

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka

Tutkintotyö

Maija Mäihäniemi

BIODIESELIN VALMISTUSMENETELMÄT

Työn ohjaaja
Työn teettäjä

Pentti Järvelin
Tampereen ammattikorkeakoulu

Tampere 2008

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan Koulutusohjelma

Kemiantekniikka

Mäihäniemi Maija

Tutkintotyö

Työn ohjaaja

Työn teettäjä

Toukokuu 2008

Hakusanat

Biodieselin valmistusmenetelmät

48 sivua

Pentti Järvelin

Tampereen ammattikorkeakoulu

Biodiesel, biopolttoaineet, esteröintiprosessi, hydrogenaatio, Fischer Tropsch -synteesi

TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli tutustua biodieseliin biopolttoaineena mahdollisimman perusteellisesti ja sen mahdollisuuksiin tulevaisuudessa. Tavoitteena oli selvittää sen yleisimmät valmistusmenetelmät ja tutustua eri raaka-ainelähteisiin sekä sen käytön tuomiin hyötyihin ilmastonmuutoksessa verrattaessa petrodieseliin ja selvittää myös tulevaisuuden näkymiä. Biodieselillä tarkoitetaan siis uusiutuvista energian raaka-ainelähteistä valmistettua dieselpolttoainetta. Sitä voidaan valmistaa yli 350 öljykasvista, puhtaista eläinrasvoista, käytetystä keittiörasvasta, selluteollisuuden jätesuovista tai melkein mistä tahansa rasvasta. Biodieselin yleisin valmistusmenetelmä on esteröintiprosessi, jonka lopputuotetta kutsutaan ensimmäisen sukupolven biodieseliksi. Ensimmäistä menetelmää on syrjäyttämässä Neste Oilin käyttämä hydrogenaatio-prosessi, vetykäsittelyprosessi. Sen lopputuote on puolestaan toisen sukupolven biodieselä. Kolmas menetelmä on Fischer Tropsch -synteesi, josta saadaan kolmannen sukupolven biodieselä. Tämä on vielä harvinaisempi menetelmä, koska tuotanto vaatii suurempia investointeja ja kehittelyä. Biodiesel-sukupolvet kuvaavat sitä, kuinka paljon energiaa kuluu niiden valmistamiseen. Ensimmäisellä sukupolvella on huono energiahyötysuhde, kun taas toisen sukupolven biodieselillä voi päästä jopa 50 % energiahyötysuhteeseen, ja kolmannen sukupolven biodiesel puolestaan haaskaa vain kolmanneksen energiasta. Tällä hetkellä puukaasu ja biokaasu ovat ainoita biopolttoaineita, joilla päästään neljännen sukupolven tasolle. Biodieselin käytön lisäämisellä pystytään ehkäisemään ja hidastamaan ilmastonmuutosta, joten valtioiden tulisi kannustaa ”veroporkkanoin” kansalaisia sijoittamaan biodieseliin. Tulevaisuudessa bensiinin kulutus laskee ja biodieselin kasvaa suuressa määrin raakaöljyn kallistumisen myötä.

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical engineering

Mäihäniemi, Maija

Engineering thesis

Thesis supervisor

Commishing company

May 2008

Keywords

Production processes of biodiesel

48 pages

Pentti Järvelin

Tampere polytechnic

Biodiesel, biofuels, esterification process, hydrogenation, Fischer-Tropsch -process

ABSTRACT

The meaning of final thesis was to concentrate to biodiesel as a bio fuel as well as possible and also to its chances in the future. The purpose was to find out most common production processes around the world, get to know to different raw materials and also to the benefits of its use which are minimizing the climate change compared to petro diesel. So biodiesel is a diesel fuel, which is manufactured from renewable energy raw materials. People can manufacture it from 350 different oil plant, clean animal fat, used cooking oil, chemical pulp industry's waste or almost from any oil. The most common process at the moment to make biodiesel is esterification, which final product is called the first generation biodiesel. The next process is Neste Oil's hydrogenation process, which final product is the next generation biodiesel. The last process is Fischer Tropsch - synthesis, which product is the third generation biodiesel. The last process is less used, because the production needs bigger investments and still more developing. Biodiesel generations characterise how much energy is used to the production. The first biodiesel generation has low energy efficiency, while the next generation biodiesel can reach to the 50% energy efficiency and the third generation biodiesel wastes only 1/3 from the energy and so on. At the moment wood gas and biogas are the only fuels, which can reach to the level of fourth generation. By using the biodiesel we can prevent and slow down the climate change and warming, so different states should encourage people to buy biodiesel cars for example with reduction of the tax rate. In the future people are less using petrol and the use of biodiesel is growing, one reason is the mineral diesel fuels price rise speculation.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

SISÄLLYSLUETTELO.....	1
1 JOHDANTO.....	3
2 BIODIESEL YLEISESTI.....	3
3 RAAKA-AINEET.....	4
3.1 Öljyä tuottavat viljelykasvit.....	5
3.1.2 Rapsi.....	5
3.1.2 Auringonkukka.....	6
3.1.3 Soijapapu.....	6
3.1.4 Rypsi.....	7
3.1.5 Öljypalmu.....	8
3.1.6 Kookospuu.....	9
3.1.7 Jatropha.....	10
3.1.8 Sinapinsiemen.....	10
3.1.9 Maissi.....	11
3.2 Käytetty ruokaöljy.....	11
3.3 Eläinrasvat.....	13
3.4 Levät.....	13
4 BIODIESEL-AAPINEN.....	14
4.1 Rakennuspalikat ja ketjut.....	14
4.2 Alkaanit, alkeenit ja alkyynit.....	15
4.3 Funktionaaliset ryhmät ja alkoholit.....	15
4.4 Rasvahapot ja esterit.....	16
4.5 Kaikki yhdessä.....	16
5 BIODIESELIN VALMISTUS.....	17
5.1 Terveys ja turvallisuus.....	18
5.2 Ensimmäisen sukupolven biodiesel.....	19
5.2.1 Esteröintiprosessi.....	19
5.2.2 Prosessin valmistusvaiheet.....	21

5.2.3	Alkoholin ja katalyytin valinta.....	21
5.2.4	Miksi juuri esteröintiprosessi.....	22
5.3	Toisen sukupolven biodiesel.....	23
5.4	Kolmannen sukupolven biodiesel.....	24
6	BIODIESEL MAAILMALLA.....	26
6.1	Eurooppa maailmanlaajuisena johtajana.....	27
6.2	Tuotanto Suomessa ja Neste Oil.....	28
6.3	Tuotanto Amerikassa.....	29
6.4	Tuotanto Aasiassa.....	29
7	BIODIESELIN HYÖDYT.....	30
7.1	CO ₂ -päästöt ja ilmaston lämpeneminen.....	30
7.2	Kasvihuonekaasut ja niiden ehkäiseminen.....	32
7.3	Liikenteen saastepäästöt.....	34
7.4	Petrodieselin ja biodieselin päästöjen vertailua.....	35
7.5	Hyödyt ajoneuvolle.....	36
8	BIODIESELIN KÄYTTÖ JA OMINAISUUDET.....	38
9	BIODIESELIN KUSTANNUKSET JA VEROTUS.....	39
10	PÄÄTELMÄT.....	41
	LÄHDELUETTELO.....	43

1 JOHDANTO

Valitsin opinnäytetyöni aiheeksi biodieselin valmistusmenetelmät sen tulevaisuuden ajankohtaisuuden vuoksi. Lähes päivittäin aihe on esillä päivälehdissä ja uutisissa ilmaston lämpenemisestä sekä kasvihuoneilmioistä keskusteltaessa. Se tulee varmasti herättämään vielä enemmän keskustelua tulevaisuudessa. Työssä on keskitytty biodieselin kolmeen yleisimpään valmistusmenetelmään, raaka-aineiden vertailuun ja biodieselin tuottamiin hyötyihin sekä ympäristölle että yhteiskunnalle. Sen käyttökohteista on perehdytty lähinnä sen ominaisuuksiin korvaavana liikenteen biopolttoaineena.

2 BODIESEL YLEISESTI

Biodiesel on uusiutuvista energian raaka-ainelähteistä, joko kasvi- tai eläinperäisistä, valmistettua dieselpolttoainetta. Sitä käytetään liikennepolttoaineena tai lämmityslaitteiden polttoaineena. Biodiesel-nimityksellä viitataan kaikkiin dieseliä vastaaviin eloperäisiin polttoaineisiin, mitkä määritellään setaaniluvun mukaan. Siten kun puhutaan biodieselistä, kyse voi olla hyvin erilaisista aineista, mitkä on myös valmistettu hyvin erilaisin menetelmin erilaisista raaka-aineista. Perinteisesti biodiesel on esteri ja amerikkalaisen standardin mukaan vain tätä voi kutsua biodieseliiksi. /5; 8/

Nykyaikaisempi vaihtoehto on toisen sukupolven biodiesel eli alkaani. Esimerkiksi Neste Oil valmistaa tätä huippulaatuista dieseliä NExBTL, joka on valmistettu kasviöljyistä ja eläinrasvoista. Se muistuttaa kemiallisesti enemmän petrodieseliä, ja laatu on myös sitä parempi. NExBTL ei ole virallisesti ”biodiesel”, ja Neste Oil kutsuukin sitä englanninkielisellä termillä ”renewable biodiesel”, uudistettu biodiesel, koska sitä ei ole tehty perinteisellä transesteröinti-menetelmällä, vaan tuotanto perustuu yhtiön itse kehittämään prosessiin. /5; 8; 9/

Biodieseliä voidaan valmistaa esteröintiprosessilla yli 350 öljykasvista. Lisäksi sitä voidaan valmistaa puhtaista eläinrasvoista, käytetystä paistinrasvasta, selluteollisuuden jätesuovista tai lähes mistä tahansa rasvasta. Levä on noussut myös lupaavaksi raaka-aineeksi biodieselin tuotantoon, koska sen öljypitoisuus voi nousta jopa 50 %:iin. /1, s.14–15; 8/

Biodieseliä pystytään valmistamaan muilla menetelmillä esimerkiksi biomassoista (puu), biokaasusta ja synteetisikaasusta eli vedystä ja hiilimonoksidista. Selvästi yleisin valmistustapa on kuitenkin käyttää raaka-aineena kasviöljyä. Raaka-aine, jota käytetään biodieselin valmistamiseen, riippuu paikallisista olosuhteista ja viljelytottumuksista. Euroopassa yleisin valmistustapa on rypsiöljystä ja metanolista valmistettu rypsimetyyliesteri (RME), kun taas Yhdysvalloissa soijapapupohjainen biodiesel on tyypillisin. /8; 15/

Biodieselin tulee olla EN 14214 -standardin tai ASTM 6751–02:n mukainen RME (rypsimetyyliesteri) tai FAME (rasvahapon metyyliesteri). FAME on biodieselin kansainvälinen standardi, joka hyväksyttiin CEN:ssä (European Committee of Standardization) 14. helmikuuta vuonna 2003. Suomessa se tuli voimaan 8. maaliskuuta 2004. Standardi määrittelee tietyt ominaisuudet, kuten leimahduspisteen, viskositeetin, jäännösmetanolin määrän ja tiheyden. /9/

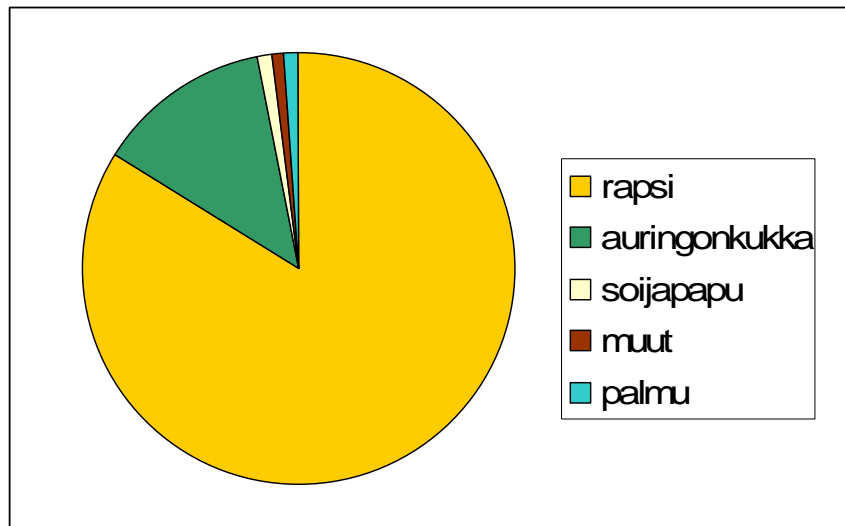
FAME-tyyppisissä EN 14214 -standardia vastaavissa biodieseleissä esteripitoisuuden tulee olla vähintään 96,5 massaprosenttia. Euroopassa valmistetuista biodieseleistä käytetään yleisesti nimitystä RME, koska biodiesel on rypsiöljystä ja metanolista valmistettu esteri. Jos kyseessä on jalostamattomat kasviöljyt eli triglyseridiseokset, ei tulisi käyttää biodiesel-termiä lainkaan, vaan tulisi puhua bioöljystä. Biodieselillä tarkoitetaan siis kasviöljyistä puhuttaessa kasviöljyjen transestereitä, joiden ominaisuuksien tulee vastata kansainvälistä biodiesel-standardia. /9/

3 BODIESELIN RAAKA-AINEET

Kuten jo johdannossa mainittiin, on satoja öljypohjaisia kasveja, joita voidaan käyttää biodieselin tuotantoon. Maissista soijapapuun ja auringonkukasta palmuöljyyn ja jopa avokadoa ja teollista hamppua voidaan käyttää raaka-aineena. Kuiten-

kin yleisimmät raaka-aineet ovat ylivoimaisesti rapsi ja sen jälkeen auringonkukka, soijapapu, sekä palmuöljy. Tämä selviää myös kuvasta 1. Sen lisäksi voidaan käyt

tää muita vaihtoehtoisia raaka-aineita, kuten käytettyä ruokaöljyä, eläinrasvoja ja levää, joista kerrotaan lisää myöhemmin. /3/



Kuva 1 Yleisimmät raaka-aineet biodieselin tuotannossa maailmanlaajuisesti: rapsi 84%, auringonkukka 13%, soijapapu 1%, muut 1% ja öljypalmu 1% /3, s.47/

3.1 Öljyä tuottavat viljelykasvit

Biodieseliä voidaan valmistaa lukuisista öljykasveista. Tässä luvussa on kerrottu neljästä maapallon suosituimmasta ja muutamasta vähän harvinaisemmasta, mutta silti potentiaalisesta raaka-aineesta. Suomessa suosituimmat raaka-aineet ovat rypsi, rapsi, pellava, sinappi ja camelina (kitupellava/ruistankio). Kaikkia esiteltäviä raaka-ainelähteitä ei edes pystytä viljelemään Suomen leveyspiirillä.

