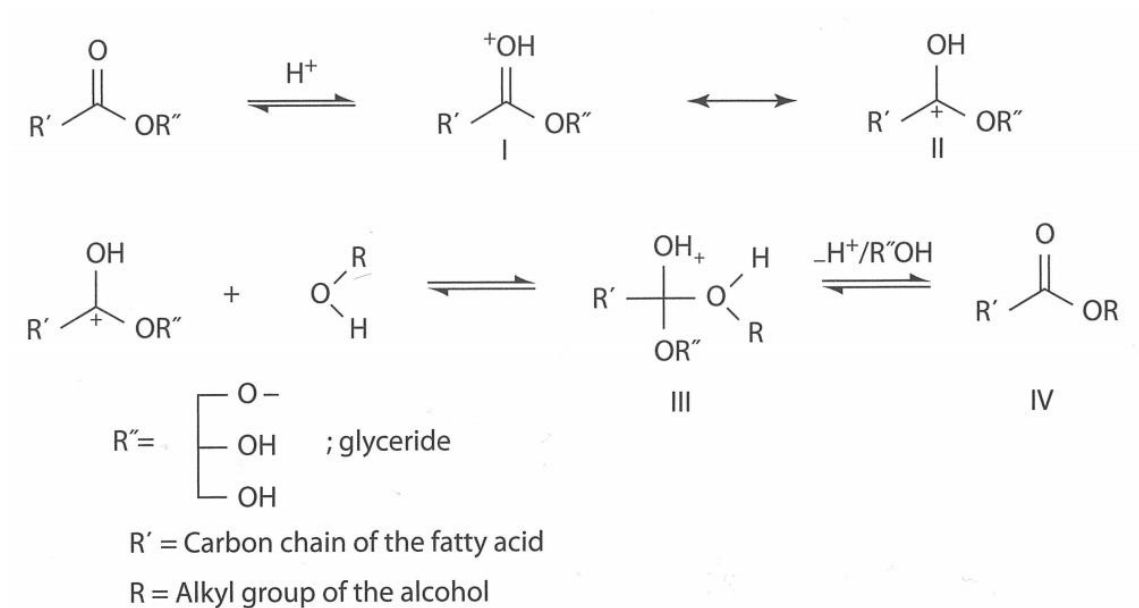
Triglyseridin vaihtoesteröinti tarkoittaa kemiallisesti rasvahapporyhmän neutralisointia, glyseriinin erottamista ja alkyyliesterin muodostamista. Vaihtoesteröinti koostuu useista peräkkäisistä reversiibeleistä reaktioista: triglyseridi reagoi reagenssin kanssa muodostaen diglyseridiä ja alkyylieistereitä, seuraavassa vaiheessa diglyseridi reagoi reagenssin kanssa muodostaen alkyylieistereitä ja monoglyseriiniä, ja viimeisessä vaiheessa monoglyseriini reagoi reagenssin kanssa muodostaen alkyylieistereitä ja glyserolia. Stoikiometrian mukaan yhtä triglyseridimoolia kohti tarvitaan kolme moolia alkoholia. Reaktio on tasapainoreaktio ja vaatii kuitenkin huomattavasti enemmän alkoholia, jotta tasapainotila saadaan reaktiotuotteiden puolelle. (Wei et al. 2010, s. 367–368)

Vaihtoesteröintireaktiossa käytetään yleensä katalyyttiä. Katalyytin käyttö lisää reaktionopeutta ja saantoa. Katalyytti voi olla esimerkiksi homogeeninen emäs tai happo. Vaihtoehtoisesti katalyyttinä voidaan käyttää myös heterogeenisiä kemiallisia yhdisteitä tai biokatalyyttejä, kuten entsyymejä. Homogeeniset katalyytit ovat useasti tehokkaampia kuin heterogeeniset katalyytit, mutta niiden erottaminen lopputuotteesta on haasteellista (Thangaraj et al. 2018, s. 2). Yleisiä emäskatalyyttejä ovat natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, erilaiset karbonaatit sekä muut natrium- ja kaliumpohjaiset emäkset. Happokatalyyteistä käytetyimpiä ovat rikkihappo, sulfonihappo ja suolahappo. (Wei et al. 2010, s. 368)

3.3.1 Vaihtoesteröinti happokatalyytin avulla

Happokatalyyttisen vaihtoesteröintireaktion ensimmäisessä vaiheessa karboksyyliiryhmän kaksoissidoksella oleva happi protonoituu. Hapen positiivinen varaus siirtyy lähimmälle hiilelle muodostaen karbeenin, johon alkoholi liittyy. Tämän jälkeen

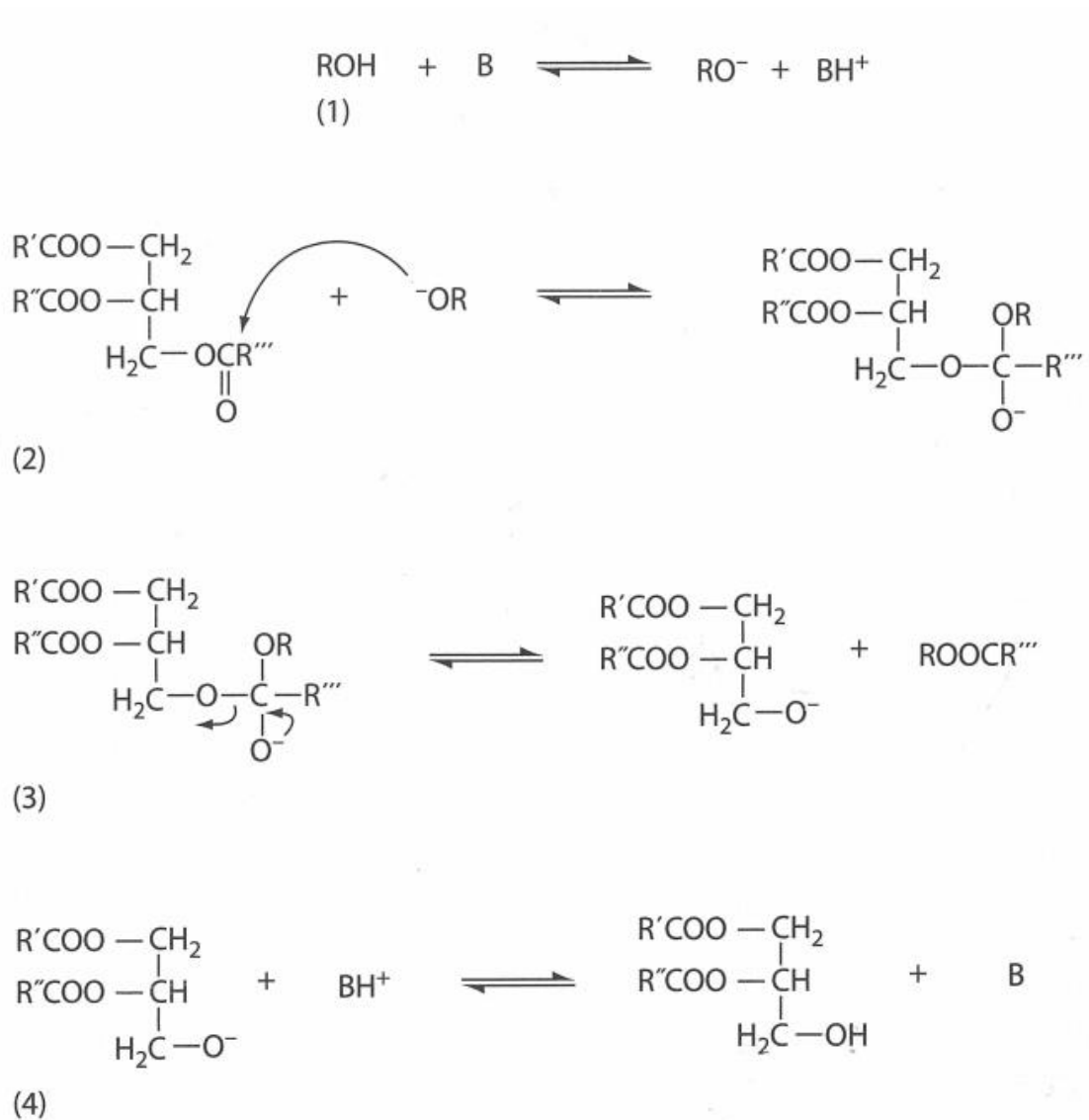
yhdiste deprotonoituu ja triglyseridistä irtoaa alkyyliesteri. Jäljelle jäänyt negatiivisesti varautunut happi ottaa vedyn itselleen rasvahapon metyyliesteriltä muodostaen alkoholiryhmän. Kuvassa 3 on esitetty vaihtoesteröintimekanismi happokatalyytin ollessa läsnä. (Wei et al. 2010, s. 368)



