

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 801367 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 801367

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 28.04.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.04.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 31.10.1980

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.04.1979 US 034784

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Forster, Allen Vran, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Martz, Lyle Erwin, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Leng, Douglas E., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä väkevän kloorivetyhapon talteenottamiseksi selluloosan happohydrolyysistä saadusta raakatuotteesta.

Förfarande för utvinning av koncentrerad klorvätesyra ur en vid sur hydrolys av cellulosa erhållenråprodukt.

The Dow Chemical Company; 2030 Abbott Road, Midland, Michigan,
Yhdysvallat

Menetelmä väkevän kloorivetyhapon talteenottamiseksi selluloosan happohydrolyysistä saadusta raakatuotteesta - Förfarande för utvinning av koncentrerad klorvätesyra ur en vid sur hydrolys av cellulosa erhållen råprodukt

Keksintö kohdistuu väkevän kloorivetyhapon erottamiseen ja talteenottoon selluloosan happohydrolyysissä saadusta raakatuotteesta.

Puu ja muut lignoselluloosapitoiset aineet on kauan tunnettu erilaisten ravinnoksi ja kemiallisen teollisuuden raaka-aineiksi kelpaavien sokerien, kuten glukoosin lähtöaineeksi. Näitä sokereita voidaan tuottaa paloittelussa muodossa olevasta, selluloosaa sisältävästä puu- tai muusta kasvimateriaalista happohydrolyysin ja sokeroinnin kautta. Vahvoja mineraalihappoja, kuten väkevää (yli 20 painoprosenttista) kloorivetyhappoa, on pidetty parhaina happoina selluloosan hydrolyysiä ajatellen.

Hydrolysoimalla lignoselluloosaa väkevällä hapolla, saadaan raakatuote, jonka muodostavat väkevä happo ja erilaiset selluloosan hydrolysoituessa muodostuvat sokerit.

Jotta sellaiset prosessit olisivat taloudellisesti mahdollisia, on väkevä happo voitava taloudellisesti erottaa ja ottaa talteen tullakseen edullisesti uudelleen käytetyksi hydrolysoitumisreaktiossa. Nykyinen eristämisen- ja talteenottoteknologia on olennaisesti haihduttamista sellaisena kuin sitä kuvataan sveitsiläisessä patentissa nro 609 092. Siinä raakatuote kuivataan saattamalla se suoraan kosketukseen kuumen kaasuvirran, kuten ilman kanssa, jolloin saadaan pulverimainen tuote, joka sisältää hydrolyysissä muodostuneet sokerit. Sokerit otetaan pulverimaisesta seoksesta sitten talteen saattamalla seos yhteyteen veden kanssa. Vaikkakin tämä menetelmä on käyttökelpoinen, liittyy siihen haittana suuri energian ja pääoman tarve. Talteenottomenetelmään liittyvät korkeat lämpötilat edistävät myöskin hydrolysoimalla saatujen sokerien termistä huonontumista, jolloin talteenotetut sokerit saattavat sisältää merkitseviä määriä hydrolysoitumisreaktiolle käänteisiä reaktiotuotteita, kuten glukoosin, ksyloosin ym. monikertoja.

Nesteuuton käyttö väkevän hapon eristämiseen ja talteenottoon sekä samanaikaiseen sokerien eristämiseen raakatuotteesta olisi edullisempaa, koska se on vähemmän energiaa ja pääomaa vaativa kuin haihdutusteknologia. Jos sellainen talteenottomenetelmä voisi toimia suhteellisen lievässä lämpötiloissa, ei myöskään tapahtuisi sokerimolekyylien uudelleenytymistä (ainakaan haihdutusmenetelmän laajuudessa). Kuitenkaan nykyinen tekniikan taso ei tarjoa nesteuuttoteknologiaa käytettäväksi tähän erottamisen ja talteenoton erikoistapaukseen. Esimerkiksi Crittenden et al. kirjoituksessaan "Extraction of Hydrogen Chloride from Aqueous Solutions", Ind. and Eng. Chem., 265 (helmik. 1954) opettaa erilaisten alifaattisten alkoholien käyttöä laimean kloorivetyhapon talteenottoon vesipitoisesta virtauksesta, mutta ei sisällä tietoja, jotka koskisivat väkevän kloorivetyhapon erottamista ja talteenottoa seoksista, jotka sisältävät happoa yhdessä hydrolysoitujen sokerien kanssa.

Käsillä oleva keksintö on menetelmä väkevän kloorivetyhapon erottamiseksi ja talteenottamiseksi selluloosaa sisältävän aineen happohydrolyysin kautta saadusta raakatuotteesta, joka sisältää

väkevää kloorivetyhappoa ja selluloosaa sisältävän aineen happo-hydrolyysissä muodostuneet sokerit. Menetelmälle on tunnusmerkillistä se,

(1) että raakatuote saatetaan yhteyteen orgaanisen liuottimen kanssa, joka sisältää ainakin yhtä C_5-C_9 -alkoholia siten, että väkevä kloorivetyhappo rikastuu orgaaniseen liuottimeen,

(2) että rikastunut orgaaninen liuotin erotetaan väkevän kloorivetyhapon suhteen köyhtyneestä raakatuotteesta, ja

(3) että väkevä kloorivetyhappo otetaan talteen rikastuneesta orgaanisesta liuottimesta.

Tämä keksintö toimii lievissä olosuhteissa ja vaatii suhteellisen vähän energiaa, tuottaa hyvän saaliin sekä hydrolysoiduista sokereista että väkevästä kloorivetyhaposta ja käyttää tunnettuja, suhteellisen halpoja uuttamisaineita.

Lyhyt selitys piirustuksista:

Kuvio 1 on yksivaiheisen selluloosan hydrolyysiprosessin kaavio.

