

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 811222 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **811222**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C12P 7/10
C13K 1/02**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.04.1981**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.04.1981**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **21.04.1982**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

20.10.1980 US 195,326

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Biomass International Inc., TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Neves, Alan M., TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Alkoholin valmistusmenetelmä.

Förfarande för framställning av alkohol.

Alkoholien valmistusmenetelmä

Esillä oleva keksintö koskee alkoholien valmistusta. Tarkemmin sanoen se koskee menetelmää etanolin jatkuvaksi valmistamiseksi.

Otttaen huomioon jatkuvasti kasvava nestemäisten polttoaineiden tarve ja raakaöljyn supistuvat varat, ovat tutkijat alkaneet tutkia vaihtoehtoisia nestemäisiä polttoaineita sen seikan ratkaisemiseksi, onko mielekäästä valmistaa tehdasmittakaavassa tällaisia korvaavia aineita tarkoituksella täyttää mainittu kasvava tarve. Nykyiset maailman tapahtumat, joihin sisältyy raakaöljyn saannin niukkuus, öljy- ja bentsiinituotteiden kustannusten jyrkkä kasvu ja useiden öljyntuottajamaiden poliittinen epävakaisuus ovat osoittaneet nykyisten nestemäisten polttoaineiden saannin haavoittuvuuden. Vaikka-kin tällainen saannin ja talouden epätasapaino olisi hyväksyttävissäkin, on selvää, ettei kiviöljytuotteiden maailmanlaajuinen valmistus ennustetuissa määrissä voi pysyä tasapainossa kasvavan tarpeen kanssa eikä jatkua ikuisesti. On ilmeistä, että pian tulee aika, jolloin on siirryttävä sellaisiin lähdeaineisiin, joita on kylliksi ja jotka ovat edullisesti uusiutuvia.

Eräs yleisimmin mainittu korvaava aine, jota voidaan käyttää huomattavissa määrin lähitulevaisuudessa, on alkoholi ja erityisesti etanoli. Katso "The Report of the Alcohol Fuels Policy Review" (Dept. of Energy/PE-0012, kesäkuu 1979). Esimerkiksi Yhdysvaltain ja koko maailman markkinoilla myydään nykyisin seoksia, jotka sisältävät bensiiniä ja noin 10-20 % etanolia, jota voidaan käyttää polttoaineena tavallisissa autojen moottoreissa. Lisäksi etanolia voidaan sekoittaa lisäaineiden kanssa niin, että muodostuu nestemäinen etanoliperusteinen

polttoaine (so. sellainen, jossa etanoli on pääaineosana), jota voidaan käyttää useimmissa moottorityypeissä. Vaikeutena on se, miten voidaan valmistaa riittävä määrä etanolia, jota tarvitaan tällaisissa korvaavissa polttoaineissa niin, että voidaan katkaa kasvava niiden nestemäisten polttoaineiden tarve, joita esillä oleva keksintö koskee.

On hyvin tunnettua, että etanolia voidaan valmistaa käymisen avulla. Tänäkin päivänä suurimmassa osassa maailmaa valmistetaan etanolia käymismenetelmän avulla. Yhdysvalloissa valmistetaan kuitenkin ainoastaan noin 25 % etanolin kokonaismäärästä käymisen avulla, jolloin jäljellä oleva osa valmistetaan synteettisesti pääasiallisesti etyleenistä.

Käymismenetelmässä lisätään hiivaa yksinkertaisten sokerien liuokseen. Hiiva on pieni mikro-organismi, joka käyttää liuoksessa olevan sokerin ravinnokseen ja näin tehdessään erittää etanolia ja hiilidioksidia sivutuotteina. Hiilidioksidi poistuu kaasuna kuplien nesteen lävitse ja etanoli pysyy liuoksessa. Ikävä kyllä hiivan toiminta loppuu kun etanolin väkevyys liuoksessa saavuttaa arvon 18 tilavuus-% olipa tällöin läsnä käymiskykyisiä sokereita tai ei.