3.1.1 Rapsi

Rapsi (Pohjois-Amerikassa canola-öljy) on Euroopassa suosituin biodieselin raaka-aine. Se tuottaa vuositasolla 1,190 litraa öljyä hehtaarilta. Jäännössiementä voidaan käyttää hyödyksi eläinten proteiinipitoisena ruokana. Rapsia viljellään suurimmas-
sa osassa Eurooppaa, Kanadassa ja Venäjällä, mutta se kasvaa hyvin kaikissa lauh-
kean ilmaston maissa. Rapsi saa ensimmäisen sijan maailmanlaajuisesti käytettynä

biodieselin raaka-aineena, joka on 84 %. Keltaisena kukkiviin rapsipeltoihin törmää myös usein Suomen kesässä (kuva 2). /3/



Kuva 2 Rapsipelto /18/

3.1.2 Auringonkukka

Auringonkukkaa viljellään lähinnä sen siementen takia, ja se kuuluu maailman toiseksi suosituimmaksi syömäkelpoisen öljyn valmistusraaka-aineeksi (kuva 3). Sen tuotantokapasiteetti on 952 litraa hehtaarilta vuodessa. Se on kotoisin läntisestä Pohjois-Amerikasta, mutta sitä kasvaa myös monissa muissakin maissa, kuten Venäjällä ja Euroopassa. Sen käyttö raaka-aineena biodieselin valmistuksessa on jo suurta, 13 % maailmanlaajuisesta tuotannosta. /3; 19/



Kuva 3 Auringonkukan siemenistä saadaan puristettua öljyä, jota voidaan käyttää biodieselin raaka-aineena /19/

3.1.3 Soijapapu

Soijapapu on yksi maailman suosituin raaka-aine öljyn ja proteiinin tuotantoon, mutta biodieselin tuotannossa se valtaa vain 1 % alan (kuva 4). Soijapapuviljelmät pystyvät tuottamaan vuositasolla 446 litraa syömäkelpoista öljyä hehtaarilta. Sillä on lukuisia käyttökohteita elintarviketeollisuudessa, ja myös teollisesti sitä käyte-

tään laaja-alaisesti. Suurin viljelijämaa on Yhdysvallat, mutta sitä on kasvatettu tuhansia vuosia myös Itä-Aasiassa ja muualla subtrooppisilla ja trooppisilla leveys-

piireillä. Yhdysvallat käyttää kuitenkin eniten soijapapua biodieselin valmistusraaka-aineena. Maailmanlaajuisesti se ei ole suosittu. /3/



Kuva 4 Soijapapu on yksivuotinen hernekasvi, vasemmalla on kuva kasvista ennen korjuuta ja oikealla soijapavun siemeniä /20/

3.1.4 Rypsi

Rypsi on yksi Suomeen viljeltäväksi soveltuva raaka-aine biodieselin valmistukseen. Siitä on sekä kevät- että syysmuotoja. Niiden ero on, että syysrypsin öljypitoisuus on hieman korkeampi, noin 40 %. Rapsiin verrattuna rypsin siemen on hieman pienempikokoinen, ja siksi on myös vaikeampi saavuttaa yhtä hyvää puristusantoa (kuva 5). Kevätrypsin keskimääräinen satotaso on 1 200 kg/ha. Hyvällä viljelytekniikalla on mahdollista päästä jopa 3 000 kg/ha satoon. Syysrypsin potentiaali on hiukan korkeampi noin 4000 kg/ha, mutta hajonta on suurempaa kuin kevätrypsillä. Öljysaannoksi voi laskea noin kolmanneksen sadosta, ja hyvällä puristustekniikalla se voi olla jopa suurempi. /15/



Kuva 5 Rypsiä kasvamassa ojan pientareella /27/

3.1.5 Öljypalmu

Afrikan öljypalmu on tällä hetkellä ensimmäisenä öljyä tuottavien kasvien listalla. Mahtavista viiden metrin korkuisista viljelmistä saadaan joka vuosi noin 5,950 litraa öljyä hehtaarilta. Afrikan öljypalmut tuottavat kahdenlaista öljyä: palmuöljyä (hedelmästä) ja pähkinöiden ytimeistä saatavaa pähkinänsydänöljyä (siemenistä). Niiden ero on se, että palmuöljy sisältää noin 45–55 % öljyä ja ytimeistä saatava öljy noin 80 % öljyä, joten ytimeistä saatavan öljyn pitoisuus on lähes kaksinkertainen. Palmuöljy on huoneenlämmössä kiinteää suhteellisen suuren tyydyttyneen rasvaprosenttinsa takia. Tämän voi nähdä myös kuvasta 6. Afrikassa öljypalmuviljelmät ovat suurelta osalta Länsi-Afrikan rannikolla Liberiasta Angolaan ja Intian valtameren saarilla, Sanzibarilla ja Madagaskarilla. Malesiassa viljellään myös valtavia määriä öljypalmua. Siellä öljypalmusta saatava öljy on yleisin biodieselin valmistusraaka-aine. Huonot kylmäominaisuudet ovat syyt, miksi öljyä ei käytetä niin paljon pohjoisemmilla leveyspiireillä. Vaikka öljypalmu on öljyntuotannon saannin määrässä ensimmäisellä sijalla, on sen käyttö maailmanlaajuisesti kuitenkin vähäistä, 1 %:n luokkaa. /3; 16/

Muun muassa Greenpeace on arvostellut suuresti öljypalmun käyttöä biodieselin raaka-aineena sen ympäristövaikutusten vuoksi. He ovat todenneet sen ympäristövaikutusten olevan jopa pahempia kuin fossiilisilla polttoaineilla, sillä sademetsien raivaaminen öljypalmuplantaasien tieltä aiheuttaa huomattavia kasvihuonekaasu-

päästöjä ja tuhoaa paikallisten eläinten ja kasvien elinympäristöä. Greenpeace toteaa myös, että sillä tahdilla, millä Neste Oilin jalostamo Singaporessa tuhoaa metsiä, orankien arvioidaan kuolevan sukupuuttoon luonnossa 5–10 vuodessa. /16/



Kuva 6 Kiinteää palmuöljyä /16/

3.1.6 Kookospuu

Kookospähkinäpuu tuottaa vain puolet siitä määrästä öljyä, kuin öljypalmu eli 2,689 litraa hehtaarilta vuosittain (kuva 7). Kookosöljy on kolmanneksi suosituin öljy maailmanlaajuisesti tuotettuna, pähkinäöljyn ja soijapapuöljyn mennessä vielä sen edelle. Kookosöljyä saadaan kun hedelmäliha poistetaan kuoresta, kuivataan ja puristetaan kasaan. Jäännöskakku voidaan käyttää vaikka eläinten ruuaksi. Kookospalmujen alkuperäinen koti on luoteisessa Etelä-Amerikassa, mutta sitä kyllä on kaikkialla trooppisilla vyöhykkeillä maailmassa. Tällä hetkellä Filippiinit on sen maailman suurin tuottajamaa. Sen tuotto vastaa huimaa 7 %:a vientituloista. Myös Intiassa kookosöljyä käytetään paljon polttoaineena. Kookosöljyä voidaan käyttää dieselmootoreissa joko sellaisenaan tai sekoituksena. Ei-biodieselillä käytävissä moottoreissa kookosöljyä voidaan käyttää vain alle 10 %:n suhteella. Kookosöljyllä on hyvä säilyvyys sen lämmönkeston vuoksi, jopa kaksi vuotta. /3; 17/



Kuva 7 Monillekin tuttu näky tropiikin rannoilta, kookospalmu /21/

3.1.7 Jatropha

Jatropha raaka-aineena kuuluu tällä hetkellä vähemmistöön biodieselin valmistuksessa, mutta sillä on paljon potentiaalia tulevaisuudessa. Jatropha on monipuolinen pensas tai puu, jolla on monta käyttökohdetta. Sen kasvatusta on lisääntynyt, koska se soveltuu hyvin myös puolikuiville viljelymaille. Yleisesti jatrophaa käytetään lamppuöljyn, saippuan, kynttilöiden, myrkkujen ja monenlaisien kansanparannuslääkkeiden valmistukseen. Sen tuotantokapasiteetti on 1,590 l/ha öljyä vuosittain. Jatrophaa voi löytää Brasiliasta, Fijiltä, Hondurasilta, Intiasta, Jamaikalta, Nicaraguasta, Panamasta, Puerto Ricosta, Meksikosta, El Salvadorista ja suuresta osasta Afrikkaa. Intiassa Mumbain ja Delhin välinen junaliikenne käyttää polttoaineena 15–20% jatrophaa. Kuvassa 8 on jatropha-pensas ja vieressä on lähikuva siemenestä. /3; 22/



Kuva 8 Jatropha pensas ja sen siemeniä /20/

3.1.8 Sinapinsiemen

Sinappiviljelmistä on mahdollista saada 572 litraa sinappiöljyä hehtaarilta vuodessa (kuva 9). Nykyään sitä viljellään monissa maissa ja sillä on monia käyttökohteita. Kuitenkin erityisen suosituksi se on noussut Yhdysvalloissa, missä sitä on alettu tutkia biodieselin mahdollisena valmistusraaka-aineena. /3; 23/



Kuva 9 Mustia ja keltaisia sinapinsiemeniä /23/

3.1.9 Maissi

Maissi tulee historiallisesti Meksikosta ja sen kasvatusta suosittua Keski- ja Etelä-Amerikassa ja myös Afrikassa. Sen tuotantokapasiteetti on 172 litraa hehtaarilta, ja sitä on myös halpa viljellä (kuva 10). Vaikka sen käyttö on suosittua paistoöljynä Amerikassa, sitä käytetään myös uusiutuvan alkoholipohjaisen polttoaineen etanolin tuotantoon kasvavassa määrin. /3; 24/



Kuva 10 Vasemmalla on erilaisia maissilaatuja ja oikealla sadonkorjuun maissisatoa /24/

3.2 Käytetty ruokaöljy /3; 26/

Käytetty ruokaöljy on hyvä ja halpa raaka-aine biodieselin valmistuksessa. Myös Neste Oil käyttää sitä toisen sukupolven biodieselin NExTBL:n valmistuksessa.

Yhdysvalloissa, jossa kansa rakastaa ”roskaruokaa”, on muodostunut ongelmaksi asti käytetyn ruokaöljyn varastoiminen, jota syntyy vuositasolla 11,3 biljoonaa litraa ravintoloista ja pikaruokaloista. Sielläkin on alettu käyttää sitä kasvavassa määrin biodieselin valmistukseen. Paistinrasvoilla on kuitenkin se huono puoli, että

niiden käsittely vaatii korkeita lämpötiloja ja niiden saastumisriski eläinrasvojen ja ruokapartikkelien kanssa on suuri, niin ennen kuin jälkeenkäin transesteröintiprosessin.

Työskentelin kesällä 2007 Pirkanmaan Jätehuollossa ja siellä eräs Tampereen Teknillisen yliopiston opiskelija tutki biodieselin valmistusta jätehuollon kannalta. Hän selvitti, kannattaisiko jätehuollon alkaa joko myymään tai itse valmistamaan biodieseliä jätteenkäsittelykeskuksien rasvanerotuskaivoista saatavasta keittiörasvasta.

Hän oli yhteydessä Juha Soilioon Preseco-konsernissa, joka siis myy biodieselin valmistuslaitteita. Soilio antoi seuraavanlaisia neuvoja /26/:

- Keittiörasvoja ei saisi päästää rasvanerotuskaivoihin, koska siellä niihin sekoittuu epäpuhtauksia.
- Rasvat tulisi kerätä ravintoloista ja koulujen keittiöistä omiin tynnyreihin, siten että esimerkiksi rypsi-, rapsi- ja auringonkukkaöljyt (juoksevat kasviöljyt) voisi laittaa sekaisin keskenään.
- Tarkkuutta tulisi noudattaa, kun kyseessä on sian ihra ja palmuöljy, koska ne jähmettyvät eri lämpötiloissa, palmuöljy huoneen lämpötilassa, mutta sian ihra kestää muutaman pakkasasteen.

Yhteenvetona kaikista neuvoista voidaan todeta, että juoksevat ja kiinteät sekä tyydyttyneet ja tyydyttymättömät rasvat on pidettävä erillään toisistaan.