Kuva 3. Triglyseridin ja alkoholin happokatalyyttinen vaihtoesteröintimekanismi (Wei et al. 2010, © Taylor and Francis Group LLC:n luvalla).

3.3.2 Vaihtoesteröinti emäskatalyytin avulla

Emäskatalyyteillä saavutetaan suurempia reaktionopeuksia, jonka takia niitä käytetään enemmän teollisuudessa. Emäskatalyyttisen vaihtoesteröintireaktion ensimmäisessä vaiheessa emäs reagoi alkoholin kanssa muodostaen alkoksidin ja protonoidun emäskatalyytin. Toisessa vaiheessa nukleofiilinen alkoksidi liittyy triglyseridin karboksyyliiryhmän hiileen. Kolmannessa vaiheessa alkyyliesteri irtoaa triglyseridistä, jättäen jälkeensä negatiivisesti varautuneen diglyseridin. Viimeisessä vaiheessa protonoitunut emäskatalyytti luovuttaa vedyn negatiivisesti varautuneelle diglyseridille. Kuvassa 4 on esitetty triglyseridin ja alkoholin vaihtoesteröintimekanismi emäskatalyyttisissä olosuhteissa. (Wei et al. 2010, s. 370)



Kuva 4. Triglyseridin ja alkoholin vaihtoesteröintimekanismi emäskatalyyttisissä olosuhteissa (Wei et al. 2010, © Taylor and Francis Group LLC:n luvalla).

Hydroksidipohjaisten yhdisteiden käyttö katalyytteinä voi aiheuttaa biodiesel-konversion heikentymistä. Hydroksidien ja alkoholin reaktiossa muodostuu aina jonkin verran vettä. Vesi aiheuttaa hydrolyysiä, eli esterit erottuvat alkoholeiksi ja karboksyylihapoiksi. Triglyseridit hajoavat esterihydrolyysissä glyseroliksi ja rasvahapoiksi huonontaen kokonaissaantoa. (Wei et al. 2010, s. 369–370)

3.3.3 Vaihtoesteröinti heterogeenisten katalyyttien avulla

Homogeenisten katalyyttien lisäksi on heterogeenisiä katalyyttejä, eli katalyytti on eri faasissa kuin raaka-aineet ja tuotteet. Yleisellä tasolla biodieselin valmistuksessa tämä tarkoittaa, että katalyytti on kiinteässä faasissa ja raaka-aineet sekä tuotteet nestefaasissa. Heterogeenisten katalyyttien etuna on, että ne on helppo erottaa tuotteesta, minkä ansiosta säästytään ylimääräisiltä erotusvaiheilta. Maa-alkalimetallioksideja on käytetty onnistuneesti rasvahappojen vaihtoesteröinnissä. Muita mahdollisia heterogeenisiä katalyytteinä käytettyjä alkuaineita ovat siirtymämetallioksidit, metallioksidiyhdisteet ja zeoliitin tai alumiinioksidin pinnalle tuetut alkalimetalliyhdisteet, joita ovat muun muassa Li/CaO ja MgO/KOH-yhdisteet. Kiinteät happo- ja emäskatalyytit ovat myös tehokkaita vaihtoesteröintiprosessissa, mutta on huomattu, että kiinteät emäskatalyytit ovat aktiivisempia kuin kiinteät happokatalyytit. (Thangaraj et al. 2018, s. 5)

Heterogeenisiä katalyyttejä voidaan valmistaa uusiutuvista orgaanisista materiaaleista kuivaus- ja kalsinointiprosessien avulla. Biojättemateriaalien, kuten banaanin- ja kananmunankuorien, käyttöä on tutkittu viime vuosina. Katalyyttien käsittelyprosessit ovat energiaa kuluttavia, sillä esimerkiksi banaaninkuoresta on saatava kaikki kosteus pois ja se on hiilestettävä, ennen kuin sitä voi käyttää katalyyttinä. Heterogeenisen katalyytin valmistaminen banaaninkuoresta vaatii 40 tunnin kuivausta 80 °C lämpötilassa ja sen jälkeen neljän tunnin kalsinoinnin 700 °C lämpötilassa. (Thangaraj et al. 2018, s. 6–7)

3.3.4 Vaihtoesteröinti biokatalyyttien avulla

Monet teollisuudessa käytetyistä biokatalyyteistä esiintyvät luontaisesti eläimissä, kasveissa ja mikro-organismeissa. Biokatalyytit jaotellaan solunsisäisiin ja solun ulkopuolisiin katalyytteihin. Solunsisäiset katalyytit tarkoittavat katalysoivia mikrobeja, jotka ovat eläviä soluja. Solun ulkopuoliset katalyytit tarkoittavat solun aineenvaihdunnassa muodostuneita tuotteita. Tällainen entsyymi, eli aktiivinen proteiini, on esimerkiksi lipaasi. Yleisesti ottaen lipaasit toimivat huomattavasti miedommissa olosuhteissa kuin kemialliset katalyytit, mahdollistaen ympäristöystävällisemmän ja energiatehokkaamman prosessin. Entsyymien aktiivisuus heikkenee käytön myötä. Usein

biokatalyytti on mahdollista regeneroida eli sen aktiivisuus voidaan palauttaa alkuperäiselle tasolle. (Gog et al. 2012, s. 10–12)

