

Joonas Korpi

Mikrolevien kasvatus biopolttoaineiden tuotantoon

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Insinöörityö

4.5.2016

Tekijä(t) Otsikko	Joonas Korpi Mikrolevien kasvatusta biopolttoaineiden tuotantoon.
Sivumäärä Aika	30 sivua 4.5.2016
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Bio- ja elintarviketekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	
Ohjaaja(t)	Koulutusvastaava Carola Fortelius
<p>Insinööriyössä oli tavoitteena tutustua mikrolevän ominaisuuksiin ja kasvatukseen sekä sen etuihin raaka-aineena biopolttoaineiden valmistuksessa. Samalla tutustuttiin myös hie- man yleisimpiin liikennebiopolttoaineisiin sekä niiden valmistusmenetelmiin.</p> <p>Levästä on ajateltu uutta raaka-ainetta kasvavalle biopolttoaineiden tuotannolle. Perinteis- ten elintarvikkeiksi soveltuvien raaka-aineiden ja öljykasvien sijaan mikrolevä vaikuttaa lu- paavimmalta biopolttoaineiden tuotantoon. Levä kasvaa nopeasti ja lajista riippuen tuottaa runsaasti öljyä. Mikrolevän kasvatuksessa öljyn tuotto per hehtaari on huomattavasti suu- rempi kuin perinteisten öljykasvien.</p> <p>Työssä huomattiin, että vaikka mikrolevällä on valtavasti potentiaalia, ei sen viljely biopol- ttoaineiden raaka-aineeksi ole vielä kannattavaa. Levän kasvatusta on mahdollista, ja nyky- ään mikrolevää viljelläänkin elintarvikkeeksi ja joidenkin arvokkaiden proteiinien tuotan- toon. Levän keräys ja öljyn erotus ovat usein liian kalliita prosesseja, joiden osa-alueella tarvitaan vielä innovaatioita ja uusia menetelmiä. Lisäksi useissa tutkimuksissa mainittiin, että koko leväbiomassan hyödyntäminen on tarpeellista, jotta kasvatuksesta saataisiin kannattavaa.</p>	
Avainsanat	levä, mikrolevä, biodiesel, biopolttoaineet

Author(s) Title	Joonas Korpi Microalgae cultivation for biofuel production
Number of Pages Date	30 pages 04 May 2016
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Food Engineering
Specialisation option	
Instructor(s)	Carola Fortelius, Head of Biotech. and Food eng. Dept.
<p>The aim of this thesis was to study microalgae, their qualities, cultivation methods and advantages as a feedstock for biofuel production. The most common transportation biofuels and their production methods were also studied.</p> <p>Algae have been proposed to be the next feedstock for the growing biofuels industry. In contrast to oil plants and traditional feedstocks that suffer from the food vs. fuel dilemma, algae seem to be the most promising feedstock for biofuel production. They grow fast and, depending on the species, can produce large quantities of oil. In microalgae production, the yield of oil per hectare can be substantially larger than traditional oil plants.</p> <p>In this thesis, it was found that even though microalgae have a lot of potential, its production for biofuel feedstock is not commercially sustainable. The cultivation methods are known, and algae are currently produced for food and for some high-value proteins production. Harvesting the microalgae and extraction of oils are usually too expensive, and those processes still require some research and development. Several studies have mentioned that in order to make algae production economically viable, the whole algae biomass must be utilized.</p>	
Keywords	algae, microalgae, biodiesel, biofuels

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Levien rakenne ja luokittelu	3
2.1	Rakenne	3
2.2	Levien lipidit	3
2.3	Levätyypit	5
2.3.1	Makrolevät	6
2.3.2	Mikrolevät	7
3	Levien soveltuvuus biopolttoaineiden tuotantoon	8
4	Levien kasvatusta	9
4.1	Kasvuolosuhteet	9
4.2	Kasvatusta menetelmät	10
4.2.1	Avoin allas	10
4.2.2	Suljetut systeemit ja fotobioreaktorit	12
5	Levämassan keräys ja öljyn erotus	14
5.1	Keräysmenetelmät	14
5.2	Öljyn erotus	14
5.2.1	Mekaaninen	14
5.2.2	Kemiallinen	15
5.2.3	Muita menetelmiä	15
6	Biopolttoaineiden ominaisuudet ja valmistus	16
6.1	Bioetanoli ja -metanoli	17
6.2	Biodiesel	18
6.2.1	Perinteinen vaihtoesteröinti	20
6.2.2	Vetykäsittely	21
6.2.3	Fischer-Tropsch-synteesi	22
6.3	Biokaasu	23
7	Ympäristövaikutuksia	24

7.1	Leväkasvatus	24
7.2	Biopolttoaineiden käyttö	25
8	Yhteenveto	28
	Lähteet	29

Lyhenteet

FAME	Fatty acid methyl ester. Rasvahapon metyyliesteri eli perinteinen biodiesel.
HVO	Hydrotreated vegetable oil. Vetykäsittelyllä kasviöljystä tai vastaavasta valmistettu biopolttoaine
FTS	Fischer-Tropsch-synteesi. Menetelmä jossa synteesikaasusta valmistetaan pitkiä nestemäisiä hiilivetyjä.
BTL	Biomass to liquid. Biomassan muuntaminen nesteeksi.
RME	Rapeseed methyl ester. Rypsiöljystä valmistettu metyyliesteri.

1 Johdanto

Biopolttoaineita on kehitetty jo 1800-luvulta lähtien, ja ensimmäisissä dieselmootoreissa käytettiin polttoaineena kasviöljyä. Biopolttoaineiden kehitys kuitenkin pysähtyi fossiilisten polttoaineiden tullessa paremmin saataville ja hintojen alentuessa. Viime aikoina kiinnostus biopolttoaineita kohtaan on kuitenkin lisääntynyt ja halu siirtyä uusiutuviin ja vähäpäästöisiin polttoaineisiin kasvanut. Ilmastonmuutos ja kasvihuonekaasujen lisääntyminen fossiilisten polttoaineiden käytön myötä on saanut useat maat asettamaan tavoitteita uusiutuvan energian ja biopolttoaineiden käytölle. Esimerkiksi EU on asettanut tavoitteeksi, että vuoteen 2020 mennessä jäsenmaiden liikennepolttoaineista 10 % olisi uusiutuvia.

Tällä hetkellä kaupallisessa käytössä olevia biopolttoaineita ovat muun muassa bioetanol, perinteinen FAME-biodiesel sekä biomassan mädätysprosessista saatava biokaasu. Jotta liikennebiopolttoaineet olisivat kilpailukykyisiä, niiden on vastattava fossiilisten polttoaineiden ominaisuuksia. Uudet valmistustekniikat ovat tuomassa markkinoille uusia ominaisuuksiltaan perinteistä biodieseliä parempia tuotteita. Useat yhtiöt ovat jo kehittäneet vetykäsittelyprosesseja, joilla voidaan valmistaa korkealaatuista uusiutuvaa dieselpolttoainetta. Niin sanottuja toisen sukupolven biopolttoaineita on pikkuhiljaa tulessa tai on jo osittain saatavilla joillakin markkinoilla.

Nykyisin biopolttoaineiden raaka-aineina ovat kasviöljyt ja teollisuuden jäterasvat sekä maatalouden jätteet. Bioetanolin valmistukseen käytetään muun muassa sokeriruokoa ja -juurikasta sekä maissia. Biodieselin raaka-aineina ovat erilaiset kasviöljyt kuten palmuöljy ja Euroopassa lähinnä rypsiöljy sekä erilaiset jäterasvat. Öljykasvien viljelyssä biopolttoaineiden tuotantoon ongelmiana kuitenkin on, että ruoan tuotantoon käytettävä maa-alue vähenee. Samalla maapallon väliluku kasvaa ja ruoan tarve lisääntyy jatkuvasti. Vaihtoehdoksi on tarjottu syötäväksi kelpaamattomia öljykasveja, kuten jatropha, joita voidaan viljellä alueilla joilla ruokakasvit eivät menesty. Jos fossiiliset polttoaineet haluttaisiin korvata biopolttoaineilla, täytyisi huomattava osa viljelykseen kelpaavasta maasta osoittaa öljykasvien viljelyä varten. Ratkaisu voisi löytyä mikrolevien viljelystä öljyntuotantoa ja biodieselin valmistusta varten.

Mikrolevät ovat nopeakasvuisia ja voivat jopa kaksinkertaistaa biomassansa vuorokaudessa. Ne käyttävät kasvien tapaan auringon energiaa ja ilman hiilidioksidia yhteyttämiin, jotkin lajit voivat käyttää myös kemiallista energiaa, kun auringon valoa ei ole saatavilla. Mikrolevät saattavat sisältää lajista riippuen 20–50 % lipidejä kuivapainosta ja jopa 80 %:n pitoisuudet ovat mahdollisia. Kasvatukseen voidaan käyttää alueita, jotka eivät sovellu maataloudenviljelymaaksi ja öljysaanto pinta-alaa kohden on huomattavasti suurempi kuin öljykasveja viljeltäessä. Suurin osa lajeista elää suolaisessa vedessä, ja kasvatukseen voidaankin käyttää merivettä tai se voidaan myös yhdistää jätevedenpuhdistukseen. Näiden ominaisuuksien ansiosta mikrolevien uskotaan olevan ainoa vaihtoehtoinen vaihtoehto uusiutuvan öljyn tuotantoon, kun fossiilisista polttoaineista joudutaan tulevaisuudessa siirtymään biopolttoaineisiin.

Tämän työn tarkoituksena on tutustua mikrolevien kasvatukseen biopolttoaineiden tuotantoa varten sekä biopolttoaineiden ominaisuuksiin ja valmistusmenetelmiin.