Kun käytetään käytettyä ruokaöljyä biodieselin valmistukseen, on ensin tutkittava tarkkaan ja analysoitava, mitä rasvoja se sisältää. Ennen esteröintiprosessia on selvitettävä ruokaöljyn vesipitoisuus ja epäpuhtauksien määrä. Mitä enemmän rasvat sisältävät vettä, sitä enemmän syntyy vapaita rasvahappoja, koska veden ominaisuus on emulgoitua öljyyn. Jos analysoinnissa todetaan, että vapaita rasvahappoja

on korkeintaan 3,5 % voidaan öljyä käyttää biodieselin valmistukseen. Jos taas prosenttiosuus on suurempi, syntyy korroosio-ongelmia, pakkasensietokyky heikkenee ja biodieselin energiasisältö pienenee.

Tulevaisuudessa varmasti käytetään paremmin hyödyksi käytettyjä ruokaöljyjä. Esimerkiksi New York Times –lehden mukaan tarvittaisiin vain 1/5 New Yorkin tuottamasta käytetystä ruokaöljystä, jotta kaupungin julkinen linja-autoliikenne saataisiin toimimaan. Toivottavasti tulevaisuudessa opitaan käyttämään tätä huomattavan suurta raaka-ainemäärää paremmin hyväksi.

3.3 Eläinrasvat

Eläinrasvat ovat halvin biodieselin raaka-aine tällä hetkellä. Naudanlihan tali, siipikarjan rasva, kalaöljy ja muutkin eläinrasvat kaikki kelpaavat biodieselin tuotantoon. Kuitenkin eläinrasvoista valmistetulla biodieselillä on huonot kylmäominaisuudet, kun sitä verrataan biodieseliin, joka on valmistettu öljykasveista, kuten soijapavusta tai rapsista. Eläinrasvojen käyttöä tulisi kuitenkin harkita vakavasti lämpimillä vyöhykkeillä. Eläinrasvoista valmistetun biodieselin yksi huomattava ympäristöetu on, että sillä yleisesti on matalammat typpioksidit (NO_x) päästöt kuin muilla biodieseleillä. Eläinrasvojen käyttö biodieselin raaka-aineena Euroopan unionissa on saanut hiukan jalansijaa, ja sitä on alettu käyttää enenevässä määrin, lähinnä Keski-Euroopassa. /3/

3.4 Levät

Levä on yksi hyvin potentiaalinen biodieselin raaka-aine. Nykypäivänä prosessi voidaan nopeuttaa muutaman päivän pituiseksi kasvattamalla levää pienissä lamikoissa ja uuttamalla öljy suoraan kerätystä levästä. Tutkimuksien mukaan on saatu hyvin erilaisia tuloksia, kuinka paljon öljyä voitaisiin tuottaa vuositasona. Erään tutkijan mukaan 1000 m² lampi voisi tuottaa teoreettisesti vuositasona 5,475 kg öljyä eli noin 3,418 litraa. Toisen tutkijan mukaan on mahdollista, että yksi eekeri (4047 m²) tuottaisi missä tahansa paikassa maapalloa 1 893,12 litraa leväöljyä

vuodessa. 1000 m^2 kokoinen lampi tuottaisi siis noin 467,783 litraa öljyä vuodessa.
/3/

Tarkkaa määrää ei siis tiedetä, kuinka paljon olisi mahdollista tuottaa öljyä. Levää raaka-aineena tulee kuitenkin ajatella potentiaalisena vaihtoehtona, koska, kuten edelläkin jo mainittiin sen öljypitoisuus voi nousta jopa 50 %. Realistinen pitoisuus kuitenkin on 30–40 %. Kun käytetään levää raaka-aineena, biodiesel tuotetaan tavanomaisella esteröintiprosessilla. /3; 15/

4 BIODIESEL AAPINEN

Luvussa on annettu kemialliset perustiedot biodieselin valmistamisen ymmärrykselle ja mitä sen valmistamisessa tapahtuu.

4.1 Rakennuspalikat ja ketjut /1/

Biodieselin valmistus on pääpiirteiltään orgaanista kemiaa. Orgaanisen kemian perustana on, että alkuaineatomit voivat liittyä toisiinsa saavuttaakseen kestävämmän rakenteen. Jokainen atomi yrittää päästä tilaan, jossa sillä on 8 elektronia uloimmalla kuorellaan. Tätä kutsutaan oktetiksi. Silloin atomi on vakaa ja energiaminiimiin pyrkivä. Sen ne voivat saavuttaa jakamalla elektroneja muiden alkuaineatomien kanssa. Nämä jaetut sidokset muodostavat atomeista yhdessä molekyyliä. Kemikaalien väliset reaktiot pyrkivät tuottamaan stabiileja molekyyliä. Biodieselin valmistukseen liittyy suhteellisen pieni määrä atomeja. Taulukossa 1 ovat tärkeimmät niistä.

Taulukko 1 Biodieselin alkuaineatomit. Valenssi kertoo kuinka monta elektronia atomi jakaa toisen kanssa.

elementti	symboli	valenssi
hiili	C	4
vety	H	1
happi	O	2

Yksinkertaisimmat suuremmat molekyylit ovat hiilivetyketjuja, jotka muodostuvat siis vain hiilestä ja vedystä. Aloitettaessa metaanista voidaan tehdä myös pitempiä ketjuja yhdistämällä kaksi tai useampia hiiliatomeja yhteen, jolloin ketjut saavat eri nimen hiilien määrän kasvaessa: etaani, propaani, butaani ja niin edelleen.

4.2 Alkaanit, alkeenit ja alkyynit /1/

Kaikilla hiilivetyketjuilla on samantapaiset ominaisuudet, mutta ei kuitenkaan täysin samat. Kokonaisuudessaan ne tunnetaan nimellä alkaanit. Periaatteessa nämä muodostavat hyvinkin pitkiä ketjuja ja ne tunnetaan hiilen lukumäärästä ketjussa. Eli C_{20} -alkaanilla on 20 hiiltä ketjussa ja se tunnetaan nimellä eikosaani. Lyhyesti sen voi kuvata $C_{20}H_{42}$.

Petrodiesel sisältää sekoituksen erilaisista pitkistä ketjuista koostuvia alkaaneja ja lisäksi pienemmän määrän muita ainesosia. Keskimääräinen ketjujen pituus on noin C_{20} . Alkaaneissa hiilet ovat liittyneet toisiinsa yksinkertaisin sidoksin, kun taas alkeeneissa liitokset ovat kaksoissidoksia ja alkyyneissä kolmoissidoksia.

Yhdisteet, joissa on yksinkertaisia sidoksia, ovat tyydyttyneitä, kun taas yhdisteet joissa on kaksin- tai kolminkertaisia sidoksia, ovat tyydyttymättömiä. Tyydyttyneet yhdisteet ovat vakaampia kuin tyydyttymättömät, ja kaksois- tai kolmoissidokset voivat hajota salliessaan toisten sidosten muodostumisen.

Hiilivetyketjujen rakentumisen ymmärtäminen antaa perustan biodieselin muiden kemian rakennuspalikkojen ymmärrykselle.

4.3 Funktionaaliset ryhmät ja alkoholit /1/

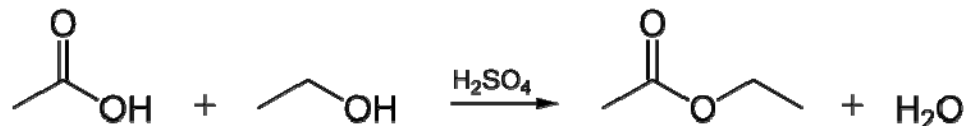
Funktionaaliseksi ryhmäksi voidaan kutsua atomia tai joukkoa atomeja orgaanisessa yhdisteessä, jotka antavat yhdisteelle jotain yksilöllisiä ominaisuuksia. Tyypillinen orgaaninen molekyyli sisältää hiilivetyketjun ja siihen liittyneen yhden tai useamman funktionaalisen ryhmän. Molekyylin yksilölliset ominaisuudet riippuvat enemmän funktionaalisesta ryhmästä kuin molekyylin hiiliketjun pituudesta. Kai

kista yksinkertaisin funktionaalinen ryhmä on hydroksyyli-ryhmä (-OH). OH-ryhmän ollessa liittyneenä eripituisiin hiilivetyketjuihin muodostuu erilaisia alkoholeja, esimerkiksi metanoli, etanoli ja propanoli. Alkoholeilla on samantapaiset ominaisuudet, koska niillä kaikilla on sama funktionaalinen ryhmä, hydroksyyli-ryhmä. Tämä OH-ryhmä on todella tärkeä ryhmä biodieselin valmistuksessa.

4.4 Rasvahapot ja esterit /1; 33/

Toinen todella tärkeä ryhmä on karbonyyli-ryhmä, COOH-ryhmä, jossa on kaksoissidos hiilen ja hapen välillä. Rasvahapot ovat hiilivetyketjujen lopussa ja viimeiseen hiileen on yksinkertaisella sidoksella liittyneenä hydroksyyli- eli OH-ryhmä ja samaan hiileen on myös kaksoissidoksella liittyneenä happiatomi. Käytetyt kasvisöljyt sisältävät rasvahappoja.

Estereissä karboksyyli-ryhmän vety on korvautunut hiilivetyketjulla. Hiiliatomi on alun perin liittynyt hiilivetyketjuun. Esterit voivat muodostua rasvahapoista ja alkoholeista vaihtoesteröintiprosessilla, josta kerrotaan lisää luvussa 5. Kuva 11 on prosessikaavio esterifikaatiosta.



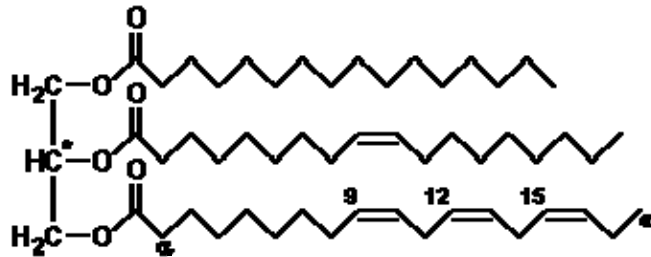
Kuva 11 Esterifikaatioprosessi /33/

Tämä prosessi tarvitsee katalyytin toteutuakseen, yleisesti väkevöidyn hapon. Jos esterin hahmottaminen tuottaa ongelmia sen voi ajatella alkoholina, joka on liittyneenä rasvahappoon. Sekä kasvisöljy että biodiesel ovat molemmat estereitä.

4.5 Kaikki yhdessä /1; 33/

Kun ymmärtää kasvisöljyn rakennusosat ja transesterifikaation perusteet, voi jo huokaista helpotuksesta. Kuvasta 12 näkee kasviöljymolekyylin, joka toiselta ni-

meltään on triglyseridi. Se sisältää kaikki tähän asti esiin tulleet ryhmät. Vaikka se ensisilmäykseltä näyttääkin monimutkaiselta kokonaisuudelta, sen pilkkominen pienempiin paloihin helpottaa hahmottamista.



Kuva 12 Triglyseridin rakennekaava /1/

Ensimmäiseksi tulisi huomata funktionaalinen ryhmä, karboksyyliiryhmä, josta myös voidaan päätellä, että tämä molekyyli on esteri. Triglyseridin nimestäkin voi jo päätellä jotain lisää, eli molekyylissä on kolme kohtaa, joissa karboksyyliiryhmän happi on liittynyt yksinkertaisella sidoksella hiilivetyketjuun, joten molekyyli on triesteri. Tarkemmalla tarkastelulla selviää, että toinen ketju on monokyllästymätön ja kolmas ketju taas poly-kyllästymätön. Todellisessa elämässä triglyseridin ketjut saattavat olla eripituisia sen mukaan, mistä kasviöljystä on kyse. Saturaatio (kyllästyminen) myös vaihtelee, esimerkiksi palmuöljyn ketjut ovat enemmän saturoituneita kuin auringonkukkaöljyn ketjut.

Tärkeä asia on muistaa, että ketjut voivat olla aika erilaisia muuttamatta peruskeemiaa. Ne voidaan ilmaista myös käyttämällä termiä "R", joka siis tarkoittaa hiilivetyketjua. Molekyylin suuri koko on asia, joka antaa triglyseridille sen viskositeetin. Viskositeetti on suuri ongelma, kun halutaan käyttää kasviöljyä polttoaineena perinteisissä diesel-moottoreissa, koska se ei sovellu sellaisenaan niissä käytettäväksi.

5 BIODIESELIN VALMISTUS

Biodieselillä on useampia vaihtoehtoisia valmistusmenetelmiä ja ne ovat kehittyneet nopeasti 2000-luvun jälkeen. Biodieselin valmistuksessa on nyt päästy jo kolmanteen sukupolveen. Ensimmäisen sukupolven biodieseliä, mistä tiedetään

tällä hetkellä eniten, kutsutaan 2000-luvun sukupolven biodieseliksi. Tässä prosessissa biodieselin raaka-aineena käytetään pääasiassa rypsiä ja rapsia ja valmistustekniikkaa kutsutaan esteröinniksi. Neste Oilin kehittämä uusiutuvista raaka-aineista valmistettu NExBTL-diesel edustaa toisen sukupolven innovaatiota, jossa

kasviöljyistä ja eläinrasvoista tuotetaan vetykäsittelyllä biopolttoainetta. Tämä Neste Oilin kehittämä toisen sukupolven biodiesel kohtaa aikajakson noin vuonna 2007. Kolmannen sukupolven biodieselin tuotanto perustuu biomassasta kaasuttamalla syntyvään synteettiseen kaasuun. Se muunnetaan Fischer Tropesch –synteesillä biodieseliksi. Näistä menetelmistä kerrotaan tarkemmin seuraavissa luvuissa, mutta kuitenkin ensin hieman valmistuksen turvallisuudesta.