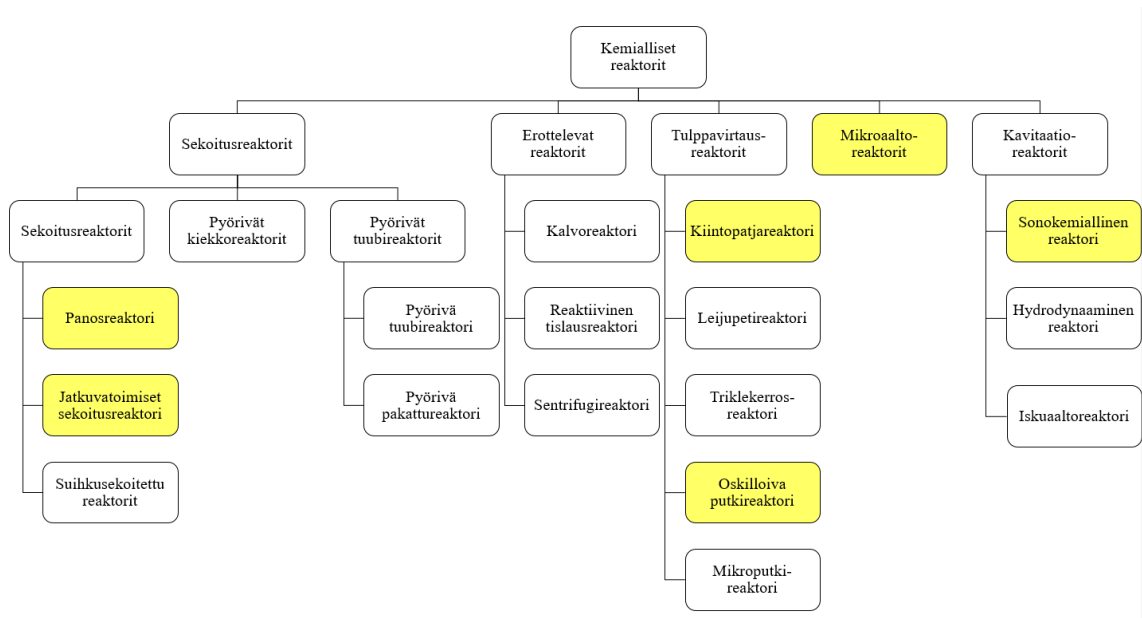
Yleinen käytäntö lipaaseille on immobilisointi, joka tarkoittaa katalyytin kiinnittämistä johonkin tukiaineeseen. Immobilisoinnin hyötynä on, ettei katalyytti sekoitu tuotteeseen. Immobilisoinnin ansiosta saadaan vähennettyä jatkojalostus- ja puhdistusvaiheita. (Wei et al. 2010, s. 374–375) Entsyymikatalyyttisen vaihtoesteröinnin etuna on ympäristöystävällisyys, miedot prosessiolosuhteet, tuotteesta ei tarvitse erottaa katalyyttia eikä vapaiden rasvahappojen tai veden määrä raaka-aineessa vaikuta reaktioon. Entsyymikatalyyttien käyttö on kuitenkin kallista, lisäksi sivutuotteet voivat inhiboida entsyymien aktiivisuuden. Entsyymejä käytettäessä biodieselin konversio vaatii pitkän reaktioajan ja saanto on matalampi kuin heterogeenisillä katalyyteillä. (Kant Bhatia et al. 2021) Usein lipaasien hinnat ovat hyvin korkeita verrattuna emäs- ja happokatalyytteihin (Thangaraj et al. 2018, s. 17).

Entsyymien valmistaminen on kallista monimutkaisten erotus- ja puhdistustoimenpiteiden takia. Mikrobin käyttö katalyyttinä on taloudellisempaa, sillä yleensä mikrobin kasvattaminen ei vaadi monimutkaisia toimenpiteitä. Mikrobin käyttöä biokatalyyttinä haittaa kuitenkin huonot aineensiirto-ominaisuudet, eikä niiden käyttöä ole tämän takia tutkittu niin paljon. (Gog et al. 2012, s. 11) Solunsisäisten biokatalyyttien käyttökustannuksia lisää myös se, ettei niitä pystytä käyttämään uudelleen (Thangaraj et al. 2018, s. 17).

Biodieselin valmistuksessa alkoholareagenssina käytetään yleensä etanolia ja metanolia niiden halvan hinnan vuoksi. Kuitenkin lyhytketjuisilla alkoholeilla on havaittu olevan entsyymien aktiivisuutta denaturoiva vaikutus verrattuna pitempiin alifaattisiin alkoholeihin. (Gog et al. 2012, s. 13) Tämän takia entsyymejä käytettäessä lyhytketjuisten alkoholareagenssien käyttö ei ole aina paras vaihtoehto.

4 REAKTORITEKNIikka

Vaihtoesteröinti-reaktio tapahtuu reaktorissa. Reaktoriin lisätään raaka-aineet, jonka jälkeen reaktorin olosuhteet asetetaan halutuiksi ja annetaan vaihtoesteröinnin tapahtua. Reaktoreita on useita erityyppisiä, kuten kiintopatja- ja panosreaktoreita. Erityyppisillä reaktoreilla on erilaiset reaktio-ominaisuudet ja niissä pystytään kontrolloimaan eri muuttujia. Reaktorivalinnoilla voidaan vaikuttaa tuotteen saantoon ja reaktioaikoihin. Kuvassa 5 on esitetty eräs jaottelu käytetyistä kemiallisista reaktoreista. Kuvassa on merkitty keltaisella ne reaktorityypit, joita käsitellään tässä työssä (Tabatabaei et al. 2019).



Kuva 5. Kemiallisten reaktorien jaottelu (Tabatabaei et al. 2019, © Elsevier:n luvalla).

Eläin- ja hävikkirasvat ovat korkeaviskoosisia raaka-aineita. Raaka-aineiden fyysiset ominaisuudet rajoittavat reaktorivalintaa: raaka-aineen korkean viskositeetin takia seosta on sekoitettava reaktion tehostamiseksi. Tämän takia hävikkirasvojen kohdalla on käytettävä reaktorityyppejä, joissa on sekoitin tai ohjauslevyjä. Seuraavaksi käsitellään valittuja reaktorityyppejä, niiden ominaisuuksia ja pohditaan niiden käyttömahdollisuuksia biodieselin valmistuksessa hävikki- ja eläinrasvoista.