2 Levien rakenne ja luokittelu

2.1 Rakenne

Suurin osa levistä on yhteyttäviä yksisoluisia, ja ne elävät vesistöissä. Useimmista aito-
tumallisista levistä löytyvät eläin, kasvi ja sienisoluille tyypillisiä rakenteita ja soluorga-
nelleja kuten Golgin laite ja mitokondrio. Levät voivat keijua vedessä vapaasti yksisolui-
sina, muodostaa ryhmiä ja jonoja tai liittyä rihmoilla yhteen ja muodostaa pesäkkeitä.
Jotkin lajit voivat myös muodostaa kasvimaisen sekovarren. Joillain levillä on uintisii-
moja, joiden avulla ne voivat liikkua vedessä. Pesäkkeitä ja sekovarsia muodostavat le-
vät kiinnittyvät yleensä kasvualustaansa. Sekovarsia muodostavat solut liittyvät yleensä
tiivisti toisiinsa ja muodostavat kasvimaisen rakenteen, jossa saattaa olla kasvien juuria
varsia ja lehtiä muistuttavia rakenteita. Tällaiset rakenteet saattavat kasvaa jopa useiden
metrien mittaisiksi. (1, s. 56–61.)

Syanobakteerit ovat yhteyttäviä bakteereja. Niitä kutsutaan yleisesti sinileviksi, vaikka ne
eivät siis varsinaisesti ole leviä vaan bakteereja. Niiden ulkonäkö ja elintavat ovat kui-
tenkin paljon leviä muistuttavia. Syanobakteerit elävät joko yksisoluisina tai pesäkkeinä.
(1, s. 68.)

2.2 Levien lipidit

Leväbiomassan molekulaarinen koostumus on karkeasti seuraavanlainen:
 $\text{CO}_{0,48}\text{H}_{1,83}\text{N}_{0,11}\text{P}_{0,01}$. Kaavan avulla voidaan arvioida kasvatuksessa tarvittavien ravintei-
den määrää. Mikrolevien öljypitoisuus vaihtelee yleisesti 20–50 %:n välillä, mutta joiden-
kin lajien öljypitoisuus voi olla jopa 80 % kuivapainosta. Taulukossa 1 on esitetty muuta-
mien levälajien lipidipitoisuuksia. (2, s. 296.)

Taulukko 1. Muutamien mikrolevien lipidipitoisuuksia. (2)

Levälaji	Lipidi pitoisuus % kuivapainosta
<i>Botryococcus braunii</i>	25–75
<i>Chlorella protothecides</i>	31.2
<i>Chlorella vulgaris</i>	53
<i>Dunaliella salina</i>	35
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31–68
<i>Scenedesmus bijuga</i>	35.2
<i>Scenedesmus obliquus</i>	42.6

Levät tuottavat lajista riippuen erilaisia lipidejä, jotka sisältävät muun muassa triglyseridejä ja rasvahappoja. Triglyseridissä glyseroliin on esteröitynyt kolme rasvahappoa. Triglyseridit ja tyydyttyneet sekä kertatyydyttymättömät rasvahapot ovat toivotuimpia biodieselin tuotannon kannalta. Mikrolevien rasvahappoprofiilit vaihtelevat lajista riippuen mutta biodieselin tuotantoon sopivimmaksi raportoidut lajit sisältävät runsaasti mm. palmitiinihappoa (16:0), palmitoleiinihappoa (16:1), steariinihappoa (18:0) sekä oleiinihappoa (18:1). Taulukossa 2 on muutamien levälajien rasvahappoprofiileja. Levien kasvatolosuhteet voivat myös vaikuttaa niiden lipidipitoisuuksiin. Esimerkiksi typen vähäisen määrän kasvatoliuoksessa on havaittu nostavan lipidien tuotantoa leväsoluissa. (3, s. 3.)

Taulukko 2. Eräiden mikrolevien rasvahappoprofiileja välillä C14-C20. (3)

Microalgae strains	Fatty acid composition (% of total fatty acids)										
	C14:0	C15:0	C16:0	C16:1	C16:2	C17:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	1.07		30.23	0.47		0.48	2.72	24.79	2.00		26.86
<i>Ankistrodesmus fusiformis</i>	2.02		26.95	0.25		0.20	2.10	19.61	12.23		26.50
<i>Botryococcus braunii</i>	0.73		7.17				1.59	77.88	5.16		5.34
<i>Botryococcus terribilis</i>			35.22				3.12	39.74	5.02		7.22
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>			14.30	4.10	11.40		2.40	26.30	17.60		10.40
<i>Chlamydomonas sp.</i>	1.61		50.77	0.28		1.81	11.54	13.77	3.93		2.76
<i>Chlorella vulgaris</i>	0.63		40.31	3.16		0.51	8.01	29.89	8.54		1.57
<i>Monoraphidium contortum</i>			24.30	3.40	3.20		3.80	38.50	8.00		5.00
<i>Scenedesmus obliquus</i>	1.06		52.07				7.48	21.46	4.60		2.83
<i>Tribonema minus</i>	6.85	0.56	28.35	50.65	1.55		1.02	2.96	0.71		

Monet levät saattavat tuottaa kasviöljyjä enemmän monityydyttymättömiä rasvahappoja kuten eikosapentaeenihappoa (20:5) ja dokosaheksaeenihappoa (22:6). Tämä saattaa rajoittaa käyttöä FAME-tyyppisen biodieselin raaka-aineena, koska kaksoissidoksia sisältävät metyyliesterit ovat alltiimpia hapettumiselle varastoinnin aikana. Euroopan biodieselstandardi EN 14214 rajoittaa alfa-linoleenihappo (18:3) metyyliesterien pitoisuuden biodieselissä 12 prosenttiin ja 4 tai useampia kaksoissidoksia sisältävien rasvahappojen metyyliesterien pitoisuuden yhteen prosenttiin. Jotta levien lipidit olisivat sopivia FAME-biodieselin valmistukseen, täytyy rasvahappoja mahdollisesti muokata vähemmän kaksoissidoksia sisältäväksi. (2, s. 300–301.)

2.3 Levätyypit

Levien monimuotoisuus aiheuttaa ongelmia niiden luokittelussa ja vieläkin kaikki tutkijat eivät ole yksimielisiä, mihin tietyt leväluokat kuuluvat. Leviä on luokiteltu lähinnä niiden yhteyttävien soluelimien, eli plastidien, perusteella ja niiden kehityshistoria saattaa poiketa suurestikin muun solun kehityslinjasta. Levien systemaattinen luokittelu tulee todennäköisesti muuttumaan tulevaisuudessa, mutta rakenteen perusteella voidaan helposti erottaa toisistaan makro- ja mikrolevät. (1, s. 54–55.)

2.3.1 Makrolevät

Makrolevällä tarkoitetaan vesistöissä eläviä kasvimaisia leviä kuten kuvassa 1. Makrolevät voivat kasvaa jopa kymmenien metrien mittaisiksi. Ne luokitellaan kolmeen pääryhmään yhteyttämispigmentin perusteella: ruskolevät, punalevät ja viherlevät (4, s. 76). Makroleviä viljellään ravinnoksi tai eläinten rehuksi sekä agarin valmistukseen ja kosmetiikka teollisuuteen. Viljely tapahtuu joko suoraan meressä tai kasvatusta varten rakennetuissa laitoksissa. (5, s. 19.)

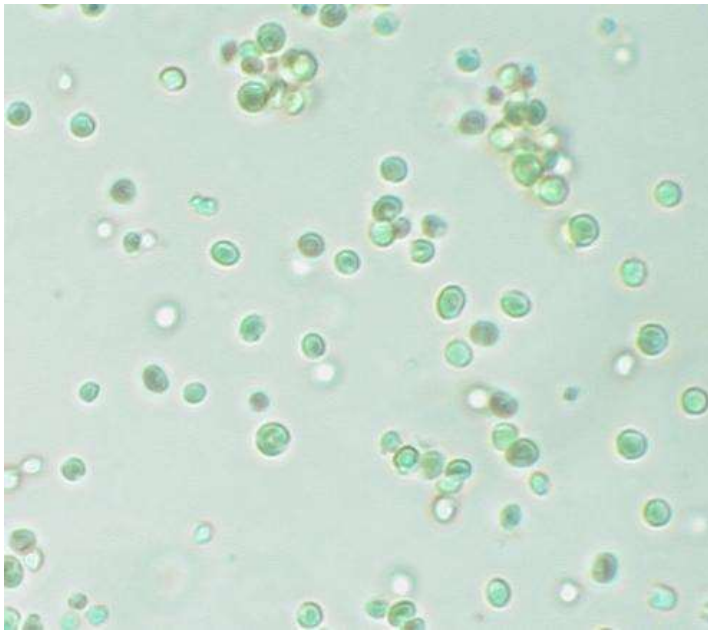


Kuva 1. Esimerkkikuva kasvimaisesta makrolevästä *Fucus serratus* eli sahalaitalevä (6)

Daroch ym. mukaan levien fermentointi etanoliksi on kannattavampaa mikrolevistä kuin makrolevistä, koska etanolia tuottavat hiivat ja bakteerit on suunniteltu käyttämään sokereita tärkkelyksestä ja selluloosasta toisin kuin makrolevien hiilihydraateista agarista ja karrageenista (7, s. 1378).

2.3.2 Mikrolevät

Mikrolevät ovat mikroskooppisia yksisoluisia organismeja, jotka voivat elää suolaisissa ja makeissa vesissä. Niitä on myös luokiteltu yhteyttämispigmentin perusteella sekä elintapojen ja solurakenteiden mukaan. Suurimmat ryhmät ovat piilevät, viherlevät ja kulta-levät. Myös syanobakteerit eli sinilevät kuuluvat yleisesti mikroleviin. Kuvassa 2 on *Nannochloropsis*-suvun mikroleviä mikroskoopin läpi kuvattuna. Tässä työssä on keskitytty biopolttoaineiden tuotantoon mikrolevistä. (4, s. 76–77.)



Kuva 2. *Nannochloropsis*-mikrolevä soluja mikroskoopin läpi kuvattuna. (8)

3 Levien soveltuvuus biopolttoaineiden tuotantoon

Mikrolevistä on suunniteltu raaka-ainetta biopolttoaineiden tuotantoon niiden kyvyn tuottaa nopeasti biomassaa ja lipidien sekä hiilihydraattien tuoton ansiosta. Soveltuvuus biopolttoaineiden tuotantoon on lajikohtaista. Runsaasti lipidejä tuottavat lajit sopivat paremmin biodieselin tuotantoon ja enemmän hiilihydraatteja kuten tärkkelystä tuottavat lajit bioetanolin tuotantoon. Lajin ja tuotantokannan valinta onkin erityisen tärkeää tuotantoa suunniteltaessa. (3, s. 1-2.)