Näin ollen tarkoituksella aikaansaada melkein täydellinen käyminen ja muodostaa suuria etanolimääriä, on yleinen käytäntö ollut käyttää jaksottaista menetelmää, jossa on käytetty erittäin suuria käymisastioita, joiden tilavuus on ollut aina noin 2 000 000 litraa. Tällaisissa suurissa astioissa on taloudellisesti epärealistista käyttää sellaista hiivamäärää, joka käyttää nopeasti hyväkseen sokeriliuoksen. Tämän johdosta tavallinen käymismenetelmä on vaatinut 72 tuntia tai vielä pidemmän ajan, koska tällainen aika vaaditaan, jotta

hiivakulttuuri muodostuu tarpeellisen suureksi. Käsittelyä suoritettaessa lisätään määrätty hiivamäärä käymisastiaan. Noin 45-60 minuutin kuluessa tämä hiivamäärä kaksinkertaistuu ja jälleen 45-60 minuutin kuluessa uusi hiivamäärä kaksinkertaistuu. Vaaditaan useita tunteja jotta tällainen lisääntyminen aikaansaa sellaisen hiivamäärän, joka on välttämätön mainitun suuren sokerimäärän käyttämiseksi alkoholiksi.

Lisäksi ovat sokerit, joita käytetään tällaisissa tavannoimaisissa käymismenetelmissä, tavallisesti sisältäneet noin 6-20 % tai vielä suurempia määriä monimutkaisia sokereita (kuten dekstriinejä ja dekstrooseja), joiden käyttämiseen alkoholiksi kuluu paljon pidempi aika mikäli ne yleensä ovat käymiskelpoisia kuten yksinkertaiset heksoosisokerit (esim. glukoosi ja fruktoosi). Täten on yleistä, että käymisprosessi lopetetaan määrätyn ajan, esim. 72 tunnin, kuluttua vaikkei koko sokerimäärää olisi hyväksi käytetty. Tarkasteltaessa tunnettuja menetelmiä taloudelliselta kannalta on ollut edullisempaa uhrata jäljelle jääneet käymättömät sokerit kuin odottaa liuoksessa olevien kaikkien sokereiden täydellistä käymistä alkoholiksi.

Lisäksi ovat kokemukset osoittaneet, että on edullista lisätä mallasentsyymejä, jotka edistävät tärkkelysten hydrolyysiä ja suurempien kompleksisten desktriini- ja dekstroosisokereiden reaktiota, joita esiintyy aikaisemmin tunnettujen käymismenetelmien sokeriliuoksissa. Vaikkakin tällaiset mallasentsyymit lisäävät miellyttävän tuoksun etanoliin, joka valmistetaan ihmisten käyttöä varten, eivät mallasentsyymit edistä etanolin muodostumista edullisemmaksi nestemäisen polttoaineen korvauksiksi aineeksi vaan voivat todellisuudessa aiheuttaa probleemeja tällaisen käytön suhteen.

Eräs tärkeä seikka tavanomaisissa käymisjärjestelmissä on vaikeus ylläpitää bakteerivapaita steriilejä olosuhteita suurissa käsittelyerissä ja pitkiä käymisjaksoja käytettäessä. Valitettavasti käymisen optimiolosuhteet ovat myös erittäin edulliset bakteerien kasvulle. Mikäli käymiserässä esiintyy bakteerien aiheuttamaa saastumista, ei ainoastaan hiivaa ja sokeriliuosta ole heitettävä hukkaan, vaan koko käymisastia on tyhjennettävä, puhdistettava ja steriloitava. Tämä toimenpide on sekä aikaa vievä että kallis.

Käymisen jälkeen on tavanomaisissa menetelmissä etanoli poistettu käymisliuoksesta ja etanolituote väkevöity edelleen tislaamalla. Sellaiset tislaustornit, joissa tällainen erotus ja väkevöinti voidaan suorittaa, ovat alalta hyvin tunnettuja.