Kuvio 2 on kaksivaiheisen selluloosan hydrolyysiprosessin kaavio.

Kuvio 3 on pseudoternäärinen diagrammi väkevän (34-38 paino-%) kloorivetyhapon uuttamista varten alkuperäisestä hydrolysaattiseoksesta käyttäen esimerkeissä 1 ja 2 mainittuja liuottimia.

Kuvio 4 on pseudoternäärinen diagrammi väkevän (n. 36 paino-%) kloorivetyhapon uuttamista varten alkuperäisestä hydrolysaattiseoksesta käyttäen esimerkissä 3 mainittua liuotinta.

Mikä tahansa selluloosapitoinen aine voi olla keksinnön tarkoittamana selluloosalähteenä. Tyypillisiin lähteisiin kuuluvat: metsätaloustuotteet, kuten puu ja puunkuori, maataloustuotteet, kuten jyvät ja akanat, kasvien varret, kuoret, lehdet, kasvien hedelmät ja kasvaimet, valmistusjätteet, kuten puuvillakuitu- ja metsäteollisuusjätteet, asutusjätteet, kuten paperi- ja paperituotteet. Muitten luontoperäisten yhdisteitten, kuten tärkkelyksen tai ligniinin, läsnäolo hydrolyysi- ja talteenottovaiheitten aikana ei yleensä estä keksinnön mukaista prosessia.

Käytettävän kloorivetyhapon väkevyys vaihtelee hydrolyysivaiheessa käytetyn lämpötilan ja paineen mukaan. Mitä alempaa lämpötilaa ja painetta tässä vaiheessa käytetään, sitä väkevämpää happoa

yleensä tarvitaan. Milloin selluloosan hydrolyysi suoritetaan suhteellisen lievässä lämpötilassa ja paineessa (noin 15-30°C ja yksi ilmakehä), väkevän kloorivetyhapon on oltava vähintään n. 20 paino-%:inen ja edullisemmin 30-45 paino-%:inen kloorivedyn vesiliuos. Tämä keksintö on erityisen hyödyllinen talteenotettaessa vähintään 20 paino-%:ista, parhaiten 35-45 paino-%:ista kloorivedyn vesiliuosta hapon ja selluloosan happohydrolyysissä syntyneiden sokerien muodostamasta raakatuotteesta.

Tässä keksinnössä käytetyt C₅-C₉-alkoholit ovat kaikki pentanolin, heksanolin, heptanolin, oktanolin ja nonolin primäärisiä, sekundäärisiä ja tertiäärisiä isomeerejä. Alkoholin hiilivetyosa voi olla suora tai haaraantunut. Jälkimmäisistä ovat esimerkkeinä 2-metyyli-1-pentanolin, 2-etyyli-1-heksanolin ym. Tässä tarkoitettuihin C₅-C₉-alkoholeihin kuuluvat myös sykliset alkoholit, kuten sykloheksanolin ja sykloheptanolin. Primääriset alkoholit ovat suositeltavampia kuin sekundääriset ja tertiääriset n-heksanolin, 2-etyyli-1-heksanolin ja 2-etyyli-1-butanolin ollessa parhaina pidettyjä. Kutakin alkoholia voidaan käyttää joko yksin tai yhdessä toisen kanssa.

Tämän keksinnön tarkoittamaa orgaanista liuotinta (C₅-C₉-alkoholeja) käytetään edullisimmin pelkkänä, so. ilman laimennusta. Laimennusta voidaan kuitenkin haluttaessa käyttää. Sopiville laimentimille ovat yleensä tyypillisiä suhteellisen alhainen viskositeetti huoneen lämpötilassa ja ilmakehän paineessa sekä oleellinen kestävyys prosessissa läsnäolevia aineita kohtaan prosessiolosuhteissa. Tämän keksinnön eräässä suoritustavassa otetaan väkevä kloorivetyhappo talteen väkevällä kloorivetyhapolla rikastuneesta orgaanisesta liuottimesta tislamalla. Tässä suoritustavassa laimentimelle on lisäksi tyypillistä olennaisesti korkeampi tislautumislämpötila tai kiehumispiste kuin orgaaniseen liuottimeen rikastuneella atseotrooppisella happo-vesiseoksella. Esimerkiksi atseotrooppisella happo-vesiseoksella, jossa on 25 paino-% kloorivetyhappoa, on kiehumispiste noin 109°C ja laimentimella täten näissä olosuhteissa parhaiten noin 120°C:n yläpuolella. Esimerkkejä laimentimista ovat: hiilivetyseokset, kuten petroli; klooratut hiilivedyt, kuten 1,2,3-trikloropropaani; aromaattiset hiilivedyt, kuten o-etyylitolueeni tai mikä tahansa isomeerisistä ksyleeneistä; sekä

erilaiset polyglykolieetterit, kuten propyleeniglykolin ja sen homologien isobutyylieetterien seos, jonka kiehumispiste on 175°C :n yläpuolella. Jos laimenninta käytetään, sen tulisi omata jonkin verran kykyä uuttaa väkevää kloorivetyhappoa. Yllä mainittu isobutyylieetterien seos on sellainen laimennin.

Milloin tämän keksinnön mukainen orgaaninen liuotin muodostuu olennaisesti C_5 - C_9 -alkoholeista yhdessä vähintään yhden laimentimen kanssa, käsittää hyväksyttävä orgaaninen liuotin vähintään 15 paino-% ja vielä edullisemmin noin 30 paino-% C_5 - C_9 -alkoholeja laskettuna orgaanisen liuottimen kokonaispainosta. Vaikka enemmänkin laimennetun C_5 - C_9 -alkoholin käyttö on mahdollista, se ei ole taloudellista.