Bioetanolin tuotannossa on perinteisesti käytetty elintarvikkeiksi soveltuvia raaka-aineita ja myöhemmin lignoselluloosaa sisältäviä raaka-aineita. Lignoselluloosaa sisältävät raaka-aineet ovat kuitenkin heikommin biohajoavia josta aiheutuu lisäkustannuksia. Leväbiomassa ei sisällä ligniiniä ja onkin helpompi muuntaa fermentoitaviksi sokereiksi. Lisäksi jotkin lajit kuten *Chlorella vulgaris* ja *Chlamydomonas reinhardtii* tuottavat tärkkelystä varastomateriaaleikseen. *C. reinhardtii* UTEX90-kannan on raportoitu sisältävän jopa 35–45 % tärkkelystä kuivapainosta. Toisaalta levät sisältävät kasvien selluloosa β muodosta poiketen selluloosan α -rakennetta, tämän takia leväperäiset hiilihydraatit saattavat vaatia omanlaisensa entsyymisekoituksen esikäsittelyyn. (7, s. 1372.)

Levien tiedetään sisältävän runsaasti lipidejä, joista voitaisiin valmistaa biodieseliä eri menetelmin. Levien tuottamat lipidit sisältävät kuitenkin kasviöljyjä enemmän monityydyttymättömiä rasvahappoja jotka eivät sellaisinaan sovellu perinteiden biodieselin tuotantoon. Jotkin lajit sisältävät myös runsaasti vapaita rasvahappoja, mikä saattaa vaikuttaa perinteiden biodieselin valmistusmenetelmään ja katalyyttien käyttöön. Yleisesti käytössä olevassa emäskatalysoidussa valmistusmenetelmässä leväöljyn sisältämät vapaat rasvahapot muodostavat saippuaa katalyytin kanssa. Leväöljyn jalostamiseksi biodieseliksi on todennäköisesti käytettävä happokatalysoitua tai mahdollisesti lipaasikatalysoitua valmistusmenetelmää. (7, s. 1376–1379.)

Lajien geneettisen muokkauksen odotetaan mullistavan levien käytön biopolttoaineiden valmistuksessa. Geneettisellä muokkauksella pyritään muokkaamaan lajien metaboliaa halutun laiseksi, jotta ne tuottavat vain tietynlaisia lipidejä. Pyrkimyksenä on saada aikaan sellaisia kantoja jotka tuottavat ja myös erittävät biopolttoaineita. Tällöin voitaisiin välttää kalliit biomassan keräys ja kuivaus menetelmät, ja biopolttoaineita tai haluttua öljyä voitaisiin kerätä helpommin suoraan vedestä. Toistaiseksi on saatu aikaan muun muassa etanolia ja butanolia tuottavia syanobakteereita. (7, s. 1377.)

4 Levien kasvatus

4.1 Kasvuolosuhteet

Tällä hetkellä levien kasvatus biodieselin tuotantoon on kalliimpaa kuin perinteisten öljykasvien kasvatus. Mikrolevien fotosynteettinen kasvatus vaatii valoa, vettä, hiilidioksidia ja epäorgaanisia suoloja. Lämpötilan on oltava noin 20–30 °C. Tärkeimmät tarvittavat epäorgaaniset aineet ovat typpi, fosfori, rauta ja joissain tapauksissa pii. Kasvatuksen kulujen minimoiseksi on käytettävä saatavilla olevaa auringon valoa. Kasvatusliuoksena voidaan yleensä käyttää merivettä, johon lisätään kaupallista typpi-fosfaatti lannoitetta. Hiilidioksidin lähteenä voidaan käyttää mm. voimalaitosten savukaasuja. Kasvatusliuos on yleensä suhteellisen halpaa, koska merivettä ja hiilidioksidia on yleensä saatavilla halpaan hintaan tai jopa ilman kustannuksia. (2, s. 297.)

Kasvatettaessa suuria määriä levämassaa käytetään yleensä jatkuvatoimista prosessia. Päiväsaikaan prosessiin syötetään uutta kasvatusliuosta samalla kun vastaava määrä leväsuspensoita poistetaan. Yöllä syöttö lopetetaan mutta suspension sekoitusta on jatkettava, jotta levä ei laskeutuisi kasvatusaltaan tai reaktorin pohjalle. Jopa 25 % biomassasta saatetaan menettää yöaikaan tapahtuvan soluhengityksen takia. Tähän vaikuttavat kasvatukseen käytettävissä ollut valon määrä ja lämpötila yön aikana. Suuren skaalan kasvatukseen mahdollisia kasvatusmenetelmiä ovat tällä hetkellä vain avoin rengasallas tai putkimainen fotobioreaktori. (2, s. 297.)

Autotrofisessa eli hiilidioksidia hiilen lähteenä käyttävässä kasvatuksessa hiilidioksidi tai valo muodostuvat usein kasvua rajoittaviksi tekijöiksi. Koska suuri osa biomassasta saatetaan menettää yön aikana, kun valoa ei ole saatavilla, voitaisiin kasvatukseen käyttää heterotrofisia ja miksotrofisia levälajeja. Miksotrofiset levät voivat käyttää erilaisia energian lähteitä ja käyttää sekä hiilidioksidia että orgaanista hiiltä. (9, s. 27–33.)

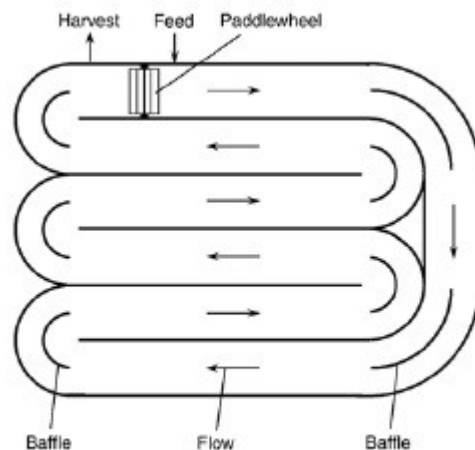
Miksotrofisessa kasvatuksessa levä voi päivällä käyttää energian lähteenä valoa ja hiilidioksidia ja pimeään aikaan käyttää kasvatusliuokseen syötettyä orgaanista hiiltä. Hetero- ja miksotrofisissa kasvatuksissa voidaan päästä huomattavasti korkeampiin konsentraatioihin kuin autotrofisessa kasvatuksessa, mikä helpottaisi levien keräystä kasvatusliuoksesta. Myös jatkuvatoimiset kasvatukset ovat mahdollisia miksotrofisissa kasvatuksissa. Suuren skaalan kaupallisissa kasvatuksissa orgaanisen hiilen saatavuus voi kuitenkin

olla ongelma, jos kasvatusliuoksena käytettävässä vedessä ei jo valmiiksi ole orgaanisia ravinteita. Kasvatuksen voisikin mahdollisesti yhdistää ravinteikkaan jäteveden puhdistukseen. (9, s. 27–33.)

4.2 Kasvatus menetelmät

4.2.1 Avoin allas

Avoimet allassysteemit voidaan jakaa luonnon vesiin, kuten järviin ja lammikoihin, ja rakennettuihin altaisiin ja säiliöihin (10). Yleisesti käytössä on yksinkertaisia rengasaltaita. Ne kaivetaan joko suoraan maahan tai valetaan betonista ja voidaan halutessa päällystää muovilla veden maahan vuotamisen estämiseksi. Altaat voivat olla yksinkertaisia renkaita tai sisältää useita mutkia. Niiden syvyys vaihtelee noin 15 cm:n ja 35 cm:n välillä riittävän auringonvalon saannin varmistamiseksi. Altaiden pinta-ala on yleensä 0,2–0,5 hehtaaria. (4, s. 83–87.)



Kuva 3. Havainne kuva rengasaltaasta, jossa on useita mutkia ja siipiras sekoitus. (2, s. 297.)

Avoimet altaat ovat yleensä jatkuvatoimisia ja sekoitus tapahtuu siipirattaan avulla. Kuvassa 3 näkyy kasvatusaltaan rakenne pääpiirteittäin. Ravinteet, hiilidioksidi ja tuore vesi tai kasvatusliuos syötetään altaaseen yleensä siipirattaan jälkeen ja valmista levämasaa kerätään kierroksen toisessa päässä. Altaiden päädyissä voi olla jakolevyt jotka oh-

jaavat virtausta mutkissa. Kasvatusaltaat sijaitsevat yleensä rannikolla jossa on runsaasti vettä käytössä. Avoimia allasysteemejä on käytössä levien kasvatukseen elintarvikkeiksi mm. Yhdysvalloissa, Japanissa, Australiassa, Kiinassa ja Israelissa. Kuvassa 4 on Cyanotech-yhtiön kasvatus- ja tuotantolaitos Havaijilla Yhdysvalloissa. (4, s. 83–87.)

Avoimien systeemien etuina ovat niiden halvat investointi- ja käyttökustannukset verrattuna fotobioreaktoreihin. Lisäksi niiden pinta-alaa on helpompi kasvattaa jopa hehtaareihin tuotantoa skaalattaessa ylöspäin. Haittoina taas ovat huono hygienia, lämpötilan ja olosuhteiden vaihtelevuus sekä hiilidioksidin heikompi sitoutuminen ja haihtuvuus. Lisäksi vain tietyt levälajit sopivat ulkoaltaissa kasvatukseen. Tällaisia ovat mm. nopeasti kasvavat *Chlorella*-lajit sekä spesifisissä oloissa kasvavat lajit kuten *Spirulina*, joka kasvaa emäksisissä ja suolaisissa oloissa. (4, s. 83–87.)