4.1 Teollisessa käytössä olevat tekniikat

Tavanomaisia reaktorimalleja - panosreaktoreita, jatkuvatoimisia sekoitusreaktoreita ja kiintopatjareaktoreita - on käytetty biodieselin jalostuksessa kymmeniä vuosia. Niiden huonoina puolina ovat rajallinen aineensiirtotehokkuus, pitkät reaktioajat sekä korkeat lämmön ja paineen tarpeet. (Kant Bhatia et al. 2021)

4.1.1 Panosreaktori

Yksinkertaisimmissa panosreaktoreissa raaka-aineet syötetään reaktoriin ja reaktorin olosuhteet asetetaan optimaaliseksi. Sekoitus on välttämätön panosreaktoreissa, sillä sekoituksen avulla saadaan öljy, alkoholi ja katalyytti kontaktiin keskenään. Reaktion loppupuolella sekoituksen vähentäminen voi parantaa reaktion jatkuvuutta, sillä reaktiota hidastava tuote, glyseroli, voi erottua omaan faasiinsa esteriöljyistä. Joskus vaihtoesteröintireaktio toteutetaan kahdessa vaiheessa, jolloin reaktioiden välissä seoksesta poistetaan glyseroli, näin alkyyliesterien saannoksi voidaan saada jopa 95 %. Jos raaka-aineessa on korkea määrä vapaita rasvahappoja, voidaan raaka-aine happoesteröidä ennen vaihtoesteröintiä. Lisäprosessivaiheessa vapaat rasvahapot reagoivat alkoholin ja hapon kanssa muodostaen alkyyliestereitä ja näin ollen kokonaissaanto paranee. Esteröinnin seurauksena alkoholi, happo ja vesi on erotettava seoksesta ennen vaihtoesteröintiä, joten prosessiin on lisättävä erotusvaihe. (Wei et al. 2010, s. 406–408)

Panosreaktorin hyviin puoliin kuuluu sen monipuoliset käyttömahdollisuudet, panosreaktorin olosuhteita on helppo vaihdella tarpeen mukaan, reaktori on sopiva varsinkin hitaille reaktioille (Tabatabaei et al. 2019 s. 254). Panosreaktorin käyttö on järkevää pienen volyymin prosesseissa, joissa raaka-aine on arvokasta tai kun jalostusprosessia ei ole optimoitu loppuun saakka (Fogler 1992, s. 15).

Panosreaktoreilla on saatu hyviä tuloksia vapaiden rasvahappojen esteröinnissä alkyyliestereiksi. Zhang et al:n (2020) tutkimuksessa paisto- ja hävikkirasvan vapaiden rasvahappojen konvertoinnista saatiin hyviä tuloksia, kun käytettiin katalyyttinä Amberlyst-15/Polyvinyylialkoholi -kalvoa. Tutkimuksessa kokeiltiin saman raaka-aineen ja katalyytin käyttöä sekä panos- että jatkuvatoimisissa sekoitusreaktorissa.

Panosreaktorin optimiolosuhteiksi saatiin 65 °C lämpötila, 2,5:1 metanoli-öljy -suhde ja 20 % katalyyttikonsentraatio. Tutkimuksen mukaan Amberlyst-15/Polyvinyylialkoholi -kalvoa on mahdollista käyttää teollisessa mittakaavassa ja siinä nähdään potentiaalia kaupallistamiselle. (Zhang et al. 2020)

4.1.2 Jatkuvatoiminen sekoitusreaktori

Jatkuvatoiminen sekoitusreaktori on kehittyneempi versio panosreaktorista. Muodoltaan se on yleensä sylinterimäinen ja seoksen sekoittaminen hoidetaan pumpulla tai sekoittimella. Erona panosreaktoriin jatkuvatoimisessa sekoitusreaktorissa tuotetta poistetaan koko ajan. Biodieselin valmistuksessa voidaan käyttää useampaa reaktoria sarjassa, jolloin ensimmäisen ja toisen reaktorin väliin voidaan sijoittaa viipymäallas, jossa glyserolifaasi saadaan erotettua. Esterifaasiin sekoittunut glyseroli huonontaa vaihtoesteröintireaktion kokonaissaantoa. (Wei et al. 2010, s. 408)

Jatkuvatoimisella sekoitusreaktorilla saadaan tasalaatuisempaa tuotetta kuin panosreaktorilla, myös tuotteen selektiivisyys on korkeampi. Jatkuvatoiminen sekoitusreaktori ei vaadi yhtä suuria taloudellisia investointeja kuin panosreaktori ja sen operointi on myös halvempaa. Jatkuvatoimisella sekoitusreaktorilla on hyvät lämmönsiirto-ominaisuudet. Reaktorityypin huonoihin puoliin kuuluu se, ettei reaktoria voida käyttää yhtä monipuolisesti kuin panosreaktoria ja lisäksi reaktoritekniikan skaalaaminen suuremmaksi on haasteellista. Jatkuvatoiminen sekoitusreaktori toimii parhaiten nopeissa reaktioissa. (Tabatabaei et al. 2019 s. 254)

Jatkuvatoimisella sekoitusreaktorilla on saatu hyviä tuloksia raaka-aineiden esteröinnissä, kun raaka-aineessa on suuri määrä vapaita rasvahappoja. Esimerkiksi palmuöljytisleestä, jossa oli suuri vapaiden rasvahappojen osuus, saatiin korkea rasvahapon metyyliesterisaanto esteröintireaktiolla (Chongkhong et al. 2007, s. 263).

4.1.3 Kiintopatjareaktori

Kiintopatjareaktoreiden käyttö teollisuudessa on suosittua, kun käytössä on heterogeeninen katalyytti. Kiintopatjareaktorin lämmön- ja paineenkesto-ominaisuudet ovat parempia kuin muilla reaktorityypeillä, siksi kiintopatjareaktorin käyttö on järkevää

toimittaessa ylikriittisissä olosuhteissa. Reaktori on muodoltaan sylinterimäinen ja se on pakattu vakiokokoisella kiintomateriaalilla. Pakkausmateriaalina voidaan käyttää haluttua katalyyttiä. Pakkausmateriaalin ominaisuudet, kuten partikkelikoko ja materiaalin määrä, vaikuttavat reaktorin ominaisuuksiin. Esimerkiksi pakkausmateriaalin kokojakauma ja asettelu vaikuttavat reaktiopinta-alaan ja sitä kautta suorituskykyyn. (Tabatabaei et al. 2019 s. 256)

Kiintopatjareaktorin hyviin puoliin kuuluu, ettei katalyyttiä tarvitse erottaa tuotteesta seuraavissa prosessivaiheissa. Kiintopatjareaktoreissa on mahdollista käyttää korkeaa painetta ja lämpötilaa, koska reaktorissa ei ole sekoittimia, joiden toimintaa ankarat olosuhteet haittaisivat. Täytekappaleiden vuoksi reaktorissa syntyy kuitenkin suuri painehäviö. Kiintopatjareaktorilla saadaan hyvä saanto, ja konversioaste on korkea suhteessa käytetyn katalyytin määrään, mutta toisaalta katalyytti on haastavaa vaihtaa loppuun kulumisen jälkeen. Kiintopatjareaktoriin huonoina puolina ovat mahdollinen virtauksen kanavoituminen ja huonot lämmönsiirto-ominaisuudet. Reaktoreissa on myös suuri mahdollisuus sivureaktioille. (Tabatabaei et al. 2019 s. 256–257)