Orgaanista liuotinta käytetään samoin kuin orgaanisia liuottimia yleensä nesteutossa. Raakatuote ja orgaaninen liuotin saatetaan edullisesti kosketuksiin vastavirtaperiaatteen mukaisesti ja edullisimmin siten, että orgaaninen liuotin nousee ylöspäin läpi uuttokolonnin, kun taas raakatuote samanaikaisesti laskeutuu alaspäin saman kolonnin läpi. Liuottimen virtausnopeus määräytyy jakautumiskertoimen ja uutossa käytetyn teoreettisen vaiheluvun mukaan. Korkea jakautumiskerroin tai suuri teoreettisten vaiheiden määrä on yleensä omiaan vähentämään tarvittavan liuottimen määrää suhteessa syöttöön. Koska tämän keksinnön orgaanisella liuottimella on suhteellisesti suurempi väkevän kloorivetyhapon liuotuskyky kuin useimmilla tunnetuilla orgaanisilla liuottimilla, tätä orgaanista liuotinta voidaan käyttää alhaisemmilla liuotin/syötesuhteilla kuin aikaisemmin oli käytännöllistä.

Orgaaniselle liuottimelle asetetut vaatimukset ovat: korkea jakautumiskerroin väkevän kloorivetyhapon suhteen, alhainen liukoisuus hydrolysaattisokeririkkaaseen raffinaattiin, vähäinen amulgoitumistaipumus, oleellisesti inertti (erikoisesti kloorin ja kloridi-ionin suhteen) tislautumislämpötila oleellisesti ylempänä kuin rikastuneessa orgaanisessa liuottimessa olevalla vesi-happo-atseotroopilla sekä alhaiset hankintakustannukset. Edelleen hydrolysaattisokereilla tulisi mieluiten olla suhteellisen vähäinen liukoisuus rikastuneeseen orgaaniseen liuottimeen, jotta sokerihäviöt liuottimen talteenoton ja uudelleenkierrätyksen aikana minimoituisivat. Tämänkaltaiset tekijät ovat osoittaneet edulliseksi orgaaniseksi

liuottimeksi seoksen, joka sisältää olennaisesti 60-90 paino-% 2-etyyli-1-heksanolia ja 10-40 paino-% n-heksanolia. 2-etyyli-1-heksanolilla on erinomainen kyky hylkiä sokeria ja suhteellisen vähäinen väkevän kloorivetyhapon liuotuskyky. n-heksanolilla on erinomainen väkevän kloorivetyhapon liuotuskyky ja suhteellisen vähän sokeria hylkiviä piirteitä. Täten näiden kahden alkoholin seos muodostaa tämän keksinnön edullisen liuottimen. Muita edullisia orgaanisia liuottimia ovat seokset, joissa on noin 55-85 paino-% 2-etyyli-1-heksanolia ja noin 15-45 paino-% propyleeniglykolin ja sen homologien isobutyylieetterien seosta, sekä oleellisesti 100-%:inen 2-etyyli-1-butanoli.

Lämpötilalla ja paineella ei ole keksinnön käytäntöön soveltamisessa ratkaisevaa merkitystä, kunhan ylläpidetään olosuhteita, joissa orgaaninen liuotin pysyy nesteinä ja raakatuote juoksevana lietteenä. Keksintöä voidaan hyvin soveltaa käytäntöön suhteellisen lievissä olosuhteissa, kuten 15°C:n ja 30°C:n välisissä lämpötiloissa ja ilmakehän paineessa, jollaisia olosuhteita myös taloudellisista ja tarkoituksenmukaisuussyistä suositetaan.

Keksinnön ratkaiseva piirre on C₅-C₉-alkoholien käyttö väkevän kloorivetyhapon eristämiseen ja talteenottoon raakatuotteesta, joka on saatu lignoselluloosapitoisen aineen happohydrolyysissä. Vastavirtaperiaatteen mukaisessa nesteuutossa nämä erikoiset alkoholit erottavat ja talteenottavat väkevän kloorivetyhapon siten, että happo on sopivaa kierrätettäväksi uudelleen hydrolyysireaktioon. Väkevän kloorivetyhapon erotuksen ja talteenoton jälkeen raakatuotteen sokerit ovat sopivia edelleenjalostusta ja prosessointia varten.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä. Ellei toisin ole ilmoitettu, kaikki pitoisuudet ja prosenttiluvut on laskettu painon mukaan.

Kaavakuva selluloosan hydrolyysiprosessista:

Kuvio 1 esittää lyhyesti yksivaiheisen selluloosan hydrolyysiprosessin. Lignoselluloosapitoinen lähtöaine johdetaan esikäsitteily-yksikköön 1, jossa selluloosa sopivalla tavalla jauhetaan haluttuun kokoon. Esikäsitelty selluloosa johdetaan sitten hydrolyysireaktoriin 2, jossa se sekoitetaan väkevän kloorivetyhapon kanssa. Kypsynyt tai reagoinut happo-sokeriseos johdetaan sitten kiinteiden

aineiden erotusyksikköön 3, josta vähän reagoineet karkeat kiinteät hiukkaset palautetaan uudelleen kiertoon reaktoriin 2. Jäännösosa seoksesta, hydrolysaattiliete, joka sisältää pieniä ligniinihiukkasia, johdetaan erotusyksiköstä 3 vastavirtauuttokolonniin 4. Hydrolysaattiliete virtaa alas kolonnin 4 kautta, kun taas tämän keksinnön mukainen liuotin virtaa samanaikaisesti ylös kolonnin 4 kautta. Happoköyhä, sokerista ja ligniinistä rikas raffinaatti otetaan talteen alavirtana kolonnista 4 ja johdetaan sitten ligniinin erotus-suodattimeen 5. Mahdollinen liuottimen jäännös höyrypestäään sokerista strippaus- 1. pesukolonnissa 6. Jälkihydrolysoitu, väkevä sokerituote otetaan sitten talteen alavirtana kolonnista 6, kun taas vesi-liuotinseos johdetaan ylimenona kolonnista 6 erotusyksikköön 7. Siinä liuotin otetaan talteen vesi-liuotinseoksesta ja palautetaan kiertoon uuttokolonnin 4 kautta.