5.1 Terveys ja turvallisuus /15/

Metanoli on biodieselin valmistuksessa oleellinen raaka-aine. Se on myrkyllinen kemikaali. Jos sitä löytyy varastosta kerrallaan suurempi määrä kuin 1 tonni, TUKES vaatii siitä ilmoituksen. Suuret laitokset joilla on yli 10 tonnin varastotilat, tarvitsevat myös TUKESin käyttöluvan ja hyväksynnän. Biodieseliä valmistava laitos joutuu käymään läpi YVA-prosessin eli ympäristövaikutusten arviointimenettelyprosessin, jos laitoksessa käsitellään metanolia yli 1 000 tonnia vuodessa. Käyttöturvallisuus on joka tapauksessa huomioitava aina tuotannossa, niin pieni- kuin suurimittakaavaisessa.

Metanolin kierrätystä kannattaa aina harkita, koska tislauksen on suhteellisen halpa toimenpide. Pienissä laitteistoissa RME:n (rypsimetyyliesteri) vesipesu synnyttää runsaasti metanoli- ja NaOH-pitoista jätevettä, suunnilleen 200 litraa 1 kuutiometriä RME:tä kohden. Biodieselin tuotannon aloittamisesta tulisi aina ilmoittaa ympäristötoimeen ja pelastusviranomaisille. Ennen tuotannon aloittamista tulisi myös

olla selvillä, minne glyseroli hävitetään, sillä sitä syntyy noin 15 % lopputuotteen määrästä. Glyserolin lämpöarvo on noin 22 MJ/kg ja hakkeen noin 3,5 – 4 MJ/kg.

Käytettävän öljyn vesipitoisuuden tulee olla mahdollisimman alhainen ja siemenkosteus saa olla maksimissaan 9 %. Samoin vapaiden rasvahappojen määrän on ol-

tava alle 4 %. Niiden suuri määrä johtaa vain lähinnä kierrätysongelmaksi. Raaka-aineista riippumatta biodiesel on helposti itsestään syttyvää, joten sen varastoinnissa ja jalostuksessa on oltava asiaankuuluvat tilat ja tuotantovälineet.

5.2 Ensimmäisen sukupolven biodiesel

Ensimmäisen sukupolven biodieselin valmistuksessa käytetään raaka-aineena pääasiassa rypsiä ja rapsia. Tässä vaihtoesteröintiprosessissa käytetään yleisesti metanolia, jolloin saadaan kasviöljyjen rasvahapot ja metanoli reagoimaan keskenään ja muodostamaan triglyseridien metyyliestereitä (FAME). Lopputuloksena syntyy biodieseliä ja glyserolia. Vuonna 2007 rypsiöljystä ja metanolista valmistettua biodieseliä eli RME:tä (rypsimetyyliesteriä) sai sekoittaa perusdieseliin korkeintaan 5 %. /10/

Tällä menetelmällä valmistettu dieselpolttoaine ei ole yhtä laadukasta kuin fossiilisista raaka-aineista valmistettu biodiesel. Tämän ensimmäisen sukupolven biodieselin palamis- ja kylmäominaisuudet sekä säilyvyys eivät ole riittävän hyviä. Vaihtoesteröintiprosessissa syntyvässä yhdisteessä on mukana happea ja se saattaa aiheuttaa korroosiota. /10/

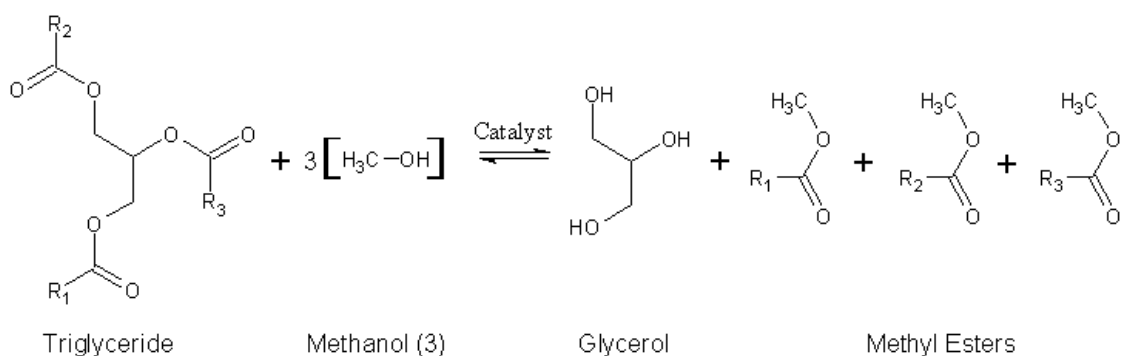
5.2.1 Esteröintiprosessi /28/

Kasvi- ja eläinrasvat sekä öljyt ovat kaikki triglyseridejä. Triglyseridit ovat yhdestä glyserolimolekyylisestä ja siihen esteröityneistä kolmesta rasvahappoketjusta muodostuneita rasvoja. Esterit taas ovat orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä, jotka ovat muodostuneet epäorgaanisesta tai orgaanisesta haposta, jonka OH-ryhmä (hydroksyyli-ryhmä) on korvautunut -O-alkyyli(alkoksi)ryhmällä.

Vaihtoesteröintireaktio on prosessi, jossa lähtöaineita ovat triglyseridi, joko kasvi- tai eläinperäinen, sekä alkoholi. Kun lähtöaineet ovat reagoineet keskenään, syntyy raakaglyserolia ja rasvahapon alkyyliesteriä, josta jälkimmäistä kutsutaan rypsimetyyliesteriksi (RME). Tätä valmistusprosessia tai pikemminkin reaktiota kutsutaan vaihtoesteröinniksi tai transesteröinniksi.

Reaktiossa triglyseridimolekyyli pilkkoutuu kolmeen metyyliesterimolekyyliin ja yhteen glyserolimolekyyliin sivutuotteena. Reaktiossa käytetty katalyytti irrottaa rasvahappoketjun glyserolista ja irronnut rasvahappoketju sitoutuu metanolin kans

sa. Esteröitymisreaktio tapahtuu kolmessa vaiheessa. Ensiksi rasvahappoketju rikkoutuu triglyseridimolekyylin ja metanolin kanssa muodostaen rasvahapon metyyliesterin. Tästä jää jäljelle diglyseridi ja kaksi rasvahappoketjua, ja muodostuu yksi rasvahapon metyyliesterimolekyyli. Lopulta jää jäljelle monoglyseridi ja yksi vapaa rasvahappoketju, joka reagoi metanolin kanssa. Näin kolmas metyyliesteri molekyyli on muodostunut. Reaktiossa ongelmia saattaa muodostaa, jos reagenssi tai katalyytti loppuu kesken ennen kuin reaktio ehtii niin pitkälle, että kolmaskin metyyliesteri molekyyli ehtii muodostua. Myös kuohunta, lämpötila tai jalostusaika saattaa aiheuttaa ongelmia. Seuraavaksi keskitytään triglyseridin ja metanolin väliin vaihtoesteröintireaktioon.



Kuva 13 Biodieselin vaihtoesteröintiprosessi /25/

Kuvassa 13 näkyy esimerkki vaihtoesteröinnin kemiallisesta reaktiosta. Vasemmalla on lähtöaineina kasviöljy ja metanoli ja reaktionuolen oikealla puolella lopputuotteena ovat glyseroli ja kasviöljyn metyyliesteri. Katalyyttinä reaktiossa toimii natriumhydroksidi (NaOH).

5.2.2 Prosessin valmistusvaiheet /2; 25; 28/

Ensiksi sekoitetaan katalyytti ja alkoholi. Tämän jälkeen ylimäärä katalyyttialkoholiseosta siirretään ilmatiiviiseen reaktioastiaan kasviöljyjen sekaan. Alkoholin

ylimäärä siirtää reaktion tasapainoa enemmän lopputuotteiden puolelle, mikä parantaa konversioastetta. Reaktioastia lämmitetään lähelle alkoholin kiehumispistettä vaihtoesteröinti-reaktion nopeuttamiseksi. Reaktioaika on vajaasta tunnista lähelle kahdeksaa tuntia. Faasien erottelu perustuu lopputuotteiden eli glyserolin ja monoalkyyliesterien tiheuseroihin. Vaikka glyseroli ja monoalkyyliesterit sisältävät kummatkin reagoimatonta alkoholia, voidaan pohjalle painunut tiheämpi glyseroli erottaa helposti esteristä.

Alkoholi saadaan poistettua tislaamalla yksinkertaisella tislauslaitteistolla. Lämpötilankaan ei tarvitse olla kovin korkea, esimerkiksi metanolin kiehumispiste on noin 65 °C. Erotustislaus voidaan suorittaa heti esteröinnin tai vasta faasien erottelun jälkeen. Sen jälkeen saatu alkoholi voidaan käyttää uudelleen tai kierrättää haluttaessa. Glyserolista ja reagoimattomasta alkoholista puhdistettu biodiesel sisältää vielä katalyyttijäämiä ja mahdollisesti vähän saippuaa. Nämä voidaan pestä pois tuotteesta lämpimällä vedellä. Pesun jälkeen puhdistettu biodiesel kuivataan, jolloin sen viskositeetti on suunnilleen sama kuin petrodieselillä. Toinen reaktiotuote glyseroli voidaan myös puhdistaa saippuasta ja reagoimattomasta katalyytistä, ja se onnistuu neutraloimalla se hapolla. Vesi ja alkoholi poistetaan, jolloin jäljelle jäänyt raakaglyseroli voidaan myydä eteenpäin. Sen myynti on kuitenkin kannattavaa vain suurissa erissä.

Kasviöljyt sisältävät normaalisti vapaita rasvahappoja 0,5 – 3 %. Kun ajatellaan esteröitymisreaktiota, tämän rasvahappopitoisuuden tulisi olla korkeintaan 0,5 %. Mitä enemmän vapaita rasvahappoja on öljyssä, sitä pienempi on konversioaste. Vapaat rasvahapot muodostavat katalyyttien kanssa saippuaa, eli katalyyttien kuluksen lisäksi ne huonontavat katalyytin tehoa.

5.2.3 Alkoholin ja katalyytin valinta /2; 28/

Lähtöaineena käytetty alkoholi määrää täysin syntykö lopputuotteena rasvahapon metyyli- vai etyyliesteri. Biodieselin valmistusreaktiossa alkoholina toimii joko etanoli tai metanoli. Metanoli tuottaa rasvahapon metyyliesteriä ja vastaavasti eta-

noli rasvahapon etyyliesteriä. Etanoli ei ole niin myrkyllistä kuin metanoli, mutta sen avulla biodieselin valmistusprosessi on huomattavasti hankalampi. Etanolilla on matalampi vesi-tasapainopiste, joten se absorboi itseensä enemmän vettä tasapainon saavuttamiseksi kuin metanoli. Vesi ei ole koskaan hyväksi polttoaineissa,

koska mitä suurempi on vesipitoisuus, sitä enemmän se aiheuttaa ongelmia moottorissa.

Vaihtoesteröinnissä katalyytin käyttö on välttämätöntä, koska ilman sitä esteröinti-reaktio ei onnistu kuin ylikriittisessä tilassa eli todella korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Katalyytti nopeuttaa rasvan ja alkoholin välistä reaktiota. Sen ansiosta reaktioon tarvitaan vähemmän aktivaatioenergiaa. Ilman katalyyttiä reaktiossa ei synny välttämättä biodieseliä ollenkaan eivätkä alkutuotteetkaan reagoi kuin osittain muodostamalla heikkolaatuista ja epäpuhdasta biodieseliä. Jos epäpuhtaaseen biodieseliin jää diglyseridejä, ne aiheuttavat epäpuhtaan palamisensa vuoksi kars-taa. Biodieselissä olevat monoglyseridit puolestaan aiheuttavat korroosiota moottorissa.

Vaihtoesteröinnissä voidaan käyttää joko emäs- tai happokatalyyysiä. Emäskatalyyysi on käytetympi menetelmä, ja se on myös kannattavampi, koska se ei vaadi niin korkeaa lämpötilaa, painetta eikä monimutkaista laitteistoa. Sen avulla saavutetaan myös paras konversioaste, jopa yli 98 %.

5.2.5 Miksi juuri esteröintiprosessi /2; 28/

Nestemäistä kasviöljyä voi käyttää jo sellaisenaan dieselmootoreissa, mutta epätäydellisen palamisen vuoksi ne aiheuttavat moottorin karstoittumista ja koneen voiteluaineen paksunemista. Myös kasviöljyn suuri viskositeetti ja alhainen haihtuvuus ovat ongelmia polttoaineen syöttämisessä. Pelkät kasviöljyt polttoaineena

ovat muodostaneet ongelman kylmemmillä säillä, koska niillä on huonot kylmäominaisuudet, kuten jo aiemmin on mainittu. Puhtaille kasviöljyille on myös modifioitu omat dieselmootorit, jotka kestävät niitä pitkässä käytössä. Näihin moottoreihin on rakennettu myös esilämmityslaitteisto polttoaineensyöttöjärjestelmään.