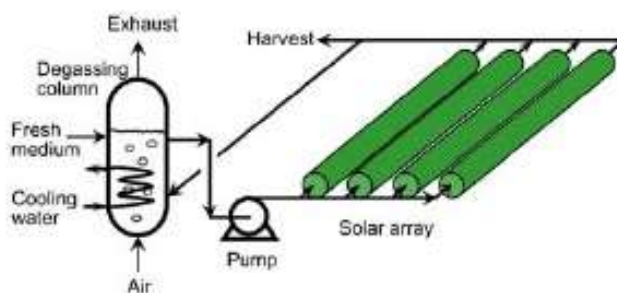


Kuva 4. Cyanotech-yhtiön Havaijilla sijaitseva tuotantolaitos ja kasvatusaltaita, joissa tuotetaan levää elintarvikkeeksi. (11)

4.2.2 Suljetut systeemit ja fotobioreaktorit

Avoimista altaista poiketen fotobioreaktorit ovat erilaisia tankkeja tai suljettuja systeemeitä. Niissä levämassa ei ole suorassa yhteydessä ulkoilmaan. Suljetun systeemin etuina avoimiin altaisiin verrattuna ovat parempi hygienia, kasvatusolojen hallittavuus, parempi hiilidioksidin sitoutuvuus sekä parempi tuottavuus ja levämassan suurempi konsentraatio. Ne mahdollistavat suuremman levälaji valikoiman ja yhden levälajin puhdas-kasvatuksen. Kasvatusolosuhteet kuten pH, lämpötila, liuenteen hapen ja hiilidioksidin määrä ovat helpommin hallittavissa suljetuissa systeemeissä. (4, s. 80.)

Ideaalinen fotobioreaktori kerää kaiken mahdollisen auringonvalon ja jakaa sen tasaisesti niin että kaikki kerätty valo käytetään biomassan kasvatukseen (12, s. 31). Fotobioreaktorit koostuvat yleensä tankista ja läpinäkyvistä paneeleista tai putkista. Fotobioreaktoreita on monenlaisia mutta putkimallinen fotobioreaktori vaikuttaa lupaavimmalta suuren skaalan leväkasvatukseen. Kuvassa 5 on havainnollistettu putkimallisen fotobioreaktorin rakennetta. Muita reaktorityyppejä ovat neliskantainen tai pyöreä pylväsreaktori, litteistä paneeleista koostuvat reaktorit ja sekoitetut tankki reaktorit. Joitakin kalliita esimerkiksi farmaseuttisia tuotteita valmistettaessa voidaan käyttää myös sisätiloissa olevia keinovalaistuja reaktoreita. (4, s. 80–83.)



Kuva 5. Fotobioreaktorin kaavakuva, jossa näkyvät reaktorin osat, tankki ja auringon valoa keräävä putkisto. (2, s. 298.)

Putkimallinen reaktori koostuu tankista ja läpinäkyvistä putkista, jotka on aseteltu vaakatasoon vierekkäin, päällekkäin tai esimerkiksi spiraaliksi. Kuvassa 6 on putkimallinen fotobioreaktori jossa putket ovat aitamaisesti päällekkäin. Putkistossa levä kerää yhteyttämiseen tarvittavaa auringonvaloa ja tankissa poistetaan syntynyt happi, lisätään uutta kasvatuliuosta ja hiilidioksidia sekä säädellään tarvittaessa kasvatuliuoksen lämpötilaa. Putkien läpimitta on yleensä noin 10 cm tai vähemmän ja pituus ei saisi ylittää 80

metriä, koska putkistossa ei voida poistaa syntynyttä happea ja liuosta on kierrätettävä tankin kautta (2, s. 298–299). Putkien läpimitalla voidaan vaikuttaa kasvatus tehokkuuteen. Halkaisijalta pienissä putkissa saattaa tapahtua fotoinhibitiota, jos solut saavat liikaa auringon säteilyä, etenkin kasvun alkuvaiheessa, kun biomassan tiheys on pieni. Putkien halkaisijaa ja sekoitusta kasvattamalla tuottavuus suhteessa tilavuuteen pieneni mutta suhteessa pinta-alaan kasvoi. (12, s. 34–35.)



Kuva 6. Putkimallinen fotobioreaktori, jossa putket ovat päällekkäin. (13)

Koska fotobioreaktorien investointi- ja käyttökustannukset ovat suuria teollisessa mittakaavassa, voitaisiin levien kasvatukseen öljyn tuottamiseen käyttää hybridisysteemiä. Esimerkiksi typen alhaisen pitoisuuden kasvatusliuoksessa on havaittu muuttavan solujen metaboliaa niin että ne tuottavat enemmän lipidejä kuin uutta biomassaa. Koska lipidejä runsaasti tuottavat solut kasvavat hitaasti voidaan kasvatus jakaa kahteen vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa kasvatus tapahtuu normaalissa kasvatusliuoksessa suljetussa fotobioreaktorissa, jossa saavutetaan suuri biomassan konsentraatio. Toisessa vaiheessa levämassa siirretään avoimeen altaaseen, jossa käytetään vähän typpeä sisältävää kasvatusliuosta lipidikonsentraation kasvattamiseksi. Muut levälajit ja kontaminantit eivät kasva altaassa niin hyvin alhaisen typpipitoisuuden takia ja koska kasvatetun levälajin konsentraatio on jo valmiiksi suuri. (12, s. 30.)

5 Levämassan keräys ja öljyn erotus

5.1 Keräysmenetelmät

Levämassan keräyksessä levät erotellaan kasvatusliuoksesta. Prosessissa levämassaa konsentroidaan ja kuivataan kunnes tuloksena on paksua levätahnaa tai haluttaessa kuivattua jauhetta. Keräysmenetelminä käytetään laskeutusta, kellutusta, sentrifugointia ja suodatusta. Kellutuksessa kasvatusliuokseen syötetään pohjalta ilmaa, joka nostaa levämassan pinnalle josta se voidaan kerätä. Flokkuloinnilla voidaan helpottaa levämassan keräystä. Flokkulointia voidaan tehdä kemikaalia lisäämällä, jotkut levälajit saattavat myös flokkuloitua itsestään. Kemiallisen flokkulantin käyttö on usein liian kallista kaupallisen mittakaavan tuotannossa. Suodatuksessa käytetään modifioituja selluloosamembraaneja ja imupumppua. Suodatuksen ongelmana on suodattimien tukkeutuminen. Sentrifugoinnissa levämassa erotetaan keskipakovoiman avulla. Sentrifugoinnissa herkimät solut saattavat kuitenkin vaurioitua. Keräys menetelmä valikoituu usein kasvatettavan levälajin ominaisuuksien mukaan. (14.)

Keräys on usein hankala prosessi koska mikrolevien koko on vain noin 3–30 µm ja konsentraatio kasvatusliuoksessa on usein vain noin 0,3–0,5 g/l ja parhaimmillaankin vain 5 g/l. Tästä johtuen joudutaan käsittelemään suuria tilavuuksia. Levämassan keräys saattaa olla 20–30 % koko biomassan kustannuksista. (4, s. 79.)

5.2 Öljyn erotus

5.2.1 Mekaaninen

Mekaanisia öljyn erotus keinoja ovat perinteinen puristus ja ultraääni avusteinen erotus. Mekaanisten puristimien teho riippuu solujen soluseinän rakenteesta ja niiden kyvystä kestää räsitusta. Ultraäänierotuksessa liuottimeen aiheutetaan ultraäänen avulla kuplia jotka rikkoutuessaan samalla rikkovat leväsolujen soluseinän vapauttaen lipidit liuottimeen. Mekaanisten erotusmenetelmien haittana on, että ne vaativat paljon energiaa ja levä on kuivattava ennen erotusta ja kuivausprosessi aiheuttaa lisäkustannuksia. Mekaanisten menetelmien ohella käytetään yleensä myös kemiallista erotusta. (15.)

5.2.2 Kemiallinen

Kemialliset menetelmät perustuvat yleensä johonkin kemialliseen liuottimeen. Käytetyin kemiallinen erotusmenetelmä on heksaaniuutto, heksaanin suhteellisen halvan hinnan ansiosta (15). Ylikriittinen uutto eli supercritical fluid extraction SFE on menetelmä, jossa yleensä hiilidioksidi muutetaan nestemäiseen muotoon korkeassa paineessa ja lämmitetään pisteeseen, jossa sillä on sekä kaasun että nesteen ominaisuudet. Ylikriittisessä tilassa hiilidioksidi toimii liuottimena ja erottaa tehokkaasti öljyn leväsoluista. Lisäksi se on selektiivisempi kuin perinteinen heksaaniuutto. (4, s. 143.)

Kemiallisten menetelmien haittana ovat usein kemikaalien myrkyllisyys ja haitallisuus ympäristölle. Esimerkiksi heksaani aiheuttaa räjähdysvaaran. Ylikriittinen uutto taas vaatii kalliimmat laitteistot korkean paineen ja lämpötilan vuoksi. (15.)

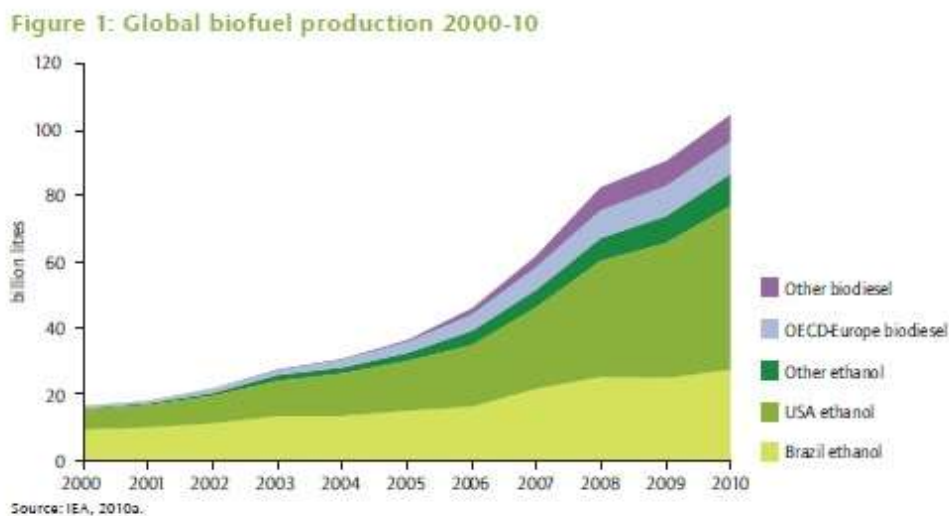
5.2.3 Muita menetelmiä

Edellä mainittujen menetelmien lisäksi on muutamia muita menetelmiä, joita on pyritty kehittämään öljyn erotukseen biomassasta. Esimerkiksi soluseiniä hajottavien entsyymien käyttöä on harkittu öljyn erotukseen. Entsyymimenetelmä tulisi kuitenkin todennäköisesti liian kalliiksi suuren mittakaavan tuotannossa. Osmoottinen shokki on jo käytössä oleva menetelmä solujen särkemiseen. Sen käytöstä levä öljyn erotukseen ei kuitenkaan ole tietoa. (15.)