Kolonnista 4 ylimenona poistettu happorikas liuotin johdetaan tislaukskolonniin 8. Siellä muodostuva vesi-happo-liuotin-atseotrooppi poistetaan ylimenona, kun taas olennaisesti happovapaa liuotin poistetaan alavirtana. Tämä alavirta yhdistetään sitten erotusyksiköstä 7 talteenotettuun liuottimeen ja liuotinmäärä kokonaisuudessaan jäähdytetään ja johdetaan uudelleen uuttokolonniin 4. Tislaukskolonnista 8 tuleva kaasumainen atseotrooppinen ylävirta johdetaan jäähdyttimeen 9 tiivistymättömien kaasujen virratessa edelleen pesuriyksikköön 10. Kondensaatti jäähdyttimestä 9 johdetaan erottimeen 11, jossa kevyt orgaaninen faasi erotetaan raskaasta, happorikkaasta vesifaasista. Orgaaninen faasi palautetaan kolonniin 8, kun taas vesifaasi johdetaan pesuriin 10. Siinä väkevä happo otetaan talteen ja palautetaan reaktoriin 2.

Kuvio 2 esittää kaksivaiheisen selluloosan hydrolyysiprosessin virtauskaaviota. Kuten yksivaiheisessakin prosessissa lignoselluloosapitoinen lähtöaine syötetään lähtöaineen esikäsittely-yksikköön paloitteltavaksi sopivaan kokoon. Esikäsittelty lähtöaine johdetaan sitten esihydrolyysiyksikköön, jossa siihen lisätään vähemmän väkevää happoa (noin 30-35 paino-%) kuin se, jota käytetään yksivaiheisessa prosessissa tai tämän kaksivaiheisen prosessin myöhemmässä hydrolyysivaiheessa (noin 38-42 paino-%). Esihydrolyysin jälkeen reaktiomassa jaetaan joko karkealla suodatuksella tai laskeuttamalla liukoiseen hemiselluloosafraktioon ja reagoimattomaan

tai vähän reagoineeseen fraktioon. Hemiselluloosafraktioon kohdistetaan sitten erilaisia talteenottotekniikkoja, joissa happo otetaan talteen ja palautetaan esihydrolyysiyksikköön ja tuote, tyyppillisesti viisihiilinen sokeri, eristetään. Reagoimaton tai vähän reagoanut fraktio johdetaan hydrolyysireaktoriin, josta alkaa kuvion 1 mukainen toimenpidesarja.

Kuviot 1 ja 2 esittävät täten kahta selluloosan hydrolyysiprosessia, joita koskevaa käsitteistöä esitellään seuraavin esimerkein.

Tasapaino- ja yhdyslinjatiedot 25°C :ssa hankittiin väkevän kloorivetyhapon uuttoa varten synteettisistä ja alkuperäisistä hydrolysaattiseoksista. Sokerikonsentraatio kaikissa ajoissa vaihteli kolmen ja 36 paino-%:n välillä. Tietoja käytettiin kehitettäessä ternäärisiä uuttodiagrammeja (kloorivetyhappo-vesi/sokeri-liuotin). Massan jakautumistiedot hankittiin 3,05 metrin (10 jalan) Karrin uuttokolonnilla ja käytettiin yhdessä ternäridiagrammin kanssa uuttolaitteen optimaalisen muodon ja toimintaolosuhteiden löytämiseksi. Uutenäytteet käsiteltiin jatkuvatoimisessa, keskisyöttöisessä 20-pohjaisessa Oldershawn tislaukskolonnissa. Väkevä kloorivetyhappo otettiin talteen ylimenotisleenä, kun taas happoköyhät, liuotinriikkaat raffinaatit palautettiin takaisin uuttokolonniin. Kloorivetyhappopitoisuus sekä orgaanisessa että vesifaasissa määritettiin titraamalla natriumhydroksidilla. Liuotin- ja vesipitoisuus määritettiin pseudo-ternäärisistä diagrammeista ja vesifaasin sokeripitoisuus määritettiin nestekromatografisesti. Liuottimen hajaantumisominaisuudet määritettiin kaasukromatografisesti.

Esimerkki 1

Väkevän kloorivetyhapon uutto ja talteenotto synteettisestä hydrolysaattiseoksesta

Kuvio 3 on ternäärinen diagrammi, joka on kehitetty alkuperäisen hydrolysaattiseoksen uuttoa varten käyttäen liuotinsysteemiä 2-etyyli-1-heksanoli/n-heksanoli painosuhteessa 75:25.

Seuraavat taulukot sisältävät tulokset, jotka saatiin, kun väkevää kloorivetyhappoa erotettiin synteettisestä hydrolysaattiseoksesta. Erotus suoritettiin jatkuvatoimisessa vastavirtaperiaatteella toimivassa Karrin uuttokolonnissa.