Kuva 14 Vaihtoesteröityä biodieseliä /9/

5.3 Toisen sukupolven biodiesel NExBTL

Toisen sukupolven biodieselin valmistusmenetelmää kutsutaan hydrogenaatioksi eli vedytykseksi. Nimi NExTBL tulee englannin kielen sanoista Next Generation Biomass to Liquid. Tässä Neste Oilin kehittämässä uudentyyppisessä tekniikassa kasviöljystä ja eläinrasvoista tuotetaan hiilivedystä koostuvaa biodieseliä. Rasvahappo erotellaan raaka-aineista ja muokataan kemiallisesti isoparafiiniseksi hiilivedyksi. Epäpuhtaudet erotellaan esipuhdistusvaiheessa veden avulla raaka-aineesta pois. Sen jälkeen rasvahapot muunnetaan vedyn avulla isoparafiineiksi ja happi kulkeutuu vetenä pois. Ensimmäinen Neste Oilin NExBTL -dieseliä tuottava laitos käynnistettiin heinäkuussa 2007 Porvoon jalostamolla. /5; 10; 11/

Prosessissa syntynyt komponentti voidaan sekoittaa suoraan dieseliin tai myydä sellaisenaan jatkojalostukseen. Tämän vetykäsittelyprosessin lopputuote parafiinivety vastaa ominaisuuksiltaan pitkälti synteettistä dieselpolttoainetta. NExBTL on ominaisuuksiltaan paljon laadukkaampaa kuin edellisen sukupolven biodiesel. Sen syttyvyys on hyvä, kiehumispiste normaalia dieseliä alempi, sen kylmäominais-

suuksia voidaan säätää eikä tuote sisällä aromaatteja tai happea. NExBTL poikkeaa RME:stä siten, että se on pakkasenkestävää. Valmistusprosessiin kuuluu isomerointi, joka takaa hyvän pakkasenkestävyyden, joka voidaan säätää valmistuspro-

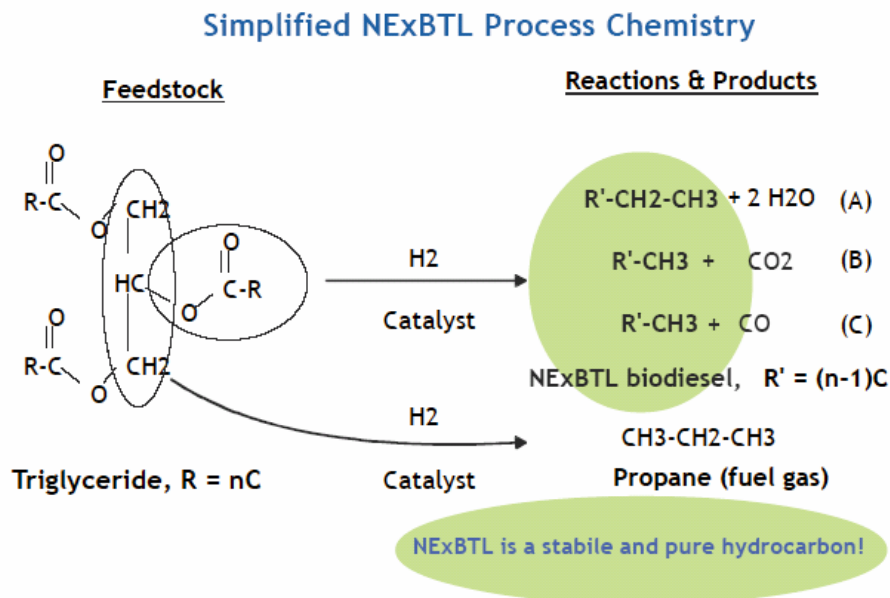
sessissa $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$:sta $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen. Lisäksi sen pakokaasupäästöt ovat alhaiset ja se toimii sellaisenaan nykyajan ajoneuvojen moottoreissa, sekoitussuhde on myös va

paa. Raaka-aineetkaan eivät tuota ongelmia, vaan käyttövaihtoehtoja on enemmän.

/5; 10/

Hydrogenaatio

Hydrogenaatioissa triglyseridimolekyylit hajotetaan katalyytin ja vedyn avulla (kuva 15). Tällä tavalla Neste Oil tuottaa toisen sukupolven biodieseliään. Hydrogenaatio on täysin eri menetelmä kuin edellä esitetty transesteröinti-menetelmä ja seuraavaksi esiteltävä Fischer Tropsch -menetelmä eikä sitä pidä sekoittaa niihin. Tekniikka on täysin Neste Oilin omaan teknologiaan perustuva. /5; 12/



Kuva 15 Neste Oilin vetykäsittelyprosessin prosessikuvaus /29/

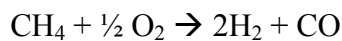
5.4 Kolmannen sukupolven biodiesel

Uusi kehityssuunta biopolttoaineiden tuottamiseksi on biomassasta kaasutusmenetelmällä valmistettava biodiesel. Kun biomassaa esikäsitellään termisesti kaasuttamalla, syntyy synteetikaasua. Tätä synteesiä kutsutaan Fischer Tropsch -menetel-

mäksi. Sillä synteesikaasusta voidaan valmistaa biodieseliä, metanolia ja dimetyylieetteriä. Synteesikaasua voidaan valmistaa erilaisten biomassalähteiden lisäksi myös maakaasusta ja kivihiilestä. /10/

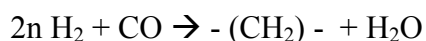
Fischer tropsch -menetelmä

Fischer Tropsch -menetelmällä eli FT-menetelmällä saadaan valmistettua neste-mäisiä hiilivetyjä. Lähtöaineena siinä käytetään hiilimonoksidia ja vetyä sekä rauta- tai kobolttipohjaista katalyyttiä. Lähtöaineet saadaan mistä tahansa hiilipitoisesta aineesta, biomassoista puu ja ruokokasvit ovat käyttökelpoisia ja myös biokaasu kelpaa raaka-aineeksi. Koko prosessin ideana on tuottaa öljylle synteettistä korviketta sekä voiteluaineena että polttoaineena. /15; 30/



Yllä on esimerkki metaanin osittaisella poltolla saadusta vedystä ja hiilimonoksidista. Näiden kahden jälkimmäisen seosta kutsutaan synteesikaasuksi. Metaanin käyttö lähtöaineena on kuitenkin huono, koska se on tuottavampaa myydä asiakkaille suoraan./15/

Näin saatu vety ja hiilimonoksidi saadaan muutettua FT-menetelmällä katalyytin avulla hiilivetyketjuksi ja vedeksi seuraavanlaisen yhtälön mukaisesti:



Hiilivetyketjusta (-(CH₂)-) saadaan tehtyä joko polttoainetta tai voiteluainetta. Kuitenkin Fischer Tropsch -menetelmän suosiota heikentää sen korkeat pääomakustannukset, korkeat käyttö- ja ylläpitokulut sekä öljyn epävakaata hinta. On arvioi-

tu, että 200 000 tonnia synteettistä öljyä tuottava laitos maksaisi 300–350 miljoonaa euroa. FT-teknologiaa toimittavat ainakin seuraavat yhtiöt: Shell (Alankomaat), Sasol (Etelä-Afrikka), Foster Wheeler (Yhdysvallat) ja Choren (Saksa). Tämänhetkisellä tekniikalla polttonesteiden tuotanto soveltuu vain suuriin laitoksiin korkei-

den lämpötilojen ja paineiden sekä räjähdysherkkien kaasujen, kuten vedyn vuoksi.
/15; 30/

6 BIODIESEL MAAILMALLA

Biopolttoaineiden tuotanto on edullisinta siellä, missä tuotanto-olosuhteet ovat kaikista sopivimmat. Niiden valmistukseen investoitiin 10–12 miljardia dollaria vuonna 2007. Kasvu on noin 15–20 % vuodessa Toistaiseksi USA ja Brasilia dominoivat bioetanolin tuotantoa ja Saksa biodieselin tuotantoa. Biodieseliä tuotetaan eniten Länsi-Euroopassa, sitten Pohjois-Amerikassa, Aasiassa ja Itä-Euroopassa. Tuotanto kasvaa vuosi vuodelta. Euroopassa yleisin liikenteen biopolttoaine on siis biodiesel ja koko maailmassa bioetanol.

Suomessa biokomponenttien osuus liikenteen polttoaineiden energiasisällöstä on oltava kuluvana vuonna 2008 vähintään kaksi prosenttia. Vuoteen 2010 mennessä osuuden on oltava vähintään 5,75 prosenttia. Tämä sama tavoite on koko EU-alueella. Kuitenkin EU:n voimassaolevilla liikennepolttoainenormeilla, jotka rajaavat sekä etanolin että perinteisen biodieselin enimmäispitoisuuden 5 tilavuusprosenttiin, ei pystytä saavuttamaan biopolttoainedirektiivin edellyttämää 5,75 %:n energiaosuutta, ilman että enimmäispitoisuutta nostetaan. Taulukossa 2 on esitetty muutamia eri prosenttiosuuksisia biodieselmassoja ja missä maissa niitä on saatavilla. Seuraavaksi keskitytään yksitellen maanosien tuotantoon. /6/

Taulukko 2 Biodieselin eri massaosuuksien nimikkeitä, standardeja, myyntimaita ja muita tietoja /9/

% Biodieselin massaosuus diesel polttoaineessa	Biodieselin myyntinimike (numero ilmoittaa seossuhteen)	Standardoitu	Kokemukset käytöstä	Takuut	Myynti
5 %	B5	standardoitu seossuhde, EN 590			on myynnissä, mm. Saksassa
10 %	B10	ei standardoitu seossuhde	on kokemuksia käytöstä	jotkut autonvalmistajat ovat myöntäneet takuita	myynti?
20 %	B20	ei standardoitu seossuhde	on kokemuksia käytöstä	jotkut autonvalmistajat ovat myöntäneet takuita	polttoainetta on myynnissä
30 %	B30	ei standardoitu seossuhde	on kokemuksia käytöstä	jotkut autonvalmistajat ovat myöntäneet takuita	myynti?
50 %	B50	ei standardoitu seossuhde	on kokemuksia käytöstä	takuista ei tietoa	polttoainetta on myynnissä
100 %	B100	standardoitu seossuhde, EN 14214			on myynnissä, mm. Ruotsissa

6.1 Eurooppa maailmanlaajuisena johtajana

Tällä hetkellä Eurooppa on maailmanlaajuinen johtaja biodieselin tuotannossa ja Saksa, Ranska ja Italia sen kärkimaita. Niiden kokonaistuotanto on suurempi kuin koko Yhdysvaltojen tuotanto yhteensä. Euroopassa tuotetaan ja kulutetaan siis

90 % maailman biodieselistä. Biodieseliä on tuotettu Euroopassa tehdasmittakavassa vuodesta 1992 lähtien. Tänä päivänä Länsi-Euroopasta löytyy yli 50 tehdasta,

joiden kapasiteetti vuositasona on noin kuusi miljoonaa tonnia, joka vain kasvaa päivä päivältä. Nämä tehtaot sijaitsevat pääosin Saksassa, Ranskassa, Italiassa, Itä-vallassa ja Espanjassa, tuotantomäärät menevät samassa järjestyksessä eli Saksa on ensimmäisellä sijalla ja niin edelleen. Saksa tuottaa lähes puolet koko EU:n tuotamasta biodieselistä. Myös Itä-Euroopassa on lähes 30 toimivaa tehdasta, Tšekki on näistä suurin tuottaja. Taulukosta 3 voi nähdä suurimmat EU:n tuottajamaat ja sen mitkä maat pitävät kolmen kärkeä. /3/

Taulukko 3 Biodieselin tuotanto (tuhatta tonnia) EU-maissa /9/

Sija	Maa	2006	2005
1	Saksa	2681	1669
2	Italia	857	396
3	Ranska	775	492
4	Iso-Britannia	445	51
5	Espanja	224	73
6	Tšekki	203	133
7	Puola	150	100
8	Portugali	146	1
9	Itävalta	134	85
Koko EU	yhteensä	6069 x 10³ tonnia	3184x 10³ tonnia

6.2 Tuotanto Suomessa ja Neste Oil

Neste Oil on Suomen suurin biopolttoaineen tuottaja. Kuluneena vuonna se sai päätökseen kaksi merkittävää investointihanketta Porvoon jalostamolla. Sen uusi dieseltuotantolinja tuottaa yli miljoona tonnia rikitöntä dieseliä vuodessa ja maailman ensimmäinen toisen sukupolven biodieselilaitos 170 000 NExTBL-dieseliä vuodessa. Toista vastaavaa laitosta rakennetaan tällä hetkellä ensimmäisen viereen. Kun toinenkin laitos saadaan valmiiksi, näiden kahden kapasiteetti on 340 000 tonnia dieseliä vuodessa. /5/

Vuoden 2007 marraskuussa yhtiö päätti suuren biodiesellaitoksen rakennuttamisesta Singaporeen. Sen kapasiteetti on suunniteltu olevan 800 000 tonnia uusiutuvaa dieseliä vuodessa. Hankkeeseen on suunniteltu investoitavan 550 000 miljoonaa

euroa. Laitoksen on määrä valmistua vuoden 2010 lopulla. Fossiiliseen dieseliin ja ensimmäisen sukupolven biodieseliin verrattuna NExTBL vähentää selvästi kasvi-

huonekaasu- ja pakokaasupäästöjä. Yrityksen vuoden 2008 tavoitteina on panostaa ja laajentaa uusien raaka-aineiden tutkimusta, muun muassa jatrophan ja leväöljyjen. Pyrkimyksenä on myös pitää Varkauteen suunnitteilla olevan kolmannen sukupolven biodiesel-koelaitoksen rakennuttaminen aikataulussa. /5/

6.3 Tuotanto Yhdysvalloissa

Yhdysvalloissa asuu 4,5 % koko maailman väestöstä, mutta silti siellä kulutetaan 25 % maapallon energiasta ja tuotetaan 25 % kaikista hiilidioksidipäästöistä. Yhdysvallat tuo tällä hetkellä maahan 60 % kaikesta kuluttamastaan öljystä, ja tämä luku vain nousee. Vaikka Yhdysvaltojen biopolttoainetuotantoa ei vielä voi verrata Länsi-Eurooppaan, on se silti kehittynyt huimasti, ja sen uskotaan kasvavan ja kehittyvän tulevina vuosina. Vuodesta 1980 tuotanto on kasvanut 800 litrasta vuoteen 1999 vajaan 2 miljoonaan litraan, mutta silti sillä on vielä kehittymisen varaa. Yhdysvaltojen ohella myös Brasilia aikoo investoida biodieselin tuotantokapasiteettiin kahden vuoden sisällä, mutta summa on vain noin kymmenesosa etanoliin laitettavista investoinneista. Yhdysvalloissa B100:n keskimääräinen myyntihinta on noin 55 c/l. /3/

6.4 Tuotanto Aasiassa /3/

Kiina on maailmanlaajuisesti suurin fossiilisten polttoaineiden kuluttaja. Vuosittain siellä kulutetaan noin 60–70 miljoonaa tonnia fossiilisia dieselpolttoaineita ja yksi kolmasosa siitä tuodaan maahan muualta. Kiinassa eikä myöskään Hong Kongissa ole erityisiä verovapautuksia tai säädöksiä biodieseltuotannolle, mutta sen on enustettu muuttuvan tulevaisuudessa. Tällä hetkellä Kiinassa käytetään ja tutkitaan

lisää biodieselin valmistukseen rypsiöljyä, puuvillasiemenen öljyä ja kierrätettyjä keittiörasvoja. Kaikki valmistajat tuottavat Euroopan standardien mukaista biodieseliä EN 14214.