Alikriittinen vesi uutto on yksi uusi menetelmä, jolla solut voidaan särkeä vedessä eikä biomassaa tarvitse kuivata. Siinä käytetään ylikriittisen uuton tapaan korkeaa painetta ja yli 200 celsius asteen lämpötilaa, jolloin vesi saa orgaanisen liuottimen ominaisuudet. Tällä menetelmällä saatiin erotettua jopa 70 % lipideistä ja energiaa kului kaksi kertaa vähemmän kuin perinteisessä heksaaniuutossa. Menetelmää voidaan tehostaa käyttämällä lämmitykseen mikroaaltoja, mutta mikroaaltoteknologiaa ei ole saatavilla suuren skaalan tuotantoon tai se olisi liian kallista. (16, s. 74–80.)

6 Biopolttoaineiden ominaisuudet ja valmistus

Biopolttoaineiden kehitys alkoi jo 1800-luvun lopulla mutta fossiilisten polttoaineiden halpa hinta ja saatavuus pysäyttivät niiden kehityksen. Kiinnostus biopolttoaineisiin heräsi jälleen 70-luvulla, kun Brasiliassa aloitettiin bioetanolin valmistus sokeriruo'osta. Viime vuosina biopolttoaineiden kehitystä ovat vauhdittaneet monien maiden halu energiaomavaraisuuteen ja erityisesti liikenteen hiilidioksidipäästöjen vähentäminen. Monet maat ovat ottaneet käyttöön mandaatteja joissa määritellään liikennepolttoaineiden biopolttoaineen vähimmäisosuuksia ja tulevaisuuden tavoitteita. Esimerkiksi EU:n tavoitteena on että 10 % liikenteen energian kulutuksesta olisi uusiutuvaa. Kuvassa 7 näkyy biopolttoaineiden valmistuksen kasvu 2000-luvulta 2010 luvulle asti. Vuonna 2011 maailmanlaajuisesti noin 3 % liikenteen käyttämästä energiasta oli uusiutuvaa, mutta esimerkiksi Brasiliassa 21 % liikenteen käyttämistä polttoaineista oli biopolttoaineita jo vuonna 2008. (17, s. 10–11.)



Kuva 7. Biopolttoaineiden globaali tuotanto 2000–2010. (17)

Biopolttoaineilla tarkoitetaan yleensä neste- tai kaasumaisia, biomassasta tuotettuja polttoaineita. Ne voidaan luokitella, raaka-aineiden ja valmistusmenetelmien perusteella, ensimmäisen, toisen tai kolmannen sukupolven biopolttoaineisiin. Usein käytetään myös jakoa perinteisiin ja kehittyneisiin biopolttoaineisiin. Perinteiset biopolttoaineet sisältävät laajasti kaupallisessa käytössä olevat yleensä ensimmäisen sukupolven biopolttoaineet,

kuten perinteisen bioetanolin ja -dieselin. Kehittyneisiin biopolttoaineisiin luetaan yleensä vielä kehitysvaiheessa olevat biopolttoaineiden valmistusmenetelmät. Niitä ovat mm. vetykäsittelyllä valmistetut biodieselit ja leväperäiset biopolttoaineet. (17, s. 8.)

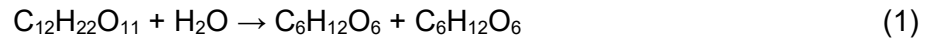
Tärkeimpiä liikennebiopolttoaineita, joita voidaan valmistaa biomassasta, ovat mm. etanoli, metanoli, biodiesel, ja synteetikaasu-nesteet. Jotta biopolttoaineet voisivat tulevaisuudessa korvata fossiiliset polttoaineet, täytyy biomassaa olla saatavilla niin paljon kuin mahdollista. Tällä hetkellä kehitystyötä tehdään mikrolevien kasvatuksessa biodieselin valmistukseen, sillä niiden öljypitoisuus ja saanto hehtaaria kohden on huomattavasti suurempi kuin esimerkiksi rypsiä viljeltäessä. (4, s. 49.)

6.1 Bioetanoli ja -metanoli

Bioetanolia käytetään bensa-lisäaineena tai korvikkeena eri sekoitussuhteissa. Euroopassa on yleisesti käytössä 5 % etanolia sisältävä sekoitus, jota voidaan käyttää ilman moottoriin tarvittavia muutoksia. Moottorien muutosten avulla voidaan käyttää jopa 85 % etanolia sisältävää sekoitusta. Suurimpia etanolin tuottajia ovat Yhdysvallat ja Brasilia. (18, s.43–44.)

Etanolin etuja polttoaineena ovat sen korkeampi oktaaniluku, nopeampi palamisnopeus ja korkeampi höyrystymislämpötila bensiiniin verrattuna. Haittoina taas ovat matalampi energiatiheys, sekoittuvuus veteen, myrkyllisyys ympäristölle sekä matalampi höyrinpaine joka johtaa huonompaan kylmäkäynnistyvyyteen. (4, s. 54.)

Bioetanolia valmistetaan fermentoimalla biomassan sokereita etanoliksi yleensä *Saccharomyces cerevisiae* -hiivan avulla. Yleisimpiä materiaaleja ovat sokeriruoko ja -juurikas, vehnä sekä maissi. Selluloosaa ja hemiselluloosaa sisältävät raaka-aineet on ennen fermentointia hydrolysoitava pienemmiksi sokereiksi pentooseiksi ja heksooseiksi, jotta mikrobit voivat käyttää niitä hyödyksi. Kaksi yleisintä hydrolysointi menetelmää ovat kemiallinen happohydrolysointi ja entsyymattinen hydrolysointi. Prosessissa hiivan invertaasi entsyymi hajottaa sakkaroosin ensin glukoosiksi ja fruktoosiksi (1). Tämän jälkeen pienemmät sokerit fermentoidaan etanoliksi (2). (18, s. 43–44)



Metanoli on nähty yhtenä korvaajana fossiilisille polttoaineille, ja sitä onkin käytetty bensiinin lisäaineena esim. 1970-luvulla öljykriisin aikaan. Sen ominaisuudet polttoaineena ovat etanolin kaltaiset. Metanoli on kuitenkin myrkyllistä eikä sen ympäristöystävällinen valmistus ole tällä hetkellä taloudellisesti kannattavaa. (18, s. 45.)

Metanolia voidaan valmistaa muun muassa synteetikaasusta ja maakaasusta. Metanolin valmistus uusiutuvasta biomassasta on myös mahdollista biomassaa kaasuttamalla, mutta maakaasun halvan hinnan vuoksi taloudellisesti kannattamatonta. Reaktioyhtälössä (3) on esitetty metanolin valmistusreaktio. Maakaasusta eli metaanista CH_4 metanolia valmistettaessa vetyä jää ylimäärin ja lisäämällä reaktoriin hiilidioksidia saadaan ylimääräinen vety reagoimaan metanoliksi (4). Katalyyttinä reaktiossa voidaan käyttää kupari- ja sinkkioksidien sekoitusta tai muutamia muita katalyyttejä. (18, s. 45-48.)



6.2 Biodiesel

Perinteisesti biodieseliksi kutsutaan mm. kasviöljyistä vaihtoesteröintiprosessilla valmistettua rasvahappo-metyyli-esteriä (fatty acid methyl ester, FAME). Raaka-aineena voidaan käyttää mm. rypsiöljyä, auringonkukkaöljyä tai eläinrasvoja tai käytettyä ruokaöljyä. Vaihtoesteröinnissä kasviöljyn triglyseridit pilkkoutuvat ja muodostavat metanolin kanssa metyyliestereitä ja sivutuotteena glyserolia. Esteröintiprosessilla valmistettu diesel vastaa ominaisuuksiltaan pääosin fossiilista dieseliä. Sen etuina ovat rikittömyys parempi setaaniluku ja biohajoavuus. Se ei kuitenkaan sovi sellaisenaan käytettäväksi nykyisiin

mootoreihin ja sitä käytetäänkin sekoitettuna fossiilisen dieselin joukkoon (5-20 % biodieseliä). EN 14214 ja ASTM D6751 -standardit määrittelevät FAME biodieseliltä vaadittavat ominaisuudet Euroopassa ja Yhdysvalloissa. (4, s. 56–58.)

Toisen sukupolven biodieseliksi voidaan lukea vetykäsittelyllä valmistetut biodieselit (hydrotreated vegetable oil HVO) ja BtL-dieselit (Biomass to Liquid). Vetykäsittelyllä kasvi- tai eläinrasvoista voidaan valmistaa erittäin korkealaatuista fossiilista dieseliä vastaavaa biodieseliä. BtL-menetelmässä biomassa muutetaan ensin kaasuksi ja sitten Fischer-Tropsch synteesillä erilaisiksi hiilivetyjä sisältäviksi nesteiksi, mm. biodieseliksi. Toisen sukupolven biodieselit ovat ympäristöystävällisiä, uusiutuvia ja ominaisuuksiltaan fossiilista dieseliä vastaavia tai parempia. Lisäksi ne soveltuvat käytettäväksi nykyisissä moottoreissa sekoitteina kaikissa suhteissa tai jopa sellaisinaan. (17, s. 13.)