Taulukko I

Uuttolaitteen toimintaolosuhteet

Kaikissa esimerkkitaapauksissa vallitsivat seuraavat olosuhteet:

Halkaisija	2,54 cm	(1")
Iskun pituus	1,27 cm	(1/2")
Pohjien väli	2,54 cm	(1/2")
Pohjien lukumäärä	120 kpl	
Aktiivinen pohjakorkeus	3,05 m	(10')

Taulukko II

Uuton tulokset

Komponentti	Hydrolysaatti		Liuos		Uute		Raffinaatti	
	Paino- %	Virtaus, g/min	Paino- %	Virtaus, g/min	Paino- %	Virtaus, g/min	Paino- %	Virtaus, g/min
HCl	31,5	-	0	-	12,0	-	89,0	12,0
H ₂ O	56,1	-	0	-	19,0	-	-	53,8
Glukoosi	12,4	-	0	-	2,0	-	-	33,2
2-etyyli-1-heksanoli	0	-	75,0	-	50,0	-	-	0,75
n-heksanoli	0	-	25,0	-	17,0	-	-	0,25
Yhteensä	100,0	34,0	100,0	51,0	100,0	77,0	89,0	100,0
							8,0	8,0
								63,0

Taulukosta II käy ilmi, että 89 % uuttokolonniin syötetystä kloorivedystä saatiin talteen uutefaasista. Vastavirran kloorivetyhappokonsentraatio oli 39 paino-% liuotinvapaasta faasista laskettuna. Glukoosi oli samanaikaisesti väkevöitynyt enemmän kuin 2 1/2-kertaisesti (hydrolysaatin konsentraatiosta 12,4 paino-% raffinaatin konsentraatioon 33,2 paino-%). Koska tässä kokeessa käytettiin tuoretta liuotinta, vain 63 % uuttolaitteeseen syötetystä sokerista saatiin talteen raffinaattifaasista. Käytännössä prosessissa kiertävä liuotin kuitenkin nopeasti kyllästyy sokerilla ja täten sokerihäviöt minimoituvat.

Seuraavat taulukot sisältävät tulokset, jotka saadaan, kun taulukossa II kuvattu happorikas uutenäyte tislataan jatkuvatoimisesti väkevän kloorivetyhapon talteenottamiseksi.

Taulukko III

Tislauskolonnin toimintaolosuhteet

Kaikissa esimerkkitapauksissa olosuhteet olivat seuraavat:

Tyyppi	Seulapohja
Halkaisija	28 mm
Pohjien lukumäärä	20 kpl
Syöttöpohja	10
Tisleen jäähdytin	Osittaisjäähdytin
Tiivistymättömän osan talteenotto	Vesipesulaite

Esimerkkitapauksessa I käytettiin seuraavia olosuhteita:

L/D ^x	2:1 (paino:paino)
Atseotrooppi	Heterogeeninen
Tisleen faasisuhde	0,4:1 (orgaaninen:vesipitoinen)
Syöttövirtaus	330 g/h
Pohjatuotevirtaus	240 g/h
Tislevirtaus	90 g/h
Syötteen lämpötila	98°C
Pohjatuotteen lämpötila	150°C
Tisleen lämpötila	109°C

^xL/D = Palautuvan nestemäärän suhde poistuvaan tisleeseen

Taulukko IV

Jatkuvan tislauksen tulokset

Komponentit	Uutteen syöttö		Liuotin, pohjatuote		Vesipitoinen osa		Väkevä happotisle	
	Paino- %	Virtaus, g/min	Paino- %	Virtaus, g/min	HCl:n saanto, %	Paino- g/min	HCl:n saanto, %	Paino- g/min
HCl	12,0	-	1,0	-	6,1	40,0 ^x	-	73,0
H ₂ O	19,0	-	1,5	-	-	60,0	-	18,4
Glukoosi	2,0	-	2,5	-	-	0	-	0
2-etyyli-1-heksanoli	50,0	-	71,0	-	-	0	-	53,0
n-heksanoli	17,0	-	24,0	-	-	0	-	18,0
yhteensä	100,0	5,5	100,0	-	-	100,0	1,2	73,0
								100,0
								0,3
								5,0

12

^x Heterogeenisen atseotroopin kondensoituva vesipitoinen osa sisältää noin 25 paino-% HCl. Jos tämä neste jäähdytetään ja sitä käytetään tiivistymättömän osan pesuun osittaisjäähdyttimessä (nro 9 kuviossa 1), saatava neste sisältää 40 % HCl vedessä

Nämä tiedot kuvaavat väkevän kloorivetyhapon erottamista ja talteenottoa happorikkaasta uutteesta jatkuvalla tislauksella. 73 % kloorivetyhaposta saatiin talteen 40-%:isena tisleen vesifaasista 6,1 %:n jäädessä kolonnin pohjatuotteeseen. Otetuissa heterogeenisissä tislennyksissä todettiin 5 % kloorivetyhappoa tisleen kevyessä orgaanisessa faasissa. 84,1 %:n materiaalitase kloorivetyhapon suhteen johtuu pääasiassa epätarkkuuksista virtausnopeudessa ja kolonniin jäävästä haposta.

Ei tässä eikä seuraavissakaan esimerkeissä yritetty ennustaa tislauksen karakteristiikkaa johtuen alkoholin veden kanssa ja kloorivedyn veden kanssa muodostamista epäideaalisista atseotrooppisista seoksista. Myöskään ei yritetty optimoida kloorivetyhapon saantoa tai minimoida pohjatuotteen happopitoisuutta. Täten tässä ja seuraavissa esimerkeissä esitetyissä saantotiedoissa on parantamisen varaa täysimittaista tekniikkaa kehitettäessä.

Seuraavat esimerkit esittelevät edelleen keksintöä. Kuvio 3 koskee myös esimerkkiä 2 ja kuvio 4 esimerkkiä 3. Esimerkin 1 toimenpidesarjaa seurattiin kaikissa esimerkeissä.

Esimerkki 2

Väkevän kloorivetyhapon uutto ja talteenotto alkuperäisestä viljan akanoista tehdystä hydrolysaattiseoksesta käyttäen 2-etyyli-1-heksanolia ja n-heksanolia painosuhteessa 75:25.