Intiassa taas keskitytään lähinnä tutkimuksiin, kehitykseen ja demonstraatioihin biodieselin valmistuksessa. Koska Intia on trooppinen maa, kasvaa siellä lukuisia öljykasveja, joita voidaan käyttää raaka-aineena. Lähitulevaisuudessa on ennustettu,

että Intia alkaa tuottaa noin 100 tonnin vuosituotannolla biodieseliä. Myös Malesiassa toimiva mineraaliöljy-yhtiö Petronas tekee tutkimusta ja tuotekehittelyä biodieselistä. Tulevaisuudessa sillä on suunnitteilla alkaa tuottaa kasvavassa määrin biodieseliä. Aasian maiden potentiaali on suuri, sillä siellä viljellään runsaasti öljykasveja, joita voidaan käyttää raaka-aineina tuotannossa.

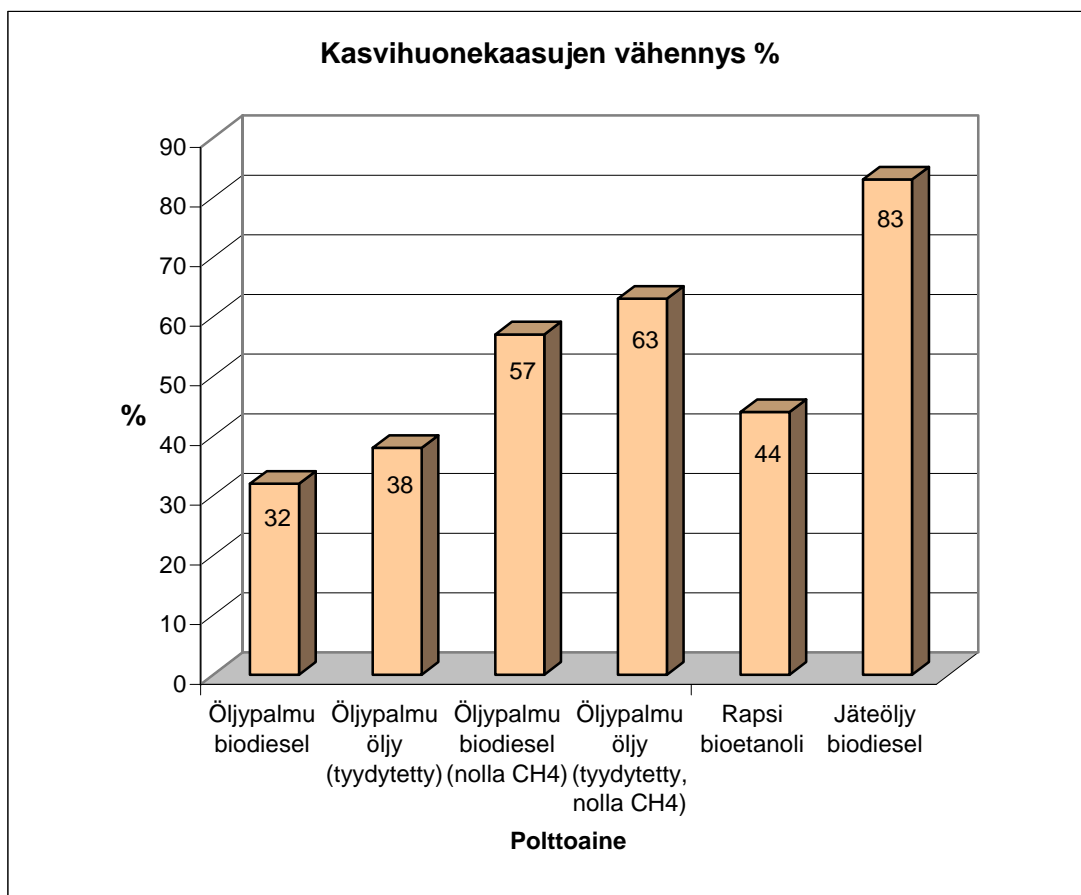
7 BIODIESELIN HYÖDYT

Tässä luvussa tarkastellaan ympäristön tilaa ja haittoja, joita on muodostunut mineraalidieselin tuotannosta ja käytöstä, sekä sitä, kuinka niitä voidaan jatkossa ehkäistä. Lisäksi tutustutaan hyötyihin, joita muodostuu biodieselin käytöstä niin ihmisille, ympäristölle kuin ajoneuvoillekin.

7.1 CO₂-päästöt ja ilmaston lämpeneminen /1/

Biodieselin käyttö synnyttää hiilidioksidi päästöjä 75 % vähemmän, kuin mineraalidieselin käytössä niitä syntyy. Kasviuonekaasu on kaasu, joka päästää lähes täydellisesti lävitseen auringosta tulevan säteilyn, varsinkin näkyvän valon, mutta imee huomattavan osan planeetan pinnalta lähtevästä pitkäaaltoisemmasta lämpösäteilystä eli infrapunasäteilystä, joka siten ei pääse poistumaan avaruuteen. Auringon lämpösäteet ovat sekä pitkä- että lyhytaaltaisia. Ilmakehään tullut lyhytaaltainen lämpösäteily läpäisee kasviuonekaasuja, ja kun se kimpoaa takaisin maasta, merestä tai kasveista, muuttuu se pitkäaaltoiseksi säteilyksi ja joutuu vangituksi ilmakehään kasviuonekaasujen takia. Täten kasviuonekaasujen vaikutuksesta ilmakehän lämpötila nousee, niin kauan kuin kaasupäästöt kasvavat.

Kasvihuonekaasuihin kuuluu vesihöyry, hiilidioksidi, metaani, typpioksidi ja CFC-yhdisteet. Näitä kaasuja muodostuu itsestään eläinten hengityksestä, tuliperäisestä aktiivisuudesta, metsäpaloista ja haihtumisesta. Kasvihuonekaasujen määrä on noussut huomasti vuosittuuhannen vaihtumisen jälkeen. Ihmiset ovat vasta nyt alkaneet herätä ilmaston lämpenemisen tuottamiin uhkiin, koska ovat alkaneet huomata konkreettisia muutoksia maapallolla. Erityisesti kaasut johtuvat ihmisen aktiivisuudesta: fossiilisten polttoaineiden laaja-alaisesta käytöstä, karjankasvatuksesta, metsien hakkuista ja biomassan kulutuksesta, jotka varastoivat itseensä hiilidioksidia. Kuvasta 16 voidaan nähdä, miten kasvihuonekaasupäästöjä voitaisiin eri biodieselkoostumuksilla vähentää.



Kuva 16 Biodiesel-lajien kasvihuonekaasujen vähennys prosentteja /14/

Pelottavaa on, että olemme alkaneet toistaa aikamme kiertokulkua. Miljoonia vuosia sitten hiili oli ilmakehässä, jonka nyt voimme löytää fossiilisista polttoaineista.

Silloin kasvit ja mikroskooppisen pienet eliöt ottivat hiilen ilmasta, kuolivat ja näin varastoivat tämän hiilen kivihiileksi, öljyksi ja kaasuksi maanpinnan alle maankuoreen. Nyt sukupolvet käyttävät loppuun fossiilisia polttoaineita ja päästävät jälleen kaiken hiilen ilmakehään, mikä on huolestuttavaa. Kaasua ja kivihiiltä riittää vielä pitkään, mutta julkisuudessa on ollut keskustelua, että jos öljyä käytetään samaan tahtiin eikä löydetä uusia esiintymiä, öljy saattaisi loppua jopa 50 vuodessa.

Tärkeä asia on kuinka nopeasti ilmaston lämpeneminen tapahtuu, on tärkeä asia. Jääkauden jälkeen ilmasto on lämmennyt vähitellen, eläimillä ja kasveilla on ollut aikaa adaptoitua muutokseen. Mutta nyt kun ihmiset käyttävät nopeaa tahtia loppuun fossiilisia polttoaineita ja ilmasto on lämmennyt huimasti alle 200 vuodessa, niillä ei ole aikaa sopeutua. Evoluutio ei toimi näin nopeasti, vaan se tarvitsee aikaa. Kasvit eivät pysty liikkumaan etelään tai pohjoiseen, vaan ovat uhkassa kuolla sukupuuttoon.

Ihmisille ilmaston lämpeneminen aiheuttaa rannikkotulvia, kuivuutta, metsäpaloja ja trooppiset tuholaiset ja taudit lisääntyvät. Lämpenemisen myötä myös merivirrat muuttuvat, kun napajäätiköt sulavat. Esimerkiksi Golf-virran hiljeneminen voi tehdä Britannian paljon kylmemmäksi ja sekoittaa lämpötiloja myös muualla. Kuten aiheuttaa pyörremyrskyjä tai tsunamien kaltaisia katastrofeja, joita Aasiassa onkin esiintynyt. Seuraavassa alareunassa on hieman tietoa mistä kasvihuonekaasut syntyvät ja mitä niiden ehkäisemiseksi voidaan tehdä.

7.2 Kasvihuonekaasut ja niiden ehkäiseminen /1; 6; 31/

Kasvihuonekaasut nostavat maapallon keskilämpötilaa ja viimeisten 100 vuoden aikana lämpötila onkin noussut 0,5 °C. Tutkijat ovat ennustaneet lämpötilan nousevat seuraavien 100 vuoden aikana 1 °C–4 °C.

Vesihöyry

Se estää infrapunasäteilyn kimpoamisen pois maapallolta, mutta myös pilvet heijastavat auringon säteilyä takaisin avaruuteen, joten pilvet ovat apuna vesihöyryn tuomaan ongelmaan.

Metaani (CH₄)

Metaania syntyy huomattavia määriä ihmisten toiminnasta: 100 miljoonaa tonnia karjankasvatuksesta, 100 miljoonaa tonnia riisipelloilta, 100 miljoonaa tonnia biomassan poltosta ja pienempiä määriä lukuisista muista toimista. Metaani hajoaa ilmakehään hydroksyyli radikaalin ansiosta (OH-ryhmä) seuraavan reaktioyhtälön mukaan: $\text{CH}_4 + \bullet\text{OH} = \bullet\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Metaanin keskimääräinen elinikä ilmakehässä on 8 vuotta.

Typpioksidi (NO_x)

Typpioksidia syntyy lähinnä fossiilisten polttoaineiden palamisesta. 3 miljoonan tonnin vuositahtia. Se hajoaa kyllä ilmakehään auringonsäteilyn ansiosta, mutta sen keskimääräinen ikä on lähes kaksi sukupolvea, 150 vuotta.

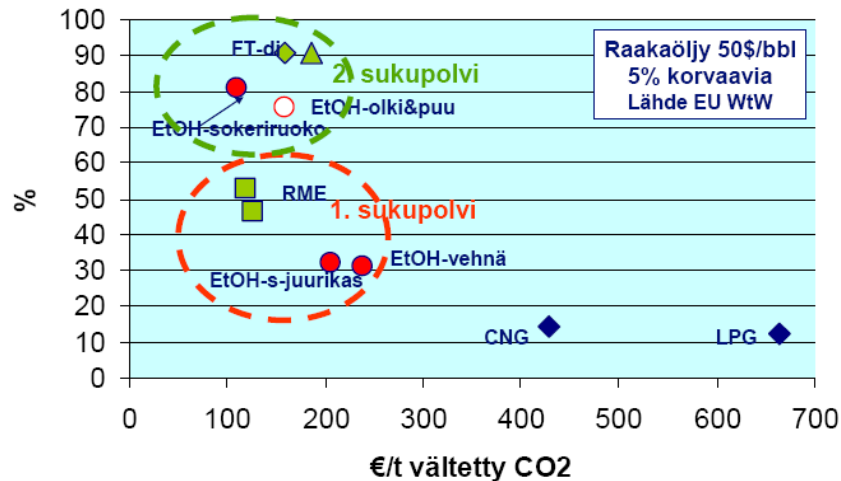
CFC-yhdisteet

Kasvihuonekaasu CFC-yhdisteitä ovat CFC11 ja CFC12. Niillä on muihin kasvihuonekaasuihin verrattaessa pienet vaikutukset, mutta kuitenkin suurimmat vaikutukset molekyylikokoon verrattaessa. CFC-yhdisteet ohentavat otsonikerrosta ja ovat jopa kymmentuhatta kertaa hiilidioksidimolekyyliä pahempi kasvihuoneilmion kiihdyttäjä.