Kiintopatjareaktorilla on saatu lupaavia tuloksia hävikkirasvoilla tehdyissä tutkimuksissa. Melero et al:n (2014) tutkimuksessa tutkittiin heterogeenisen katalyytin käyttöä kiintopatjareaktorissa. Zr-SBA-15 materiaali agglomeroitiin bentoniittisaven kanssa 1,5 mm kokoisiksi partikkeleiksi, jotka asetettiin kiintopatjaksi reaktoriin. Reaktoria ajettiin jatkuvatoimisena, jolloin 210 °C lämpötilassa, 70 baarin paineessa ja 50:1 metanoli-öljy-suhteella saatiin rasvahapon metyyliesterisaannoksi 96 %. (Melero et al. 2014, s. 197)

Zik et al:n (2020) tutkimuksessa tutkittiin CaO/nanokiteisen selluloosa -katalyytin käyttöä kiintopatjareaktorissa. Katalyytin tukiaineena käytettiin polyvinyylialkoholia. Katalyytti valmistettiin kalsinoidusta kananluusta ja kookospähkinän jätteistä. Katalyytti pakattiin kiintopatjareaktoriin, jonka reaktioajaksi valittiin neljä tuntia. Seoksen sekoittaminen hoidettiin pumpulla. Tutkimuksessa parametreinä oli metanoli-öljy-suhde, reaktorilämpötila ja katalyyttimäärä. Korkein metyyliesterisaanto (98,35 %) saatiin 6:1 metanoli-öljy-suhteella, 0,5 % katalyyttimäärällä massasta ja 65 °C lämpötilassa. Katalyyttiä pystyi käyttämään viisi neljän tunnin kierrosta, ennen kuin sen teho laski

huomattavasti. Kuudennella kierroksella tuotteensaanto oli enää 84,30 %. (Zik et al. 2020)

4.2 Kehitysvaiheessa olevat tekniikat

Seuraavaksi käsitellään kehitysvaiheessa olevia reaktoritekniikoita, joiden tutkimus on tällä hetkellä laborioivaiheessa. Esiteltävissä tekniikoissa on potentiaalia tuotannolliseen käyttöön. Laboratoriokokeista saadut tulokset ovat olleet lupaavia.

4.2.1 Oskilloiva putkireaktori

Putkireaktorissa neste virtaa sylinterimäisessä putkessa tulppavirtauksena niin, että siinä tapahtuu vain vähän aksiaalista sekoittumista. Putkireaktoreissa sekoitus saadaan aikaan muodostamalla turbulenttinen virtaus pumpulla, ohjauskappaleilla tai putken käänöksillä. Raaka-aineen korkea viskositeetti voi vähentää sekoittumista putkireaktorissa, minkä vuoksi reaktoreihin voidaan lisätä sekoittumista parantavia osia, kuten ohjauslevyjä ja erilaisia suuttimia. (Tabatabaei et al. 2019, s. 253–254)

Putkireaktorit ovat geometrialtaan yksinkertaisia, mutta niillä saavutetaan korkeita saantoprosentteja. Yksinkertaisen geometrian ansiosta putkireaktorit eivät vaadi paljoa huoltotyötä ja niiden puhdistaminen on helppoa. Putkireaktoreilla tuotteesta saadaan tasalaatuisempaa kuin panosreaktoreilla, lisäksi tuotanto on tehokkaampaa ja taloudellisempaa. Putkireaktoreiden huonona puolena on operaatiotehokkuus staattisissa olosuhteissa. Putkireaktori vaatii muotonsa vuoksi suuren tilan pituus-halkaisija suhteessa. Kun reaktio tapahtuu hitaasti tai vaatii hidasta sekoitusta, on putkireaktorin käyttö poissuljettu, sillä kyseiset olosuhteet ovat haasteellista saada aikaan putkireaktorilla. (Tabatabaei et al. 2019, s. 257)

Putkireaktoreista on myös erilaisia versioita. Biodieselin valmistukseen on kokeiltu oskilloivaa putkireaktoria (Tabatabaei et al. 2019, s. 258). Reaktorityyppi on fyysisesti samanlainen kuin putkireaktori, mutta sekoitus tapahtuu eri tavalla. Raaka-aineet virtaavat reaktoriin pulssimaisesti, lisäksi reaktorin sisällä on ohjauslevyjä, jotka parantavat materiaalin sekoittumista ja tätä kautta myös lämmönsiirtoa. Seoksen

oskillointi voi tehostaa myös aineensiirtoa, mikäli käytössä on heterogeeninen katalyytti, sillä seos voi olla useampia kertoja kontaktissa katalyytin kanssa. Kun oskilloivaa putkireaktoria ajettiin 60 °C lämpötilassa ja 0,33 Hz oskillointitaajuudella, saatiin hävikkirasvasta García-Martín et al:n (2018) tutkimuksessa lähes 10 % parempi rasvahapon metyyliesterisaanto puolet lyhyemmällä viipymäajalla kuin sekoitetulla panosreaktorilla. Tutkimuksessa käytettiin NaOH-katalyyttiä molemmissa reaktoreissa ja raaka-aineena käytettiin samaa paistorasvaa. Tutkimuksessa paras saanto oskilloivalla putkireaktorilla oli 78,8 %, joka saatiin 0,67 Hz oskillointitaajuudella ja 6:1 metanoli-öljy-suhteella. (García-Martín et al. 2018, s. 547–550)

Santikunaporn et al:n (2020) tutkimuksessa tarkasteltiin reaktioajan, reaktiolämpötilan, oskillointitaajuuden ja katalyytin konsentraation vaikutusta paisto- ja hävikkirasvan konversioon biodieseliksi. Tutkimuksessa raaka-aine esteröitiin esikäsittelyvaiheessa samalla reaktorilla rikkihappokatalyyttisissä olosuhteissa 12 minuutin ajan 65 °C lämpötilassa ja 3,75 Hz:n oskillointitaajuudella. Esteröinti laski raaka-aineen vapaiden rasvahappojen määrää 2,07 massaprosentista 0,41 massaprosenttiin. Vaihtoesteröinnissä käytettiin katalyyttinä kaliumhydroksidia. Vaihtoesteröinnin optimiparametreiksi saatiin 50 sekunnin reaktioaika, 3 % katalyyttikonsentraatio, 9:1 metanoli-öljy -suhde ja 4,5 Hz oskillointitaajuus. Optimoiduilla parametreilla saavutettiin 98,8 % rasvahapon metyyliesterisaanto. (Santikunaporn et al. 2020, s. 21–23)