Taulukko V

Uuton tulokset

Komponentit	Paino- %	Virtaus, g/min	Paino- %	Virtaus, g/min	HCl:n saanto, %	Paino- %	Virtaus, g/min	HCl:n häviö, %	Sokerin saanto, %
HCl	31,0	-	0	-	11,5	-	84,0	14,9	-
H ₂ O	62,8	-	0	-	22,1	-	-	59,7	-
Hiilihydraatteja ^x	3,2	-	0	-	0,1	-	-	12,8	94,1
Ligniini	3,0	-	0	-	0	-	-	12,6	-
2-etyyli-1-heksanoli	0	-	75,0	-	50,6	-	-	0	-
n-heksanoli	0	-	25,0	-	15,7	-	-	0	-
Yhteensä	100,0	34,0	100,0	51,0	100,0	84,0	84,0	100,0	8,0
								11,3	94,1

14

^x Useiden sokerien seos, joka sisältää glukkoosia, ksyloosia ja käänteisreaktioissa syntyneitä sokereita

Taulukko VI

Tislauskolonnin toimintaolosuhteet

Tämän esimerkkitapauksen olosuhteet olivat seuraavat:

Tiivistymättömien tisleitten talteenotto	Vesipesulaite
L/D ^x	1,4:1 (paino:paino)
Atseotrooppi	Heterogeeninen ^{xx}
Tisleen faasien suhde	0,4:1 (orgaaninen:vesipitoinen)
Syöttövirtaus	330 g/h
Pohjatuotevirtaus	240 g/h
Tislevirtaus	90 g/h
Syötteen lämpötila	92°C
Pohjatuotteen lämpötila	140°C
Tisleen lämpötila	102°C

^x L/D = Palautuvan nestemäärän suhde poistuvaan tisleeseen

^{xx}Jatkuva dekantoiminen: kokonaistisleen annettiin erottua kevyeksi orgaaniseksi faasiksi ja raskaaksi vesipitoiseksi faasiksi, joista kevyt orgaaninen faasi palautettiin tislauskolonniin

Taulukko VII

Jatkuvan tislauksen tulokset

Komponentit	Uutteen syöttö				Liuotin, pohjatuote				Vesipitoinen osa				Väkevä happotisle			
	Paino- Virtaus, Paino- Virtaus, HCl:n Paino- Virtaus, HCl:n				Paino- Virtaus, HCl:n Paino- Virtaus, HCl:n				Paino- Virtaus, HCl:n Paino- Virtaus, HCl:n				Paino- Virtaus, HCl:n			
	%	g/min	%	g/min	%	g/min	%	g/min	%	g/min	%	g/min	%	g/min	%	g/min
HCl	11,5	-	1,2	-	7,6	44,6 ^x	-	85,0	4,7	-	0,3	-	-	-	-	-
H ₂ O	21,5	-	0,2	-	-	55,4	-	-	6,8	-	-	-	-	-	-	-
Hiilihydraatti ^{xx}	0,1	-	0,1	-	-	0	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-
Tuntemattomia ^{xxx}	0,6	-	1,8	-	-	0	-	-	51,1	-	-	-	-	-	-	-
2-etyyli-1-heksanoli	50,6	-	75,1	-	-	0	-	-	7,5	-	-	-	-	-	-	-
n-heksanoli	15,7	-	21,7	-	-	0	-	-	29,9	-	-	-	-	-	-	-
Yhteensä	100,0	5,5	100,0	4,0	7,6	100,0	1,2	85,0	100,0	0,04	0,3	-	-	-	-	-

16

^x Heterogeenisen atsectroopin kondensoituva vesipitoinen osa sisältää noin 25 paino-% HCl. Jos tämä neste jäähdytetään ja käytetään tiivistymättömän osan pesuun osittaisjäähdyttimessä (nro 9 kuviossa 1), saatava neste sisältää 44,6 % HCl vedessä

^{xx} Useiden sokerien seos, joka sisältää glukoosia, ksyloosia ja käänteisreaktioissa syntyneitä sokereita

^{xxx} Havaittu kaasukromatografisesti, mutta ei tunnistettu. Sisältää luultavasti furfuraalia, etikkahappoa ja alkoholin hajaantumistuotteita, kuten alkyylihalideja (esim. 1-kloroheksaania)

Esimerkki 3

Väkevän kloorivetyhapon uutto ja talteenotto synteettisestä hydrolysaattiseoksesta käyttäen painosuhteessa 70:30 2-etyyli-1-heksanolia ja propyleeniglykolin ja sen homologien isobutyylieettereitä.

Taulukko VIII

Uuton tulokset

Komponentti	Hydrolysaatti		Liuotin		Uute		Raffinaatti	
	Paino- %	Virtaus, g/min	Paino- %	Virtaus, g/min	Paino- %	Virtaus, g/min	Paino- %	Virtaus, g/min
HCl	31,2	-	0	-	12,3	-	85,4	10,1
H ₂ O	56,4	-	0	-	21,7	-	-	67,2
Glukoosi	12,4	-	0	-	0,6	-	-	22,0
2-etyyli-1-heksanoli	0	-	70,0	-	52,3	-	-	0,5
x	0	-	30,0	-	13,1	-	-	0,2
Yhteensä	100,0	60,0	100,0	100,0	100,0	130,0	85,4	100,0
							16,1	30,0
								88,7

x Propyleeniglykolin ja sen homologien isobutyleetterien seos

Taulukko IX

Tislauskolonnin toimintaolosuhteet

Tämän esimerkkitapauksen olosuhteet olivat seuraavat:

Tiivistymättömien tisleitten

talteenotto	Kaasun vesipesulaite
L/D ^x	2:1 (paino:paino)
Atseotrooppi	Heterogeeninen ^{xx}
Tisleen faasien suhde	1:1 (orgaaninen:vesipitoinen)
Syöttövirtaus	160 g/h
Pohjatuotevirtaus	127 g/h
Tislevirtaus	90 g/h
Syötteen lämpötila	98°C
Pohjatuotteen lämpötila	165°C
Tisleen lämpötila	102°C

^x L/D = Palautuvan nestemäärän suhde poistuvaan tisleeseen

^{xx} Jatkuva dekantointi: kokonaistisleen annettiin erottua kevyeksi orgaaniseksi faasiksi ja raskaaksi vesipitoiseksi faasiksi, joista kevyt orgaaninen faasi palautettiin tislauskolonniin

Taulukko X

Jatkuvan tislauksen tulokset

Komponentit	Väkevä happotisle									
	Uutteen syöttö		Liuotin, pohjatuote		Vesipitoinen osa		Orgaaninen osa			
	Paino- g/min	Virtaus, %	Paino- g/min	Virtaus, %	Paino- g/min	Virtaus, %	Paino- g/min	Virtaus, %	Paino- g/min	Virtaus, %
HCl	12,3	-	1,1	-	7,0	35,0 ^x	-	64,0	-	0
H ₂ O	21,7	-	4,7	-	-	65,0	-	-	-	-
Glukoosi	0,6	-	0,8	-	-	0	-	-	-	-
Tuntemattomia ^{xx}	0	-	0,7	-	-	0	-	-	-	-
2-etyyli-1-heksanoli	52,3	-	66,7	-	-	0	-	-	-	-
xxx	13,1	-	26,0	-	-	0	-	-	-	-
Yhteensä	100,0	2,7	100,0	2,1	7,0	100,0	0,6	64,0	100,0	0

20

x Heterogeenisen atseotroopin tiivistyvä vesipitoinen osa sisältää noin 25 paino-% HCl. Jos tämä neste jäähdytetään ja käytetään tiivistymättömän osan pesuun osittaisjäähdyttimessä (nro 9 kuviossa 1), saadaan neste,

jossa on 35 % HCl vedessä

xx Havaittu kaasukromatografisesti, mutta ei tunnistettu. Sisältää luultavasti furfuraalia, etikkahappoa ja alkoholin hajoantumistuotteita, kuten alkyylialogeenideja (esim. 1-kloroheksaania)

xxx Propyleeniglykolin ja sen homologien isobutyylieetterien seos

Esimerkkien 2 ja 3 tiedot kuvaavat useita keksinnön piirteitä. Ensiksi; ne osoittavat erilaisten alkoholien käyttökelpoisuuden sekä laimentamattomina että laimennettuina vaatimuksissa esitetyn ryhmän puitteissa.

Toiseksi; esimerkki 2 esittää selkeästi keksinnön sovellettuna todelliseen viljan akanoista saatuun hydrolysaattiseokseen. Ligniinin läsnäolosta huolimatta saavutettu erinomainen uuttotulos (94-%:inen sokerin talteenotto) on merkittävä.

Kolmanneksi; nämä tulokset saavutettiin pyrkimättä erikokoisesti maksimoimaan talteenoton suoritusmuotoja.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä väkevän kloorivetyhapon erottamiseksi ja talteenottamiseksi selluloosaa sisältävän aineen happohydrolyysissä saadusta raakatuotteesta, joka sisältää väkevää kloorivetyhappoa ja selluloosaa sisältävän aineen happohydrolyysissä syntyneet sokerit, t u n n e t t u siitä,

että raakatuote saatetaan yhteyteen orgaanisen liuottimen kanssa, joka sisältää vähintään yhtä C_5 - C_9 -alkoholia siten, että väkevä kloorivetyhappo rikastuu orgaaniseen liuottimeen,

että rikastunut orgaaninen liuotin erotetaan väkevän kloorivetyhapon suhteen köyhtyneestä raakatuotteesta, ja

että väkevä kloorivetyhappo otetaan talteen rikastuneesta orgaanisesta liuottimesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa raakatuote ja orgaaninen liuotin saatetaan yhteyteen toistensa kanssa vastavirtaperiaatteen mukaisesti.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jossa orgaaninen liuotin muodostuu vähintään yhdestä C_5 - C_9 -alkoholin primäärisestä isomeeristä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, jossa orgaanisena liuottimena on seos, jossa on 60-90 paino-% 2-etyyli-1-heksanolia ja 10-40 paino-% n-heksanolia tai seos, joka sisältää 55-85 paino-% 2-etyyli-1-heksanolia ja 15-45 paino-% polyglykolieetteriä, jonka tislautumislämpötila on yli 175°C , sekä 100-%:ista 2-etyyli-1-butanolia.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, jossa orgaaninen liuotin on seos, joka sisältää 60-90 paino-% 2-etyyli-1-heksanolia ja 10-40 paino-% n-heksanolia.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, jossa selluloosaa sisältävä aine on metsä- tai maataloudellinen tuote.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, jossa väkevä kloorivetyhappo on vähintään 20 paino-% kloorivetyä sisältävä vesiliuos.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, jossa väkevä kloorivetyhappo on 30-45 paino-% kloorivetyä sisältävä vesiliuos.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, jossa väkevä kloorivetyhappo on 35-45 paino-% kloorivetyä sisältävä vesiliuos.