Taulukossa 3 on biopolttoaineiden energiapitoisuuksia painon ja tilavuuden mukaan. Luvuista voi nähdä, että toisen sukupolven HVO- ja FTS -biopolttoaineet ovat energia sisällön suhteen vähintään fossiilisen dieselin kaltaisia tai jopa parempia, FAME-tyyppisen biodieselin ollessa hieman heikompaa. HVO ja FTS ovat ominaisuuksiltaan samanlaisia molempien ollessa parafiinisia hiilivetyjä, lähinnä vain valmistusmenetelmät ovat erilaisia. HVO-biodieseliä käytettäessä polttoaineen kulutus on noin 4 % suurempi verrattuna fossiiliseen dieseliin. Tämä johtuu HVO-dieselin pienemmästä tiheydestä. (19, s. 27–37.)

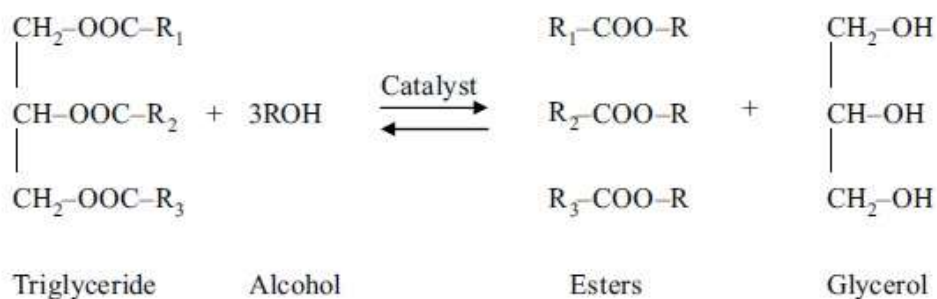
Taulukko 3. Eri polttoaineiden energiapitoisuuksia painon ja tilavuuden mukaan. (19)

Polttoaine	Painon mukaan (MJ/kg)	Tilavuuden mukaan (MJ/l)
Bioetanoli	27	21
Biometanoli	20	16
Diesel	43	36
FAME	37	34
HVO	44	34
FTS	44	34

6.2.1 Perinteinen vaihtoesteröinti

Perinteistä biodieseliä valmistetaan yleensä vaihtoesteröinti prosessilla. Biodieseliksi kutsutaan yleensä juuri tällä menetelmällä valmistettua rasvahappojen metyyliesteriä. Sen lyhenne on yleensä FAME, joka tulee sanoista fatty acid methyl ester. Euroopassa raaka-aineena käytetään usein rypsiä tai rapsia jolloin saatetaan käyttää lyhennettä RME eli rypsimetyyliesteri (20, s. 52). Esteröintiprosessin tarkoituksena on alentaa kasviöljyjen viskositeettia, jotta ne sopisivat käytettäväksi polttoaineena. (4, s. 56.)

Kuviossa 1 on biodieselin valmistusreaktio. Vaihtoesteröinti on tasapainoreaktio jossa triglyseridi reagoi alkoholin ja katalyytin kanssa muodostaen raaka-aineesta riippuen erimittaisia estereitä ja glyserolia. Tavallisesti alkoholina käytetään metanolia sen halvan hinnan vuoksi, tällöin tuotteena on metyyliesteri $\text{CH}_3\text{-COO-R}$. Katalyyttinä käytetään yleensä emästä kuten kaliumhydroksidia tai natriumhydroksidia. Koska vaihtoesteröinti on tasapainoreaktio, käytetään metanolia ylimäärin reaktion siirtämiseksi tuotteiden puolelle. Raaka-aineeksi sopivat melkein kaikki uusiutuvat öljyt kuten kasviöljyt, eläinrasvat, jäterasvat sekä leväöljy. (4, s. 140–141.)



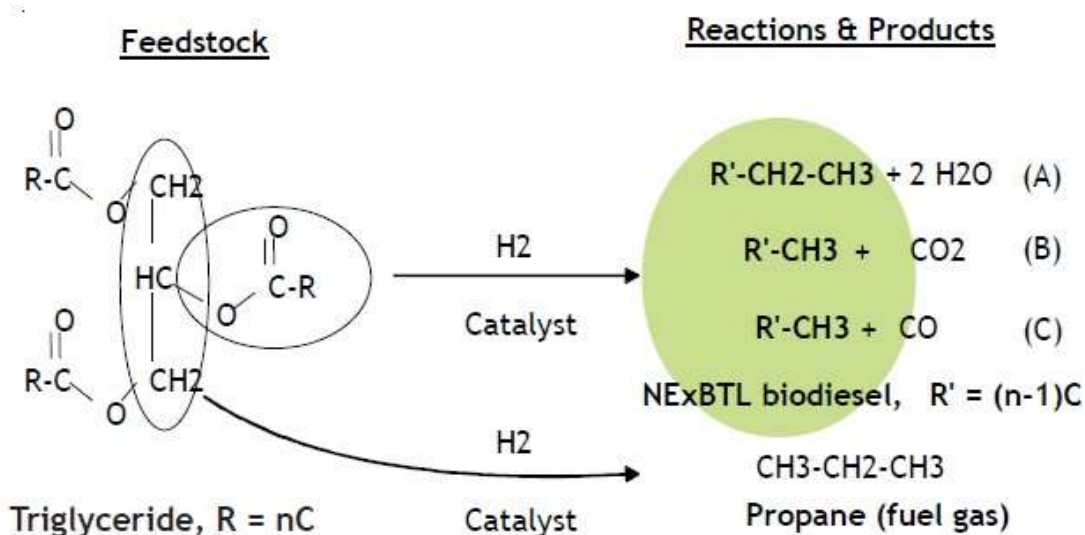
Kuva 8. Biodieselin emäskatalysoitu reaktioyhtälö, jossa triglyseridistä tehdään rasvahappojen estereitä ja sivutuotteena muodostuu glyserolia. (4)

Biodieselin valmistusprosessissa metanoli ja katalyytti sekoitetaan ja lisätään reaktoriin käytettävän öljyn tai rasvan kanssa. Syntyneet biodieseli ja glyseroli erotetaan toisistaan ja puhdistetaan. Metanoli erotetaan dieselistä haihuttamalla ja käytetään uudelleen. Lopuksi biodiesel pestään vedellä, neutraloidaan ja kuivataan. (4., s. 141.)

6.2.2 Vetykäsittely

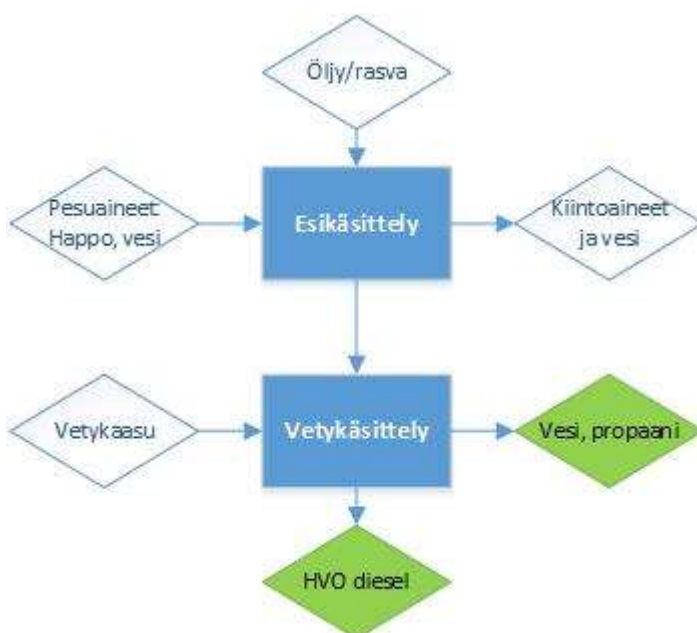
Vetykäsittelyllä voidaan valmistaa korkealaatuista biodieseliä. Vetykäsittelyllä valmistetuista polttoaineista käytetään yleensä lyhennettä HVO hydrotreated vegetable oil. Suomessa Neste valmistaa tällä menetelmällä NEXBTL-nimistä biodieseliä. Vetykäsittelyllä valmistettua dieseliä kutsutaan myös erityisesti Yhdysvalloissa nimellä Renewable diesel sekä Aasiassa nimellä HBD hydro-generated biodiesel. Vetykäsittelyn raaka-aineiksi sopivat lähes kaikki kasviöljyt sekä jäterasvat, kuten elintarviketeollisuuden eläin- ja kalantähderasvat. Neste käytti vuonna 2013 NEXBTL tuotannossaan 52 % jäterasvoja ja 48 % palmuöljyä (21, s. 2). (19, s.3-4.)

Vetykäsittelyssä triglyseridin rasvahapot pilkotaan hiilivetyketjuiksi eli toisin sanoen parafiineiksi. Kuviossa 2 näkyy vetykäsittelyn reaktioyhtälö ja eri tuotekomponenttien muodostuminen. Triglyseridi krakataan vetykaasulla katalyytin avustuksella rasvahapoiksi. Syntyneet rasvahapot tyydyttyvät eli niissä mahdollisesti olevat kaksoissidokset poistuvat ja karboksyyliyhdyt hajoavat. Kaksoissidosten poistaminen parantaa polttoaineen laatua ja vähentää sen alttiutta hapettumiselle. Sivutuotteina reaktioissa muodostuu muun muassa propaania, hiilidioksidia, hiilimonoksidia ja vettä, jotka erotetaan myöhemmin prosessissa. Kylmäominaisuuksien parantamiseksi syntyneet parafiinit isomeroidaan eli ketjuihin muodostetaan haaroja. Isomerointi tapahtuu yleensä erillisessä reaktorissa, koska se vaatii eri katalyytin. (22, s. 302–305.)