Hiilidioksidi (CO₂)

Esiteollisena aikana hiilidioksidi määrä ilmakehässä oli 290 ppm (parts per million), kun se nyt on 350 ppm ja nousee 0,3 % vuositahtia. Vuosittain ilmakehään joutuu 7 biljoonaa tonnia hiilidioksidia ihmisen toiminnan tuloksena. Viisi biljoonaa tonnia fossiilisten polttoaineiden poltosta ja kaksi miljoonaa tonnia metsien hävityksen takia, jotka sitovat itseensä hiilidioksidia. Meri absorboi kaksi biljoonaa tonnia vuosittain, kasvit kaksi biljoonaa ja kolme miljoonaa tonnia kasaantuu ilmakehään. Kansainvälisen energiajärjestön IEA:n mukaan rapsi biodieselin käytöllä pystytään vähentämään 40–60 % hiilidioksidipäästöjä bensiiniin verrattaessa. Huolestuttavaa on, että hiilidioksidi ei tuhoudu ilmakehässä missään reaktiossa. Kuvasta 17 voidaan huomata, että 2. sukupolven biodieselillä saavutetaan parempi hiilidioksidi vähenemä kuin 1. sukupolvella verrattaessa bensiiniin. Toinen suku-

polvi onkin syrjäyttämässä ensimmäistä. On kritisoitu, että ensimmäisen sukupolven biodieselit, esimerkiksi etanoli ja RME-biodiesel, saattavat jopa lisätä päästöjä. Jos dieselmotorissa käytetään RME-biodieseliä, lisääntyvät NO_x-päästöt.



Kuva 17 Kuvaajassa on verrattu, kuinka paljon CO₂-päästöjä voidaan vähentää käyttämällä biodieseliä bensiinin sijasta /32/

Jotta kasvihuonekaasuja saataisiin vähennettyä, tulisi alkaa käyttää uusiutuvia energialähteitä. Niitä ovat auringon lämmittämä vesi, tuulienergia, puuhella ja tietenkin biodiesel. Lisäksi tulisi vähentää energian käyttöä ja lopettaa tai ainakin vähentää metsien hakkuita. Perinteisten biopolttoaineiden ensisijainen ympäristöhyöty on tällä hetkellä kasvihuonekaasujen vähentämisessä. Esimerkiksi vedyllä, metaanilla sekä toisen sukupolven synteettisillä polttoaineilla, jotka ovat hyvänlaatuisia hiilivety-polttoaineita, voidaan vähentää myös haitallisia päästöjä.

7.3 Liikenteen saastepäästöt /1; 31/

Moottorikulkuneuvojen päästöt kasvavat koko ajan niiden lukumäärän kasvaessa. Typpioksidi on yksi liikenteestä syntyvä kaasu, joka ohentaa otsonikerrosta. Se myös vahingoittaa kasvillisuutta ja ekosysteemiä ja se ärsyttää hengitystä, erityisesti astmaatikoita. Typpioksidi itsessään ei aiheuta niin suurta vahinkoa ilmakehässä, mutta kun se reagoi hiilivetyjen kanssa auringonvalossa, se muodostaa otsonia. Lisäksi kun typpioksidi on yhden päivän ilmakehässä, se alkaa muuttua typpihapoksi ja näin syntyy happosateita.

Rikkidioksidi on happo, joka on hyvin syövyttävää. Se tuottaa myös haposateita. Sitä syntyy rikkiepäpuhtauksien hapettumisessa polttoaineen palaessa ja teollisuus on sen suurin tuottaja. Ihmisille se aiheuttaa astmaa ja kroonisia hengityssairauksia.

Hiilimonoksidi on myrkyllinen kaasu, jota vapautuu ilmakehään palamisen yhteydessä. Sitä muodostuu myös hiilivetyjen ja muiden orgaanisten yhdisteiden palamisreaktioissa. Lähes 90 % syntyneistä päästöistä tulee ajoneuvoista. Se hapettuu noin kuukauden kuluessa ilmakehässä hiilidioksidiksi. Hiilimonoksidi aiheuttaa ihmiselle vakavia haittoja, sydäntautia ja saattaa vaurioittaa hermostoa. Ja pitkäaikainen altistus sille aiheuttaa kuoleman, häikämyrkytyksen. Se on sikiölle erittäin vaarallinen kaasu.

Hiilivetyjä on sekä bensiini- että dieselpolttoaineissa, ja niistä syntyy dieselin tunnusomainen haju. Hiilivetyjä syntyy ajoneuvojen pakokaasusta epätäydellisestä palamisesta. Lisäksi niitä haihtuu polttoaineesta ja myös moottoriöljystä. Hiilivedyt ärsyttävät silmiä ja aiheuttavat hengitysongelmia. Ne myös ovat smogin ja maanpintaa lähellä olevan otsonin suurin tuottaja.

Raakapolttoaineet ovat itsessään epävakaita orgaanisia yhdisteitä (VOCs), mutta tärkeimmät VOCs:t, jotka liittyvät ajoneuvojen polttoaineisiin, ovat bentseeni ja 1,3-butadieeni. Bentseeniä erittyy bensa-ajoneuvoista, mutta ei diesel-ajoneuvoista, kun taas 1,3-butadieeniä erittyy molemmista. Molemmat näistä ovat hyvin karsinogeenisia aineita. 1,3-butadieeni vaurioittaa keskushermostoa, maksaa, munuaisia ja saattaa aiheuttaa epämuodostumia sikiölle.

7.4 Petrodieselin ja biodieselin päästöjen vertailua /1/

Lähes kaikkia päästöjä voidaan vähentää käyttämällä biodieseliä. Typpioksidit ovat suurin ongelma päästöissä. Käyttämällä katalysaattoria pystytään tehostamaan päästöjen vähenemistä vielä tehokkaammin kuin pelkällä biodieselin käytöllä. Nämä kaksi tekniikkaa toimivat hyvin yhdessä, vaikkakin katalysaattorit tarvitsevat rikitöntä polttoainetta toimiakseen hyvin. Tutkimuksilla on osoitettu, että normaaleissa dieselmoottoreissa biodiesel saattaa kasvattaa 10 % typpioksidipäästöjä.

Biodieselin käytöllä on myös mahdollista vähentää näitä päästöjä, joka tarkoittaa polttoaineen syötön ajoituksen muuttamista polttojärjestelmässä.

NOx päästöt kasvavat 6 %, jos käytetään pelkästään biodieseliä, eikä mukana ole katalysaattoria. Kun tähän yhtälöön lisätään katalysaattori, päästöt vähenevät tästä hiukan eli kasvavat vain 5 %. Kun vielä ajoitetaan polttoaineensyöttöjärjestelmässä polttoaineen syöttö sylinteriin, saadaan kokonaisuudessaan vähennettyä päästöjä 30 %.

Biodieselin käytöllä voidaan eliminoida myös kaikki rikkidioksidipäästöt. Hiilimonoksidipäästöjä verrattaessa matalarikkisiin dieselihin ilman katalysaattoria, saadaan pelkällä biodieselin käytöllä niitä vähennettyä 15 %. Katalysaattoria käytettäessä ne vähenevät jopa huomattavasti 98 %.

Pysymättömistä orgaanisista yhdisteistä eli VOC-yhdisteistä muodostuvat päästöt vähenevät noin 50 %:a, jos biodiesel on valmistettu oikein. Yhdysvalloissa teetetyt kokeet ovat osoittaneet, että biodieselin käyttö vähentää myös 74 % polyaromaattisia hiilivetypäästöjä.

Rikkidioksidi on haposateiden suurin myötävaikuttaja. Biodiesel ei sisällä lainkaan rikkiä. Typpioksideja sen sijaan syntyy hiukan biodieselin käytössä, mutta nämä pitoisuudet eivät ole hälyttäviä. Katalyyttiset muuntajat ja/tai ajoituksen muuttaminen polttoaineensyöttöjärjestelmään muuttavat pitoisuudet lähestulkoon samalle tasolle kuin mineraalidieselillä.

Yhteenvedon voisi siis sanoa, että biodieselin käyttö vähentää päästöjä huomattavasti kokonaisuutena, joitakin enemmän ja joitakin hiukan vähemmän.

7.5 Hyödyt ajoneuvolle

Biodiesel on paljon parempi voiteluöljy kuin mineraalidiesel. Diesel-polttoainesysteemeissä pumput on voideltu tai voidellaan polttoaineella. Siksi mitä

voitelevampaa polttoaine on, sitä vähemmän esiintyy kulumista ja sitä pitkäikäisempiä pumpput ovat. Mineraalidieseliin jätettiin aikoinaan rikki, joka luonnostaankin esiintyy siinä ja parantaa voitelevuutta, mutta myöhemmin huomattiin, että se aiheuttaa vakavia ympäristöhaittoja. Nykyään raaka-diesel sisältää mahdollisim-

man pienen määrän rikkiyhdisteitä, mutta se on aiheuttanut sen, että polttoaine ei enää voitele moottoreita kovin hyvin, esiintyy kulumista ja se on lyhytikäisempi. /1; 13/

Biodieselillä tosin on hyvät voiteluominaisuudet, vaikka se ei sisällä rikkiä ollenkaan. Jopa biodieselin pienen määrän lisääminen mineraalidieseliin parantaa heti voitelevuutta. Yhdysvaltalaisen kansallisen biodiesellautakunnan mukaan 1 %:n sekoitussuhde biodieseliä mineraalidieseliin parantaa voitelevuutta 65 %. /13/

Suomessa biokomponenttien osuuden liikenteen polttoaineissa on oltava 2 % vuonna 2008 ja vuonna 2010 tähdätään 5,75 %:n osuuteen. Tähän samaan tavoitteeseen tähdätään koko EU:n alueella. OECD:n mukaan olisi mahdollista, että vuonna 2050 biopolttoaineiden osuus maantieliikenteen energiankulutuksessa olisi 13 %. Tähän tulee kuitenkin suhtautua varauksella, koska se on haasteellinen tavoite, sanoo myös Neste Oilin markkinointipäällikkö Sami Oja. /13/

Setaaniluku on diesel-polttoaineelle ja oktaaniluku taas bensiinille syttymisherkyyteen osoittava lukuarvo. Setaani on hiilivetymolekyyli, joka syttyy hyvin helposti paineen alla ja sen luokitukseksi on annettu 100. Kaikille hiilivedyille diesel-polttoaineissa on annettu oma setaaniluku. Näin ne on luetteloitu listaksi, kuinka hyvin mikäkin syttyy paineen alla. Mitä korkeampi setaaniluku on, sitä helpommin polttoaine syttyy. Keskimäärin biodieselillä luku on korkeampi kuin mineraalidieselillä. Se kuitenkin riippuu, mistä raaka-aineesta biodiesel on valmistettu eli rasvahappojen jaosta alkuperäisessä öljyssä. Mitä pitempiä rasvahappoketjut ovat ja mitä tyydyttyneempiä molekyylit ovat, sitä korkeampi on setaaniluku. /1; 13/

Koska biodieseliä voidaan alkaa tuottaa joka mantereella, valtiot eivät olisi enää niin riippuvaisia toisistaan tai suoraan sanottuna öljyntuottajavaltioista. Biodieselin tuotanto myös nostaisi mautilojen tuloja. Näin ne eivät ehkä tarvitsisi enää valtion-

tukiaisia ja avustuksia. Julkisuudessa on ollut paljon keskustelu siitä, kuinka eettistä on alkaa tuottaa syötävistä raaka-aineista biopolttoainetta, koska miljoonat ihmiset ympäri maailmaa näkevät nälkää. /1/

YK:n elintarvikevaltuutetun Jean Zieglerin mukaan biopolttoaineet kallistuttavat viljan hintaa ja aiheuttavat nälänhätää. Hänen mielestään ei tulisi käyttää ruuaksi kelpaavia raaka-aineita biodieselin tuotannossa. Ziegler on laskelmissaan todennut, että 50 litran tankkaukseen biobensiiniä tarvitaan 220 kiloa maissia, mikä on yhden ihmisen koko vuoden ruokamäärä. /15/

8 BIODIESELIN KÄYTTÖ JA OMINAISUUDET

Biodieseliä on mahdollista sekoittaa petrolipohjaiseen dieseliin missä suhteessa tahansa. Viiden tilavuusprosentin seosta ilmaistaan merkeillä B5, kun taas B20 tarkoittaa kahdenkymmenen tilavuusprosentin seosta. Vanhojen autojen moottoreissa on vaihdettava luonnonkumista valmistetut tiivisteet synteettisestä tai muovista tehtyihin osiin, koska muuten biodiesel syövyttää ne. Kaikki autot, jotka on valmistettu 90-luvun puolivälin jälkeen, ovat yhteensopivia biodieselin kanssa. Joidenkin autonvalmistajien takuu ei kata kuitenkaan, jos biodieseliä sekoittaa enemmän kuin 5 %:a petrolipohjaiseen dieseliin. Ympäri maailmaa löytyy kuitenkin ihmisiä, jotka käyttävät suuria sekoitussuhteita biodieseliä, jopa pelkkää biodieseliä tankissa. Biodieselin säilyvyys ei ole niin hyvä kuin mineraaliöljyalasteilla, koska orgaanisissa tuotteissa rasvat hapettuvat herkemmin. /8; 9/