Patentkrav :

1. Förfarande för separering och utvinning av koncentrerad klorvätesyra från råprodukten som bindas vid syrahydrolys av ett cellulosahaltigt material, varvid råprodukten omfattar koncentrerad klorvätesyra och socker som producerats vid syrahydrolysen av cellulosahaltiga materialet, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

kontakter råprodukten med ett organiskt lösningsmedel bestående av åtminstone en C_5 - C_9 -alkohol så, att organiska lösningsmedlet anrikas med koncentrerad klorvätesyra,

separerar det anrikade organiska lösningsmedlet från den på koncentrerad klorvätesyra utarmade råprodukten, och

återvinner koncentrerade klorvätesyran från anrikade organiska lösningsmedlet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att råprodukten och organiska lösningsmedlet kontaktas i motström.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att organiska lösningsmedlet består av åtminstone en primär isomer av en C_5 - C_9 -alkohol.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att organiska lösningsmedlet väljs från gruppen bestående av en blandning av mellan 60 och 90 vikt-% 2-etyl-hexanol och mellan 10 och 40 vikt-% n-hexanol, en blandning som består av mellan 55 och 85 vikt-% 2-etyl-1-hexanol och mellan 15-45 vikt-% av en polyglykoleter med en destillationstemperatur som överstiger 175°C , och 100 vikt-% 2-etyl-1-butanol.

5. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att organiska lösningsmedlet är en blandning som består av mellan 60 och 90 vikt-% 2-etyl-1-hexanol och mellan 10 och 40 vikt-% n-hexanol.

6. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosahaltiga materialet är ett skogs- eller agrikulturellt material.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrerade klorvätesyran är en vattenlösning som in-

nehåller åtminstone 20 vikt-% väteklorid.

8. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrerade klorvätesyran är en 30-45 vikt-%-ig vattenlösning av väteklorid.

9. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t c k n a t därav, att koncentrerade klorvätesyran är en 35-45 vikt-%-ig vattenlösning av väteklorid.

Yksivaiheinen selluloosan hydrolyysiprosessi
Lignoselluloosapitoinen lähtöaine

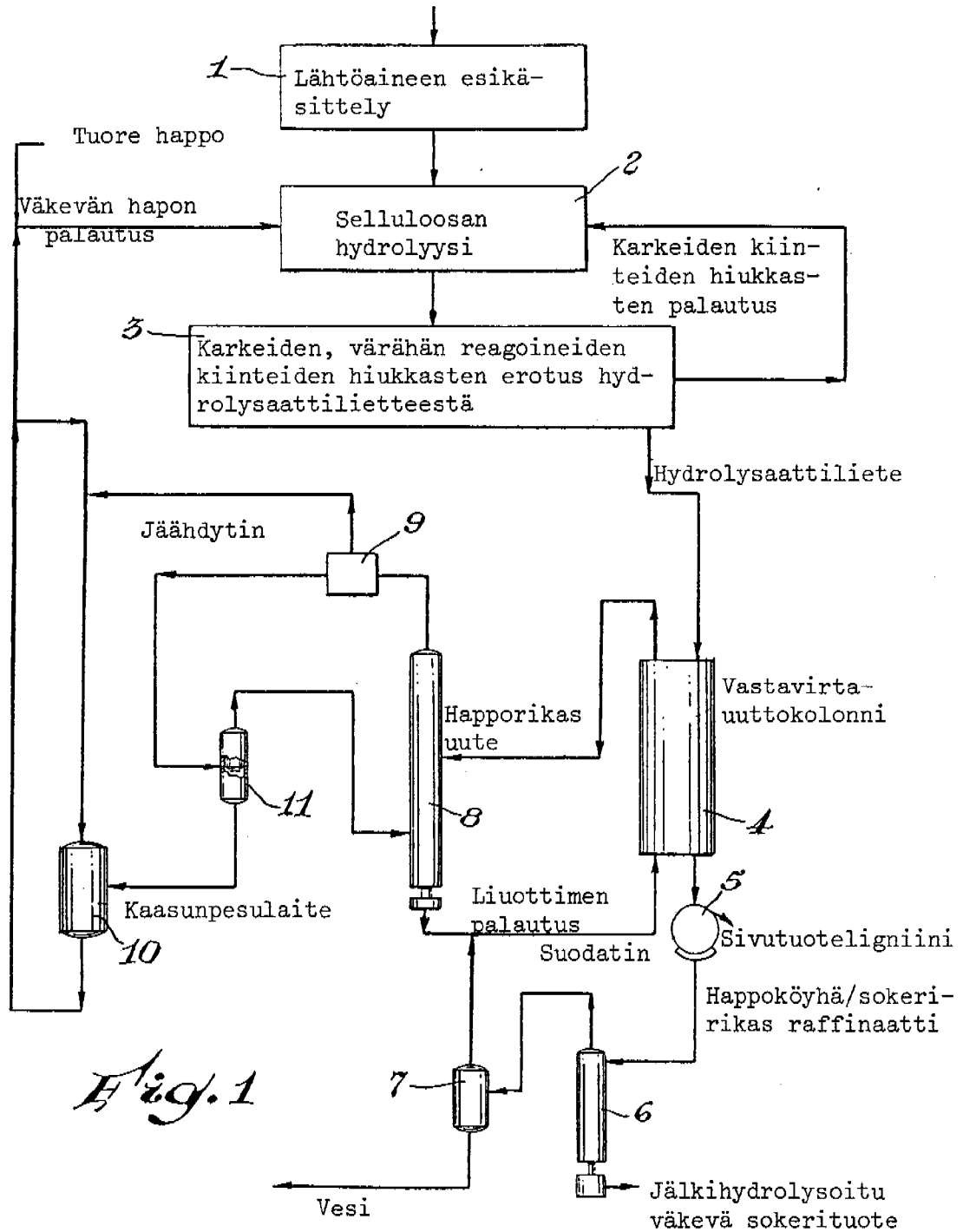


Fig. 1

Kaksivaiheinen selluloosan hydrolyysiprosessi