Kuva 9. Vetykäsittelyprosessin reaktiot. Triglyseridistä hydrataan eripituisia hiilivetyketjuja ja sivutuotteena muodostuu propaania. (23)

Kuviossa 3 on esitelty yksinkertaistettu virtauskaavio vetykäsittelyprosessista. Vetykäsittelyprosessi alkaa raaka-aineen esikäsitteilyllä jossa poistetaan epäpuhtaudet kuten kiintoaineet. Puhdistettu öljy johdetaan korkeapaineisen vetykaasun kanssa reaktoriin, jossa reaktiot tapahtuvat. Reaktoreita on yleensä kaksi, joista ensimmäisessä tapahtuu triglyseridin hajotusreaktiot ja toisessa isomerointireaktiot. Tämän jälkeen syntyneet kaasumaiset sivutuotteet erotetaan ja korkeapaineseparaattorissa ja syntyneestä nesteosasta erotetaan vielä loput kaasut matalapaineseparaattorissa. Lopuksi öljy vielä jaotellaan tislaukskolonnissa. (22, s. 301–302.)



Kuvio 1. Yksinkertaistettu vetykäsittelyprosessi. Muokattu lähteestä (23)

6.2.3 Fischer-Tropsch-synteesi

Fischer-Tropsch-synteesi (FTS) on menetelmä, jossa synteesikaasusta valmistetaan erilaisia nestemäisiä hiilivetyketjuja. Menetelmän ovat kehittäneet saksalaiset tiedemiehet Franz Fischer ja Hans Tropsch vuonna 1923. Biomassa voidaan kaasuttaa yleensä ilman tai hapen kanssa kaasuseokseksi joka sisältää muun muassa hiilimonoksidia ja hiilidioksidia, vetykaasua, vesihöyryä metaania sekä muita kaasumaisia hiilivetyjä. Biopolttoaineiden tuotannon kannalta biosynteesikaasun tulisi sisältää mahdollisimman paljon hiilimonoksidia ja vetykaasua ja mahdollisimman vähän metaania. (4, s. 64.)

FTS-prosessin tavoitteena on muodostaa pitkiä hiilivetyketjuja synteetisikaasusta joka sisältää paljon hiilimonoksidia ja vetykaasua. Prosessin periaate on kuvattuna reaktioyhtälössä (5). Reaktiossa hiilimonoksidi reagoi vetykaasun kanssa muodostaen hiilivedyn ja vettä. Prosessissa käytetään noin 200–350 asteen lämpötilaa ja erittäin korkeaa painetta. Pääasiassa tuotteet ovat parafiinejä, eli suoria eripituisia hiilivetyketjuja ja saatavien tuotteiden suhteet riippuvat käytetystä katalyytistä ja prosessin olosuhteista. (4, s. 64–65.)



6.3 Biokaasu

Biokaasua voidaan valmistaa muutamalla eri menetelmällä. Anaerobisella mädättämällä voidaan valmistaa biokaasua biojätteestä. Anaerobinen mädätys (Anaerobic digestion AD) on fermentointi menetelmä, jossa biomassaa hajotetaan mikrobien toimesta hapettomissa olosuhteissa. Prosessissa syntyy kaasua joka sisältää suurimmaksi osaksi metaania CH_4 ja hiilidioksidia, sekä pienempiä määriä muita kaasuja kuten rikkivetyä H_2S . Raaka-aineiksi sopii mm. biojäte, lanta tai jätevedenpuhdistuksessa syntyvä liete. Toinen vaihtoehto on käyttää geneettisesti muokattujen bakteereita ja leviä jotka muuntavat biomassasta suoraan vetykaasua. Kolmas menetelmä on biomassan kaasutus korkeassa lämpötilassa ja näin syntyneen raakakaasun jalostus vetykaasuksi. Anaerobinen mädätys on jo laajasti kaupallisessa käytössä oleva prosessi. Biokaasusta jalostettua metaania voidaan käyttää kaasumoottoreissa tai sähkön ja lämmön tuottamiseen. (4, s. 61–63.)

7 Ympäristövaikutuksia

7.1 Leväkasvatus

Suuren skaalan leväviljelyllä voi olla paljon erilaisia vaikutuksia ympäristöön. Tärkein yksittäinen tekijä leväkasvatuksessa on veden lähde. Leväkasvatukseen käytetään pääasiassa meri- tai murtovettä. Jotta kasvatus olisi taloudellisesti kannattavaa, vettä tulisi olla saatavilla lähellä kasvatus paikkaa. Jos vettä joudutaan pumppaamaan pitkiä matkoja nousevat kustannukset nopeasti liian korkeiksi. Veden kierrätys prosessissa vähentää tarvetta mutta lisää samalla kontaminaatioiden todennäköisyyttä. (24, s. 33.)

Levien etuna on, että niitä voidaan kasvattaa alueilla jotka eivät sovellu viljelymaaksi. Toisaalta sijainnin on oltava lähellä vettä, sopivan tasainen kasvatusalaita varten ja auringon valoa on oltava saatavilla tarpeeksi. Tällä hetkellä kaupalliset levän kasvattajat sijaitsevat suhteellisen lähellä päiväntasaajaa mm. Havaijilla ja Israelissa. Kasvatuksessa tarvittavan hiilidioksidin tulisi myös olla saatavilla lähettyvillä. Kasvatuksen voisi yhdistää esimerkiksi voimalaitoksen yhteyteen jonka savukaasuista saataisiin hiilidioksidia ja mahdollisesti myös hukkalämpöä. Teoriassa 1 kg leväbiomassaa voi sitoa 1,83 kg hiilidioksidia. Käytännössä hiilidioksidia kuitenkin tarvitaan moninkertainen määrä, sillä hiilidioksidin todellinen sitoutuminen saattaa kasvatusolosuhteista riippuen vaihdella 20–90 % välillä. Avoimissa altaissa sitoutumattoman hiilidioksidin haihtuminen ilmaan voi olla ongelma. (24, s. 33–34.)

Kasvatuksessa käytettävien ravinteiden, lähinnä typpi ja fosfori, pääsy ympäristöön on myös yksi huolenaiheista. Käytettävistä vesivaroista riippuen voidaan kasvatuksessa tarvita lisäravinteita. Erityisesti avoimista kasvatusalaita ravinteet voivat helposti päätyä ympäristöön ja aiheuttaa rehevöitymistä. Toisaalta jo rehevöityneistä järvistä ja lammista saatettaisiin paikallisesti saada biomassaa energian tuotantoon. Levien kasvatusta on usein ajateltu yhdistettäväksi jätevesien ravinteiden ja raskasmetallien puhdistukseen (25, s. 1239). Jos fossiiliset polttoaineet korvattaisiin kokonaan leväperäisillä polttoaineilla EU:n alueella, olisi typen nykyinen tuotanto kaksinkertaistettava. Levien kasvatus ravinnerikkaassa jätevedessä vähentäisi lisäravinteiden tarvetta. (24, s. 34.)

Monet levät saattavat jossain elinkaarensa vaiheessa tuottaa myrkkijä. Kustannustehokkuuden lisäämiseksi biomassaa tai osaa siitä käytetään usein eläinten tai ihmisten ravintona. Levää ravinnoksi tai rehuksi käytettäessä on varmistuttava siitä, että mahdolliset myrkyt eivät aiheuta vaaraa. Tuotannon tehokkuuden lisäämiseksi saatetaan mikroleviä myös muokata geneettisesti. Geneettisesti biopolttoaineiden tuotantoon sopivammaksi muokattujen kantojen pääsyä ympäristöön on vaikea tai jopa mahdoton estää. Toistaiseksi ei ole tietoa miten geneettisesti muokatut kannat voisivat vaikuttaa ympäristön ekosysteemiin. Paikalliset lait voivat asettaa rajoituksia geneettisesti muokattujen leväkantojen käytölle. (24, s. 34–35.)

7.2 Biopolttoaineiden käyttö

Biopolttoaineiden käytöllä pyritään vähentämään ilmaan päätyvien kasvihuonekaasujen ja pienhiukkasten määrää. Biopolttoaineiden käyttö ei siis varsinaisesti vähennä esimerkiksi hiilidioksidin määrää ilmassa vaan alentaa fossiilisten polttoaineiden käytöstä johtuvia päästöjä. Elinkaarianalyysien avulla pyritään määrittämään polttoaineiden valmistuksesta, kuljetuksesta, jakelusta ja käytöstä aiheutuvia kasvihuonekaasu päästöjä. Saatuja tuloksia verrataan sitten tuotteisiin joita biopolttoaineilla on tarkoitus korvata. (17, s. 16.)

EU:n direktiivissä 2009/28/EC on määritetty Euroopan tavoitteeksi 10 % uusiutuvien polttoaineiden osuudeksi liikennepolttoaineista. Direktiivin liitteessä V on myös määritelty eri biopolttoaineiden kasvihuonekaasu päästö vähennyksiä. Taulukossa 4 on esitetty eri biopolttoaineiden tyypillisiä ja oletus kasvihuonekaasu päästö vähennyksiä. Erityisesti jätteiden hyötykäytöllä voidaan päästä korkeisiin säästöprosentteihin. Näissä luvuissa ei kuitenkaan ole otettu huomioon mahdollisen maan käytön muuttumisen aiheuttamaa muutosta kasvihuonekaasupäästöihin. (26.)

Taulukko 4. Biopolttoaineiden kasvihuonekaasu säästöprosentteja. (26)

Biopolttoaine	Tyypillinen kasvi- huonekaasu säästö %	Oletus kasvihuone- kaasu säästö %
Etanoli Sokerijuurikas	61	52
Etanoli Sokeriruoko	71	71
FAME Rypsiöljy	45	38
FAME Palmuöljy (prosessia ei määritetty)	36	19
FAME Palmuöljy (metaanin talteenotto)	62	56
HVO Rypsiöljy	51	47
HVO Palmuöljy (prosessia ei määritetty)	40	26
HVO Palmuöljy (metaanin talteenotto)	68	65
FTS Puujäte	95	95
FTS Viljelty puu	93	93
Biokaasu Orgaaninen yhdyskuntajäte	80	73

Maan käytön muuttumisesta aiheutuvat kasvihuonekaasupäästöt on otettava huomioon biopolttoaineiden valmistuksen ja käytön todellisia vaikutuksia arvioitaessa. Euroopan unionin pyrkiessä uusiutuvien polttoaineiden käytön tavoitteisiinsa, kasvaa biopolttoaineiden ja samalla niiden raaka-aineiden tarve. Tämä saattaa aiheuttaa tilanteita joissa olisi taloudellisesti kannattavampaa siirtyä esimerkiksi elintarvikkeiden kasvatuksesta biopolttoaineiden raaka-aineiden kasvatukseen ja ruuantuotantoon soveltuvaa maata muutetaan biomassan viljelyyn polttoaineiden raaka-aineiksi. (17, s.17.)