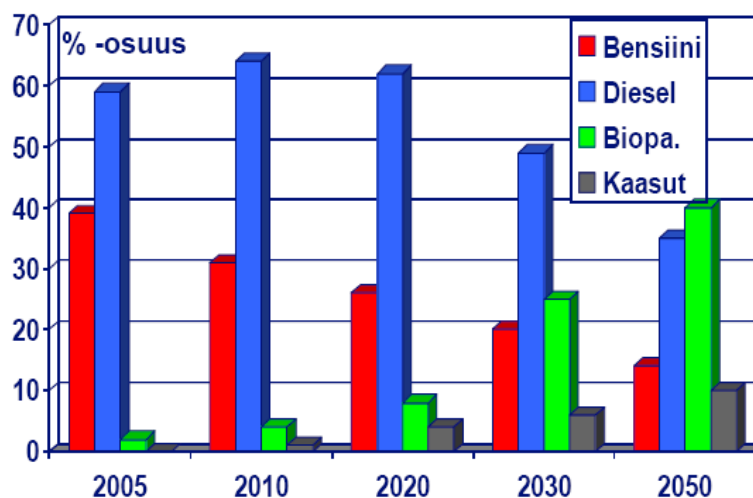
Biodieselin ominaisuuksiin kuuluu, että se voitelee moottoria paremmin kuin tavallinen diesel. Parempi voitelukyky taas vähentää moottorin sisäistä kitkaa ja näin sen antama teho on suurempi. Toisaalta biodieselillä on myös heikkouksia, kuten sen toimivuus kylmissä oloissa, koska kasviöljyestereiden viskositeetti on korkeampi kuin dieselöljyllä. Sitä ei voi yli -10 asteen lämpötiloissa sekoittaa biodieseliin suuria määriä. Pelkän perinteisen transesteröidyn biodieselin käyttö tuottaa ongelmia kylmillä keleillä sen huonon pakkaskestävyyden vuoksi. Biodiesel alkaa jäähmettyä, kun lämpötila laskee alle -5 °C:n. Mutta pakkaskestävyyteen voidaan vaikuttaa tietyillä lisäaineilla tai seossuhteella. Erään suosituksen mukaan kovim-

pien pakkasten aikana sopiva seossuhde olisi 10 % RME:tä ja loput dieseliä, jotta vältetään käynnistysongelmat. /8; 9/

Lukuisat autonvalmistajat suhtautuvat RME-biodieseliin todella ennakkoluuloisesti. Autonvalmistajat pelkäävät, että RME-biodiesel ei ole hyväksi moottoreille. Kuitenkin RME-biodieselin suurempina määrinä olevasta käytöstä on raportoitu positiivisia tuloksia, kuten ei vikoja, tukkeutumisia tai muuta poikkeavaa toimintaa moottorissa. /9/

9 BIODIESELIN KUSTANNUKSET JA VEROTUS /9/

Nykyisin biodieselin valmistus rypsiöljystä alkaa olla kannattavampaa kuin muutamia vuosia sitten. Vuoden 2005 dieselin keskihinta Suomessa oli 97 c/l ja vuonna 2006 se oli noussut 102,2 c/l. Jos öljynhinta kohoaa tulevaisuudessa kovasti, se voi kannustaa yhä enemmän biodieselin käytölle. Kuvassa 18 on esitetty, miten eri polttoaineiden kulutus mahdollisesti muuttuu tulevaisuudessa. Rypsiöljyn maailmanmarkkinahinta on vaihdellut 450–550 €/tonni vuosina 2006 ja 2007. Vuonna 2006 rypsiöljyn hinta oli alhaisempi, kun taas vuonna 2007 hinta oli noussut jopa 550 €/tonni. Nousu voidaan osittain selittää myös biodieselin tuotannon kasvamisella.



Kuva 18 Polttoaineiden ennustetut kulutusmuutokset vuodesta 2005 vuoteen 2050
/32/

Metanolin hinta riippuu suurelta osin tilattavasta määrästä. Litra maksaa noin 10–20 €. Jos kuitenkin tilaa vähintään 1 m³:n suoraan maahantuojalta tai valmistajalta, metanolin hinta voi olla noin 40–50 €/l. Biodieselin hinta siis koostuu lähinnä metanolin ja öljyn hinnasta. Kierrätysöljyjen tai jäteöljyjen käyttö tulee huomattavasti edullisemmaksi, koska tällöin raaka-aineen hinta saattaa olla noin 10 c/l. Biodieselin valmistus muodostuu jo näillä hinnoilla taloudellisesti kannattavaksi. Haastetta kuitenkin riittää sillä myyntihintaan joudutaan lisäämään pakollinen valmistevero, mikä nykyisin on noin 32 tai 34 c/l.

Rypsiöljyn hinta on nousemassa metanolin tapaan RME-biodieselin valmistuksen lisääntyessä. Metanolia on mahdollista valmistaa myös itse, esimerkiksi puusta kuivatislaamalla tai synteettisellä menetelmällä, jossa puuta kaasutetaan happikaasun kanssa, jolloin tuotteena on häkää (CO). Häkää on mahdollista puolestaan prosessoida siten, että saadaan tuotettua metanolia. RME:n hintaan vaikuttaa lähinnä seuraavat muuttujat: rypsiemenen hinta, rypsin hinta, rypsiöljyn hinta, rypsipuristeen hinta, maaöljyn hinta ja metanolin hinta. Neste ilmoittaa NExtBL:n valmistuskustannuksiksi noin 50 c/l. Sen valmistaminen vie kuitenkin enemmän energiaa kuin RME:n valmistaminen.

Biopolttoainetilanne on jatkuvassa uudistumisen tilassa ja useat Euroopan maat ovat jo tehneet biokomponentteja suosivia veroporrastuksia. Suomessa näitä ei ole vielä tehty. Suomessa käyttäjän tulee maksaa polttoaineena käytettävästä öljystä valmistevero ja lisäksi vuotuinen ajoneuvokohtainen dieselvero. Petrodieseliä käytettäessä tieliikenteessä kohdistuu siihen valmistevero, joka on 34,59 c/l. Kyseinen vero on sama kuin runsasrikkisellä dieselöljyllä, vaikkakaan biodiesel ei sisällä rikkiä lainkaan. Biodieseliä käytettäessä työkonisiin valmistevero on 7,06 c/l. Koska biodieselin CN-nimikenumero on 3824 ja koska biodiesel ei ole mineraaliöljy (esteripohjainen ei ole edes hiilivety), on biodieselin käyttö lämmityksessä sekä konekäytössä valmisteverovapaata. Lain mukaan biodieselistä tulee tehdä

tunnistettavaa, mutta ongelmana on, että hyväksytyt tunnistamisaineet eivät imeydy biodieseliin. /9/

Biodieselin valmistajien on hakeuduttava valtuutetuiksi luvanpitäjiksi. Lupaa voidaan hakea tullihallitukselta. Veroilmoitus on annettava viimeistään verokautta seuraavan kuukauden 18. päivänä tuotteista, jotka verokauden aikana on viety varastosta. Verokaudelta suoritettava valmistevero pitää maksaa viimeistään verokautta seuraavan kuukauden 27. päivänä. /9/

Suomessa suhtautuminen biopolttoaineisiin on negatiivisempaa kuin Euroopassa ylipäätään. Täällä ongelmaksi muodostuu juuri verotus, joka vähentää kiinnostusta ja toiminnan kannattavuutta. Ruotsissa uusiutuville polttoaineille on myönnetty täydellinen verovapaus vuosille 2003–2008. Saksassa biodiesel ja etanoli on vapautettu polttoaineveroista. Myös monissa muissa maissa kuten Ranskassa, Italiassa, Itävallassa ja Tšekeissä biodiesel on täysin valmisteverotonta. /9/

10 PÄÄTELMÄT

Ympäristöstä huolehtimisen lisäksi EU pyrkii biopolttoainetuotannolla vähentämään riippuvuutta raaka-öljystä ja hillitsemään samalla raakaöljyn hinnannousua. Biodieseltuotannolla ei kuitenkaan pystytä ratkaisemaan yhdellä kertaa tieliikenteen polttoaineongelmia, mutta kuitenkin se on alku ongelmien ratkaisemiselle ja päästöjen vähentämiselle. Ajoneuvokannan dieselöityminen on yleistymässä myös Pohjoismaissa, kun Keski-Euroopassa jo yli puolet ajoneuvokannasta on dieselautoja. Valtioiden verotukselliset ratkaisut ohjaavat, miten ajoneuvokanta kehittyy tulevaisuudessa.

Halvin raaka-aine biodieselin valmistukseen olisi kierrätetty keittiörasva. Sen käyttöä tullaan varmasti lisäämään tulevaisuudessa, kun sitä opitaan käyttämään paremmin. Neste Oilin käyttämällä vedytysmenetelmällä on hiukan suppeammat raaka-ainevaihtoehdot kuin Fischer Tropsch -menetelmällä. Tällä menetelmällä taas on kaikista kalleimmat laiteinvestoinnit, mutta etu on tosiaan todella laaja raaka-

aineiden käyttöskaala. Kun verrataan valmistuksen energiakulutusta, RME-biodieselin kuluu vähemmän energiaa kuin NExTBL:n valmistukseen.

Biopolttoaineet vähentävät riippuvuutta raaka-öljystä ja maat joiden maaperällä ei ole öljyesiintymiä eivät ole myöskään enää öljyvaltioista riippuvaisia entiseen tapaan, kun biodieselin käyttö lisääntyy. Tulevaisuudessa tulisi keskittyä kehittämään yhä enemmän ympäristöystävällisiä polttoaineita. Tuotekehitystä tulisi myös kehittää ja edistää niin, että polttoaineet olisivat kilpailukykyisiä ilman julkisia tukitoimia. Biopolttoaineiden käyttö on myös yksi tapa torjua ilmastonmuutosta. Uudet moottoriratkaisut ja liikenteen vähentäminen sekä julkisen liikenteen lisääminen ovat tehokkaimpia keinoja vähentää päästöjä.

Myös eettisiä kysymyksiä tulee pohtia. Ne nousevat varmasti kasvavassa määrin julkisuuteen. Jokaisella varmasti on oma mielipide, onko oikein käyttää ruuaksi kelpaavia raaka-aineita biodieselin valmistukseen, kun samalla toisaalla miljoonat ihmiset näkevät nälkää. Tähän on keksittävä ratkaisu. Ilmastonmuutos on myös vakava ongelma ja sen eteen on tehtävä paljon töitä, jotta sitä saadaan hidastettua. Yksi hidastava tekijä on juuri biodieselin tuotannon ja käytön lisääminen, jonka avulla sitten päästöjä saadaan vähennettyä.

Toivottavasti tulevaisuudessa nähdään paljon biodiesel-autoja, ja sekä EU että koko maailma pysyvät tavoitteissaan vähentää päästöjä ja pystytään tekemään sulassa sovussa ratkaisuja koko maailman hyväksi.

LÄHDELUETTELO

Painetut lähteet

1. Carter, Dan – Darby, Dave – Hallé, Jon – Hunt, Phillip, How to make biodiesel. Low-Impact Living Initiative. Great Britain 2005.
2. Knothe, Gerhard – Krahl, Jürgen – Van Gerpen, Jon, The Biodiesel Handbook. AOCS Press. United States of America 2005.
3. Pahl, Greg, Biodiesel, Growing a New Energy Economy. Chelsea Green Publishing Company. United States January 2005.
4. Welborne, Wictor I., Biofuels in the Energy Supply System. Nova Science Publishers Inc. New York 2006.
5. Matka jatkuu -vuosikertomus. Neste Oil 2007.
6. Kauppa- ja teollisuusministeriö (KTM), Liikenteen biopolttoaineiden tuotannon ja käytön edistäminen Suomessa. Edita Publishing Oy. 11/2006
7. Kauppa- ja teollisuusministeriö (KTM), Teknologiaa kasvihuonekaasupäästöjen vähentämiseen. Edita Publishing Oy. 1/2005.

Sähköiset lähteet

8. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 15.3.2008] Saatavissa:
http://fi.wikipedia.org/wiki/Biodieselin_valmistaminen
9. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 15.3.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>

10. Neste Oilin verkkosivut. [www-sivu]. [Viitattu 16.3] Saatavissa:
<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,88,286,7857,7859>
11. Neste Oilin verkkosivut. [www-sivu]. [Viitattu 16.3] Saatavissa:
<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,88,286,7849,7857>
12. Greengarcongress-verkkosivut. [www-sivu]. [Viitattu: 16.3] Saatavissa:
http://greencargongress.com/2006/10/neste_oil_in_la.html
13. Neste Oilin verkkosivut. [www-sivu]. [Viitattu 16.3] Saatavissa:
<http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,88,286,7849,9580>
14. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 18.3.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Biopolttoaine>
15. Evästä- ja energiaa- hankkeen loppuraportti. [Pdf-tiedosto]. [Viitattu 3.4] Saatavissa: <http://www.maaseutukeskus.fi/pk/Loppur.pdf>
16. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Palmu%C3%B6ljy>
17. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Kookos%C3%B6ljy>
18. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Rapsi>
19. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Auringonkukka>
20. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Soijapapu>
21. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Kookospalmu>
22. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Jatropha>
23. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
http://en.wikipedia.org/wiki/Mustard_seed
24. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 12.4.2008] Saatavissa:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Corn>
25. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 13.4.2008] Saatavissa:
http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel_production
26. Markus, Mailas. Haastattelu kevät 2008. Tampereen teknillinen yliopisto.

27. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 14.4.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Rypsi>
28. Journeytoforever-verkkosivut. [www-sivu]. [Viitattu: 16.3.2008] Saatavissa:
http://www.journeytoforever.org/biodiesel_make2.html#howprocess
29. Climatechange-verkkosivut. [www-sivu.] [Viitattu: 20.4.2008] Saatavissa:
http://www.climatechange.ca.gov/events/2006-06-27+28_symposium/presentations/CalHodge_handout_NESTE_OIL.pdf
30. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 20.4.2008] Saatavissa:
http://fi.wikipedia.org/wiki/Fischer%E2%80%93Tropsch_-_synteesi
31. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 20.4.2008] Saatavissa:
<http://fi.wikipedia.org/wiki/Kasvihuoneilmi%C3%B6>
32. Neste Oilin pdf-tiedosto. [www-sivu.] [Viitattu 29.5.2008] Saatavissa:
http://www2.lut.fi/kete/teke/teke/kklemola/Biopolttoaineet_Lappnr._2_070425.pdf
33. Wikipedia. [www-sivu]. [viitattu 20.4.2008] Saatavissa:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Esterification>