4.2.2 Mikroaaltoreaktori

Mikroaaltoreaktori on reaktortyyppi, joka käyttää hyväksi mikroaaltosäteilyä. Säteilyn aallonpituus vaihtelee radio- ja kaukoinfrapuna-alueiden välillä. Mikroaaltoreaktorin säteily antaa energiaa suoraan reagensseille. Biodieselin valmistuksen kannalta mikroreaktorin tehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat mikroaaltoenergian voimakkuus, katalyytin tyyppi, katalyytin konsentraatio, lämpötila, alkoholi-öljy -suhde sekä vapaiden rasvahappojen ja veden määrä raaka-aineessa. Mikäli mikroaaltoenergian voimakkuus nostetaan liian korkeaksi voi alkoholireagenssi höyrystyä. (Kant Bhatia et al. 2021) Mikroaaltoenergialla voidaan tuottaa biodieseliä joko vaihtoesteröinnin tai mikroaaltoerotuksen kautta. Vaihtoesteröinnissä mikroaaltoenergiaa käytetään

pääasiallisesti reagenssien lämmittämiseen, sillä yleisesti ottaen korkeammassa lämpötilassa aineensiirto on suurempaa. (Tabatabaei et al. 2019)

Mikroaaltoreaktorin hyvinä puolina ovat lyhyet reaktioajat, suuret reaktionopeudet ja lämpötehokkuus verrattuna lämpövaipalla lämmitettyihin reaktoreihin (Kant Bhatia et al. 2021, Tabatabaei et al. 2019, s. 280). Prafulla et al:n (2012) tutkimuksessa mikroaaltoenergialla lämmitetty reaktori kulutti vain 10 % siitä energiasta, jota tavanomaisesti lämmitetty reaktori tarvitsee päästökseen samaan biodieselin konversioasteeseen (Prafulla et al. 2012, s. 110).

Lawan et al:n (2020) tutkimuksessa tarkasteltiin hävikki-ihran konversiota biodieseliksi. Tutkimuksessa käytettiin reaktorina mikroaaltoreaktoria ja katalyyttinä zeoliittiin imeyttämällä immobilisoitua kalsiumoksidia. Raaka-aine, sianihra, esikäsiteltiin esteröintireaktiolla rikkihapon kanssa, esikäsitellyn reaktiolämpötilana oli 65 °C, metanoli-öljy suhde 6:1 ja reaktioaika yksi tunti. Tutkimuksessa muuttujina olivat mikroaaltoenergian teho, katalyytin määrä, metanoli-öljy -suhde ja reaktioaika. Biodieselin saannon optimiolosuhteiksi tutkimuksessa määritettiin 595 W teho, 8 % katalyyttikonsentraatio, 30:1 metanoli-öljy -suhde ja 1,25 tunnin reaktioaika. Optimoiduilla prosessimuuttujilla saatiin rasvahapon metyyliesterisaannoksi 90,89 %. Tutkimuksen päätelmissä todettiin, että mikroaaltoreaktorin ja heterogeenisen katalyytin käytöllä saatiin biodieselin valmistuksesta sianihhasta tehokkaampaa, taloudellisesti kannattavampaa ja kestävämpää kuin tällä hetkellä käytössä olevilla tekniikoilla. (Lawan et al. 2020)

Panadaren ja Rathodin (2016) tutkimuksessa selvitettiin biodieselin valmistusta mikroaaltoreaktorissa entsyymikatalysoidulla reaktiolla hävikki- ja paistorasvasta. Tutkimuksessa käytettiin alkoholina dimetyylikarbonaattia, koska Ko et al:n (2012) artikkelissa todettiin metanolin huonontavan lipaasientsyymin aktiivisuutta (Panadare ja Rathod 2016, Ko et al. 2012, s. 375–379). Raaka-aineen esikäsitelyssä rasvasta suodatettiin ruoanpalat pois ja sitä lämmitettiin 120 minuuttia 100 °C lämpötilassa veden poistamiseksi. Katalyyttinä käytettiin Candida Antarctica Lipase B immobilisoituna polyakryylihartsiin, kauppanimeltään Zytex Novozyn 435. Tutkimus suoritettiin laboratoriossa, yhden tutkimusotoksen koko oli 20 ml, dimetyylikarbonaatti-öljy -suhde

oli 6:1 ja entsyymien konsentraatio 10 %. Mikroaaltolämmitys asetettiin pitämään reaktiolämpötila vakiona. Tutkimuksessa todettiin mikroaaltoreaktorilla olevan hyvät aineen- ja lämmönsiirto-ominaisuudet. Neljän tunnin reaktioajalla saatiin 94 % biodieselkonversio. (Panadare ja Rathod 2016, s. 518–523)

4.2.3 Sonokemiallinen reaktori

Sonokemiallisissa reaktoreissa reaktiota tehostaa akustinen kavitaatio, joka saadaan aikaan ultraäänen avulla. Kavitaatiokuplat laajenevat ja supistuvat siniaallon mukaisesti ja lopulta romahtavat aiheuttaen hetkellisen tyhjiön ympäröivään nesteeseen. Kavitaatiokuplien määrä ja koko vaikuttaa siihen kuinka paljon energiaa ilmiöstä vapautuu nesteeseen. (Tabatabaei et al. 2019, s. 276) Ultraääniavusteisessa reaktiossa on kolme vaihetta: ensin sähköenergia muutetaan mekaaniseksi energiaksi pietsosähköisen kiteen avulla, tämän jälkeen mekaaninen energia muutetaan nesteeseen akustiseksi energiaksi ultraäänen avulla ja lopuksi ultraäänienergia muuntuu kavitaatioenergiaksi (Moholkar ja Warmoeskerken 2003, s. 2918–2919). Sonokemiallisella reaktorilla saadaan tehostettua vaihtoesteröinnin parametrejä, kuten alkoholi-öljy -suhdetta, katalyyttitehokkuutta ja reaktioaikaa (Veljkovic et al. 2012, s. 1193). Väärin suunnitellussa reaktorissa kavitaatio voi kuluttaa reaktorin pintoja (Tabatabaei et al. 2019, s. 276).

Hingu et al:n (2010) tutkimuksessa tarkasteltiin paisto- ja hävikkirasvan konversiota biodieseliksi matalan taajuuden (20 kHz) sonokemiallisessa reaktorissa. Reaktioon katalyyttinä käytettiin kaliumhydroksidia (KOH). Tarkastelun kohteena oli alkoholi-öljy -suhteen, katalyytin konsentraation, lämpötilan, tehon ja reaktioajan vaikutus konversioasteeseen. Esikäsitellyssä raaka-ainetta lämmitettiin 5–6 tuntia 190 °C lämpötilassa veden poistamiseksi. Tutkimuksessa havaittiin ultraäänitekniikan tehostavan aineensiiirtoa hävikki- ja paistorasvasta rasvahapon metyyliestereiksi. Optimaaliseksi olosuhteiksi saatiin 6:1 metanoli-öljy -suhde, 1 %:n katalyyttikonsentraatio, 45 °C:n lämpötila, 200 W:n ultraäänen teho ja 40 minuutin reaktioaika. (Hingu et al. 2010, s. 827–832)

4.2.4 Kehitysvaiheen reaktoritekniikoista kootusti

Taulukossa 1 on esitelty kootusti eri kehitysvaiheen reaktoritekniikoiden hyviä ja huonoja puolia. Tekniikat ovat vielä kehitysvaiheessa ja vaativat näin ollen lisätutkimusta. Oskilloivalla reaktorilla saatiin korkeita rasvahapon metyyliesterisaantoja, reaktoritekniikan haasteena on monimutkainen suunnittelu. Mikroaaltoreaktoreilla havaittiin olevan lyhyet reaktioajat, reaktorityypin hyvänä puolena on myös erinomainen energiatehokkuus verrattuna lämpövaipalla lämmitettyihin reaktoreihin. Mikroaaltoreaktorin haasteena on tehon- ja lämmönsäätely reaktion aikana. Sonokemiallisen reaktorin etuna oli lyhyet reaktioajat, reaktorityypin huonona puolena on haasteellinen suunnittelu.