Biopolttoaineiden valmistuksen vaikutuksia maan käyttöön tarkkaillaan EU:ssa ja biopolttoaineiden on täytettävä tiukentuvat kasvihuonekaasu säästörajat, jotta ne huomioitaisiin vaaditun uusiutuvan energian käyttötavoitteen saavuttamiseksi. Esimerkiksi Sveitsissä biopolttoaineilta vaaditaan vähintään 40 %:n kasvihuonekaasusäästöt eikä polttoaineen raaka-aineita saa kasvattaa alueilla josta on äskettäin kaadettu metsää tai jotka ovat tärkeitä biodiversiteetin kannalta. Levien etuna onkin, että niitä voitaisiin viljellä alueilla jotka eivät sovi muuhun viljelyyn. ISO 13065:2015 -standardissa on pyritty luomaan puitteet bioenergian kestäväälle tuotannolle ja tekemään siitä kilpailukykyisemmän markkinan. (17, s. 17–20.)

Biopolttoaineiden käyttö voi paikallisesti parantaa ilmanlaatua. Biopolttoaineet ovat usein huomattavasti puhtaampia fossiilisiin polttoaineisiin verrattuna. Esimerkiksi HVO-dieseliin pakokaasupäästöissä on huomattavasti vähemmän hiilimonoksidia, hiilivetyjä ja pienthiukkasia verrattuna fossiiliseen dieseliin. (19, s. 29.)

8 Yhteenveto

Biopolttoaineiden kehitys ja tuotanto on kasvanut huomattavasti viime vuosina. Ilmastolämpeneminen, fossiilisten polttoaineiden hupeneminen ja halu energiaomavaisuuteen on saanut useat maat asettamaan tavoitteita uusiutuvien energiamuotojen käytölle. Biopolttoaineiden kysynnän kasvaessa tarvitaan tuotantoon yhä enemmän raaka-aineita ja biomassaa. Perinteisten raaka-aineiden ongelmana on ollut, että ne ovat usein elintarvikkeiksi soveltuvia tai niitä on viljeltävä ruuantuotantoon sopivilla alueilla. Levää onkin ajateltu biopolttoaineiden raaka-aineeksi koska sitä voitaisiin kasvattaa viljelyskelvottomilla alueilla.

Levällä on monia ominaisuuksia, joiden ansiosta se sopii raaka-aineeksi biopolttoaineiden tuotantoon. Se tuottaa nopeasti suuria määriä biomassaa, sisältää runsaasti öljyä biodieselin tuotantoon ja sitä voidaan kasvattaa alueilla jotka eivät sovellu elintarvikkeiden viljelyyn. Lisäksi sen kasvatuksessa voidaan sitouttaa hiilidioksidia ja se voidaan yhdistää jäteveden käsittelyyn puhdistamaan ravinteikasta vettä. Jos fossiiliset polttoaineet halutaan korvata kokonaan biopolttoaineilla, on levä todennäköisesti ainoa vartenotettava vaihtoehto raaka-aineeksi.

Leväöljy sopii pääosin biodieselin valmistukseen. FAME biodieseliä valmistettaessa yleisesti käytössä olevan emäskatalysoidun valmistusmenetelmän sijaan joudutaan käyttämään happokatalysoitua menetelmää. Tulevaisuudessa biopolttoaineiden käytön lisääntyessä tullaan todennäköisesti käyttämään enemmän kolmannen sukupolven biopolttoaineita kuten HVO- ja FTS-menetelmillä valmistettuja biodieseleitä. Nämä uudemmat biopolttoaineet ovat laadultaan samanlaisia tai jopa parempia kuin fossiilinen diesel ja sopivat käytettäväksi nykyisiin moottoreihin ilman muutoksia.

Toisaalta levän kasvatus biopolttoaineiden tuotantoon ei vielä ole energiatehokasta ja vaatii suuria investointeja. Etenkin levämassa keräys ja öljyn erotus soluista ovat prosessin kalleimpia vaiheita ja vaatii uusia innovaatioita, jotta prosessista saadaan kannattavaa. Useissa tutkimuksissa on todettu, että taloudellisesti kannattava levän kasvatus vaatii koko leväbiomassan hyödyntämistä. Levän sisältämät arvokkaat öljyt ja proteiinit on erotettava soluista tehokkaasti ja jäljelle jäävä biomassa mahdollisesti mädätettävä biokaasuksi. Biopolttoaineiden tuotannon kannattavuus voi todennäköisesti osittain riippua fossiilisen öljyn hinnasta ja mahdollisista biopolttoaineille annettavista verohelpotuksista.

Lähteet

- 1 Rikkinen, Jouko. 1999. Leviä, sieniä ja leväsieniä. Johdatus levien ja sienten monimuotoisuuteen. Helsinki: Yliopistopaino.
- 2 Chisti, Yusuf. 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*. Vol. 25, s. 294-306.
- 3 Zhang, Xin, Rong, Junfeng, Chen, Hui, He, Chenliu & Wang, Qiang. 2014. Current status and outlook in the application of microalgae in biodiesel production and environmental protection. *Front. Energy Res.* 2:32.
- 4 Demirbas, Ayhan & Demirbas, M. F. 2010. *Algae Energy. Algae as a new source of biodiesel*. New York: Springer.
- 5 Grönroos, Maija. 2012. Biodieseliä mikrolevästä. Insinööriyö. Kymenlaakson Ammattikorkeakoulu.
- 6 Sahalaitalevä. <https://fi.wikipedia.org/wiki/Sahalaitalev%C3%A4#/media/File:Fucus_serratus2.jpg> Luettu 17.12.2015.
- 7 Daroch, Maurucy, Geng, Shu & Wang, Guangyi. 2013. Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks. *Applied Energy*.
- 8 Mikrolevä <https://fi.wikipedia.org/wiki/Mikrolev%C3%A4t#/media/File:15_3klein2.jpg> Luettu 17.12.2015.
- 9 Wiebe, Marilyn & Wang, Yanning. 2013. Productivity of algae in mixotrophic conditions. Teoksessa Mona, Arnold (ed.). *Sustainable algal biomass products by cultivation in waste water flows*. Espoo. VTT.
- 10 Cultivation of algae in open ponds Verkkodokumentti. Oilgae.com. <<http://www.oilgae.com/algae/cult/op/op.html>> Luettu 11.11.2015
- 11 Cyanotech kasvatusaltaat. <<http://www.cyanotech.com/company/facility.html>> Luettu 17.12.2015.
- 12 Wang, B. & Lan, C. 2010. *Microalgae for biofuel production and CO₂ sequestration*. New York: Nova Science Publishers, Inc.
- 13 Putkimallinen fotobioreaktori. <https://en.wikipedia.org/wiki/Photobioreactor#/media/File:Photobioreactor_PBR_4000_G_IGV_Biotech.jpg> Luettu 17.12.2015.
- 14 Harvesting of micro algae. Verkkodokumentti. Oilgae.com. <<http://www.oilgae.com/algae/har/mia/mia.html>> Luettu 20.11.2015.

- 15 Algae oil extraction. Verkkodokumentti. Oilgae.com. <<http://www.oilgae.com/algae/oil/extract/extract.html>> Luettu 23.11.2015.
- 16 Reddy, Harvind, K. Muppaneni, Tapaswy, Sun, Yingqiang, Li, Yin, Ponnusamy, Sundaravadielnathan, Patil, Prafulla, D. Dailey, Peter, Schaub, Tanner, Holguin, Omar, F. Dungan, Barry, Cooke, Peter, Lammers, Peter, Voorhies, Wayne, Lu, Xiuyang, & Shuguang, Deng. 2014. Subcritical water extraction of lipids from wet algae for biodiesel production. Fuel. Vol. 133 s. 73-81.
- 17 Eisentraut, Anselm. (ed.) 2011. Technology roadmaps. Biofuels for transport. Paris: International Energy Agency.
- 18 Demirbas, Ayhan. 2008. Biodiesel. A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. London: Springer.
- 19 Hydrotreated vegetable oil (HVO). 2014. Verkkodokumentti. Neste. <https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/hvo_handbook_original_2014.pdf> Luettu 2.12.2015.
- 20 Mäkinen, Tuula, Sipilä, Kai & Nylund, Nils-Olof. 2005. Liikenteen biopolttoaineiden tuotanto- ja käyttömahdollisuudet Suomessa. Taustaselvitys. Espoo: VTT.
- 21 Biopolttoaineteollisuuden laajin raaka-ainevalikoima. 2015. Verkkodokumentti Neste <<https://ir-service.appspot.com/view/ahBzfmlyLXNlcnZpY2UtaHJkchs-LEg5GaWxlQXR0YWNobWVudBiAgIDRvPXbCww>> Luettu 2.12.2015.
- 22 Bezergianni, Stella. 2013. Catalytic hydroprocessing of liquid biomass for biofuels production. Teoksessa Fang, Zhen. (ed.). Liquid, gaseous and solid biofuels - Conversion techniques. InTech.
- 23 Nexbtl Reneable Synthetic Diesel. Verkkodokumentti. Neste. <http://www.climatechange.ca.gov/events/2006-06-27+28_symposium/presentations/Cal-Hodge_handout_NESTE_OIL.PDF> Luettu 5.1.2016.
- 24 Slade, Raphael & Bauen, Ausilio. 2013. Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. Biomass and bio-energy. Vol 53 s. 29-38.
- 25 Fernandes, Bruno, D. Mota, Andre, Teixeira, Jose, A. & Vicente, Antonio, A. 2015. Continuous cultivation of photosynthetic microorganisms: Approaches, applications and future trends. Biotechnology Advances. Vol. 33 s. 1228-1245.
- 26 2009/28/EC 2009. Direktiivi. Euroopan parlamentti ja Eurooppa-neuvosto.