Taulukko 1. Kehitysvaiheen reaktoritekniikan hyviä ja huonoja puolia.

Reaktorityyppi	Hyvät puolet	Huonot puolet
Oskilloiva reaktori	-Korkea rasvahapon metyyliesterisaanto -Hyvät sekoitusominaisuudet -Hyvät aineen ja lämmönsiirto- ominaisuudet	-Monimutkainen suunnittelu -Haasteellista käyttää jatkuvoimaisena
Mikroaaltoreaktori	-Energiatehokkuus -Lyhyet reaktioajat -Korkeat reaktionopeudet	-Tehon- ja lämmönsäätely haasteellista
Sonokemiallinen reaktori	-Hyvät sekoitusominaisuudet -Katalyyttitehokkuus -Lyhyet reaktioajat	-Väärin suunnitellussa reaktorissa voi ilmetä eroosiota

5 YHTEENVETO

Eläin-, hävikki- ja paistorasvojen käyttö polttoaineiden valmistusteollisuudessa on perusteltua: raaka-aineen kilpailukykyinen hinta, raaka-aineen hyvä saatavuus ja tehokkaat konversiotekniikat ovat syitä, miksi kyseistä raaka-ainetta kannattaa käyttää. Teollisuuden kiinnostus raaka-ainetta kohtaan on kasvanut, mikä näkyy uusina biojalostamoinvestointeina. Eläin-, paisto- ja hävikkirasvojen kohdalla on väistämättä huonojakin puolia, sillä raaka-aineessa olevat vapaat rasvahapot ja vesi vaikeuttavat prosessin kaupallistamista. Raaka-aineen koostumuksen epätasaisuus aiheuttaa haittaa prosessille.

Homogeenisten katalyyttien käyttö ei ole järkevää hävikkirasvojen kohdalla monien haittavaikutusten takia. Vaikka homogeenisillä katalyyteillä saadaan korkeita saantoja lyhyillä reaktioajoilla, on niiden käytössä paljon huonoja puolia. Homogeeniset katalyytit vaativat ankaria prosessiolosuhteita. Yleisesti ottaen prosessilämpötilat ovat hyvin korkeita homogeenisiä katalyyttejä käytettäessä. Lopputuotteesta on puhdistettava katalyytin jäämät, koska katalyytti sekoittuu reaktion aikana tuotteeseen. Homogeenisen katalyytin uudelleenkäyttö on haasteellista. Tämän takia homogeenisessä katalyyssissä kemikaalien kulutus on suurta ja se tekee katalyyttien käytöstä ei-ympäristöystävällistä. Homogeeniset katalyytit ovat herkkiä raaka-aineen epäpuhtauksille, sillä raaka-aineessa oleva vesi ja vapaat rasvahapot aiheuttavat saippuoitumista.

Tällä hetkellä suosituin katalyyttitekniikka biodieselin valmistuksessa on heterogeeninen katalyyssi. Heterogeenisillä katalyyteillä saadaan korkeita saantoprosentteja. Reagoimaton raaka-aine on mahdollista käyttää prosessissa uudelleen. Katalyytin käyttöikä on pitempi kuin homogeenisillä katalyyteillä. Heterogeenisten katalyyttien käyttö vähentää tuotteen jatkojalostustarpeita, koska katalyytti ei pääse sekoittumaan tuotteeseen. Heterogeenisten katalyyttien käyttö ei ole kuitenkaan yhtä ympäristöystävällistä kuin entsyymien käyttö. Kemiallisten katalyyttien käyttö vaatii myös suurempia määriä alkoholia reagenssina kuin entsyymit.

Hävikkiöljypohjaisen biodieselin valmistuksessa katalyyttitutkimus kohdistuu tällä hetkellä pääosin entsyymeihin. Tutkimusta ohjaa ympäristöystävällisyys, sillä

käyttämällä entsyymejä katalyyttinä biodieselin valmistuksessa muodostuvia päästöjä voidaan vähentää. Käytettäessä entsyymejä polttoaineen valmistuksen prosessiolosuhteet ovat miedompia verrattuna homogeenisiin ja heterogeenisiin katalyytteihin. Entsyymien käyttö eläin-, paisto- ja hävikkirasvoille on hyvä ratkaisu, sillä raaka-aineessa voi esiintyä vettä ja vapaita rasvahappoja. Entsyymejä käytettäessä vesi ja vapaat rasvahapot eivät häiritse raaka-aineen konversiota biodieseliksi. Entsyymien immobilisointi on järkevää vaihtoesteröintiprosessin kannalta. Näin saadaan vähennettyä tuotteen puhdistus- ja jalostusvaiheita. Entsyymit ovat ympäristöystävällisempiä, sillä niitä pystytään käyttämään prosessissa useita kertoja. Vastaavasti kemialliset katalyytit kuormittavat ympäristöä ja ovat lyhytikäisempiä. Entsyymeillä päästään yhtä korkeisiin biodieselsaantoihin kuin kemiallisilla katalyyteillä, mutta reaktioajat ovat huomattavasti pitempiä.

Entsyymiteknologiassa on vielä kehitettävää, sillä entsyymien käyttö katalyyttinä on tällä hetkellä kallista. Korkean hinnan vuoksi entsyymien käyttö ei ole yleistynyt teollisessa mittakaavassa. Entsyymejä voidaan kehittää lähes loputtomasti, haluttua vaikutusta on mahdollista tehostaa valittuun reaktioon ja samalla poistaa muita prosessille haitallisia vaikutuksia. Entsyymikehityksessä on tarpeellista myös poistaa sivutuotteiden mahdollisia deaktivoivia vaikutuksia. Entsyymien kehityskenttä on tällä hetkellä hyvin laaja, reaktiospesifejä entsyymivaihtoehtoja tutkitaan paljon.

Reaktoritekniikan osalta tämä kandidaatintyö keskittyy enemmän uusien tekniikoiden läpikäymiseen. Tutkimusvaiheessa olevista reaktoritekniikoista löytyi lupaavia tuloksia, mutta asia vaatii lisää tutkimusta. Prosessien skaalaaminen suuremmaksi voi tuottaa paljon haasteita. Erityisesti mikroaaltoreaktoritekniikka vaikuttaa lupaavalta, sillä tutkimuksissa on saatu lupaavia tuloksia.

LÄHDELUETTELO

Adewale, P., Dumont, M.-J. & Ngadi, M. 2015. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, s. 574-588.

Alptekin, E., Canakci, M., Sanli, H. 2012. Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production. *Fuel*, 95, s. 214-220.

Azhar, S. H. M., Abdulla, R., Jambo, S. A., Marbawi, H., Gansau, J. A., Faik, A. A. M., & Rodrigues, K. F. 2017. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 10, s. 52-61.

Cheng, J. 2010a. *Anaerobic Digestion for Biogas Production*. Teoksessa: Cheng, J. (toim.) *Biomass to renewable energy processes*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press. s. 151-208. ISBN 978-1-4200-9517-3.

Cheng, J. 2010b. *Biological Process for Ethanol Production*. Teoksessa: Cheng, J. (toim.) *Biomass to renewable energy processes*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press. s. 209-270. ISBN 978-1-4200-9517-3.

Cheng, J. 2010c. Introduction. Teoksessa: Cheng, J. (toim.) *Biomass to renewable energy processes*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press. s. 1-6. ISBN 978-1-4200-9517-3.

Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P., Bunyakan C. 2007. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy*, 31 (8), s. 563-568.

Demirbaş, A. 2000. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42 (11), s. 1357-1378.

Fogler, H.S. 1992. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Second Edition. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc, 838 s. ISBN 0-13-253220-4.

García-Martín, J.F., Barrios, C.C., Alés-Álvarez, F.-J., Dominguez-Sáez, A., Alvarez-Mateos, P. 2018. Biodiesel production from waste cooking oil in an oscillatory flow reactor. Performance as a fuel on a TDI diesel engine. *Renewable Energy*, 125, s. 546-556.

Gog, A., Roman, M., Toşa, M., Paizs, C., Irimie, F.D. 2012. Biodiesel production using enzymatic transesterification - Current state and perspectives. *Renewable Energy*, 39 (1), s. 10–16.

Hingu, S.M., Gogate, P.R., Rathod, V.K. 2010. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (5), s. 827–832.

Kant Bhatia, S., Kant Bhatia, R., Jeon J.-M., Pugazhendhi, A., Kumar Awasthi, M., Kumar, D., Kumar, G., Yoon, J.-J., Yang, Y.-H. 2021. An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies. *Fuel*, 285, s. 119117.

Keshwani, D.R. 2010. *Biomass Chemistry*. Teoksessa: Cheng, J. (toim.) *Biomass to renewable energy processes*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press. s. 7-40. ISBN 978-1-4200-9517-3.

Ko, C. H., Yeh, K. W., Wang, Y. N., Wu, C. H., Chang, F. C., Cheng, M. H., & Liou, C. S. 2012. Impact of methanol addition strategy on enzymatic transesterification of jatropha oil for biodiesel processing. *Energy*, 48 (1), 375-379.

Lawan, I., Garba, Z. N., Zhou W., Zhang M., Yuan, Z. 2020. Synergies between the microwave reactor and CaO/zeolite catalyst in waste lard biodiesel production. *Renewable Energy*, 145, s. 2550–2560.

Lehto, E. 2021. Finland's Neste plans \$1.8 billion Rotterdam biofuel refinery [verkkolehti]. Lontoo: Reuters. Saatavissa: <https://www.reuters.com/article/us-neste-biofuels-idUSKBN2B71N9>. [Viitattu 11.5.2021].

Melero, J.A., Bautista, L.F., Iglesias, J., Morales, G., Sánchez-Vazquez, R. 2014. Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15/bentonite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, s. 197-204.

Moholkar V. S., Warmoeskerken M. M. C. G. 2004. Integrated Approach to Optimization of an Ultrasonic Processor. *AIChE Journal*, 49 (11), s. 2682–2987.

Mondal, P., Basu, M., Balasubramanian N. 2008. Direct use of vegetable oil and animal fat as alternative fuel in internal combustion engine. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2 (2), s. 155-174.

Panadare, D.C., Rathod, V. K. 2016 Microwave assisted enzymatic synthesis of biodiesel with waste cooking oil and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Catalysis B: Entzymatic*, 133, s. 518-524.

Prafulla D, P., Veera Gnaneswar, G., Harvind K, R., Tapaswy, M., & Shuguang, D. 2012. Biodiesel production from waste cooking oil using sulfuric acid and microwave irradiation processes. *Journal of Environmental Protection*, 3, s. 107-113.

Rodionova, M. V., Poudyal, R. S., Tiwari, I., Voloshin, R. A., Zharmukhamedov, S. K., Nam, H. G., Zayadan, B. K., Bruce, B. D., Hou, H. J. M. & Allakhverdiev, S. I. 2017. Biofuel production: Challenges and opportunities. *Int J Hydrogen Energy*, 42 (12), s. 8450-8461.

Santikunaporn, M., Techopittayakul, T., Echaroj, S., Chavadej, S., Chen, Y. H., Yuan, M. H., & Asavatesanupap, C. 2020. Optimization of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil in a Continuous Mesoscale Oscillatory Baffled Reactor. *Engineering Journal*, 24 (2), 19-28.

Speight, J.G. 2016. Production of syngas, synfuel, bio-oils, and biogas from coal, biomass, and opportunity fuels. Teoksessa: John Oakey. (toim.) *Fuel Flexible Energy Generation*. 1st edition. Woodhead Publishing s. 145–174. ISBN 978-1-78242-378-2.

Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Hosseini, M., Soufiyan, M.M. 2019. Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 74, s. 239-303.

Thangaraj, B., Solomon, P. R., Muniyandi, B., Ranganathan S., Lin, L. 2018. Catalysis in biodiesel production—a review. *Clean Energy*, 3 (1), s. 2–23.

UPM Biopolttoaineet. 2021. UPM selvittää kasvumahdollisuuksia biopolttoaineissa [verkkodokumentti]. Helsinki: UPM Biopolttoaineet. Saatavissa: <https://www.upmbiofuels.com/fi/upm-biopolttoaineet/>. [viitattu 11.5.2021].

Veljković, V.B., Avramović, J.M., Stamenković, O.S. 2012. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2), s. 1193–1209.

Wang, Z., Keshwani D.R. 2010. *Biomass Resources*. Teoksessa: Cheng, J. (toim.) *Biomass to renewable energy processes*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press. s. 41-70. ISBN 978-1-4200-9517-3.

Wei, D-Z., Yang F., Su, E. 2010. *Chemical Conversion Process for Biodiesel Production*. Teoksessa: Cheng, J. (toim.) *Biomass to renewable energy processes*. 1st edition. Boca Raton: CRC Press. s. 337-436. ISBN 978-1-4200-9517-3.

Zhang, H., Tian, F., Xu, L., Peng, R., Li, Y., Deng, J. 2020. Batch and continuous esterification for the direct synthesis of high qualified biodiesel from waste cooking oils (WCO) with Amberlyst-15/Poly (vinyl alcohol) membrane as a bifunctional catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 388, s. 124214.

Zik, N.A.F.A., Sulaiman, S., Jamal, P. 2020. Biodiesel production from waste cooking oil using calcium oxide/nanocrystal cellulose/polyvinyl alcohol catalyst in a packed bed reactor. *Renewable Energy*, 155, s. 267-277.