Edellä esitetystä ilmenee selvästi, että käymismenettelmässä käytettyjen sokereiden muoto on tärkeä tuotannon tehokkuuden ja etanolin saannon kannalta katsottuna. On erittäin toivottavaa, että käymismenettelmässä käytetyt sokerit ovat yksinkertaisia heksoosisokereita niin, että käymisaika pienenee ja mahdollisimman suuri osa sokereista voidaan käyttää hyväksi käymismenettelmässä, jolloin etanolia saadaan suuremmalla saannolla.

Aikaisemmin tunnetuissa etanolin käymismenetelmissä on käyttö yleensä ollut rajoitettu pienikokoisiin viljan jyviin käymiskykyisten sokereiden lähdeaineena. Nämä viljanjyvät ovat erittäin edullisia, koska niissä oleva tärkkelys hydrolysoituu helposti sokereiksi. Haittana on kuitenkin se, että vaikkakin suurin osa muodostuvista sokereista on käymiskykyisiä, niin tavallisesti 6-20 % sokereista on hitaasti käyviä tai käymättömiä kompleksisokereita. Lisäksi käymiskykyisten sokerien aikaansaaminen tällaisista viljanjyvistä on erittäin kallista.

Niinpä mikäli halutaan valmistaa suuria etanolimääriä kohtuullisin kustanuksin polttoainetta korvaavana aineena käytettäväksi, on mietittävä muita lähdeaineita käymiskykyisten sokerien muodostamiseksi. Vaikkakin laboratorioolosuhteissa on osoitettu, että tällaisia sokereita voidaan saada selluloosapitoisista materiaaleista, tiedetään, että hydrolyysiprosessi käymiskykyisten sokereiden vapauttamiseksi on erittäin vaikea. Niinpä tutkijat eivät tähän asti ole keksineet taloudellisesti käyttökelpoista menetelmää etanolin valmistamiseksi tällaisista selluloosapitoisista aineista.

Esillä oleva keksintö koskee jatkuvaa menetelmää alkoholin, edullisesti etanolin, valmistamiseksi, joka on sopivaa käytettäväksi nestemäisenä polttoaineena, selluloosapitoisista materiaaleista.

Keksinnön mukainen menetelmä aloitetaan edullisesti käyttäen selluloosapitoisia materiaaleja, joihin sisältyvät sellaiset, joita tavallisesti pidetään jäteaineina. Tällaisia selluloosapitoisia materiaaleja valmistetaan katkomalla, jauhamalla ja/tai hiomalla, jotka menetelmät pienentävät selluloosapitoisen materiaalin jauhamaiseksi raaka-aineeksi.

Tällaiseen raaka-aineeseen kohdistetaan ligniininpoistokäsittely, joka erottaa toisistaan selluloosapitoisten raaka-aineiden kolme pääaineosaa, nimittäin selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin. Raaka-aine sekoitetaan ensin laimean happoliuoksen kanssa ja kuumennetaan korotetussa lämpötilassa ja alhaisessa paineessa lyhyen aikaa. Hapon neutraloimisen jälkeen helposti liukenevat tärkkelykset ja sokerit ja hemiselluloosa jäävät liuokseen, kun taas ligniini ja selluloosa ovat suodattamalla erotettavia kiinteitä aineita. Hemiselluloosaliuos voidaan hydrolysoida helposti yksinkertaisiksi sokeiksi.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on olemassa vaihtoehtoisia menetelmiä kiinteän ligniinin ja selluloosan erottamiseksi. Erään menetelmän mukaan kiinteä ligniini ja selluloosa sekoitetaan kohtuullisessa väkevyydessä kadokseenin (erittäin emäksinen liuotin) kanssa ja kuumennetaan sitten korotetussa lämpötilassa ja vähäisessä ylipaineessa lyhyen aikaa. Toisen menetelmän mukaisesti kiinteä ligniini ja selluloosa jäähdytetään ja saatetaan reagoimaan jäähdytetyn, erittäin väkevän hapon kanssa suhteellisen lyhyen aikaa. Sekä kadokseeni- että happomenetelmää käytettäessä sisältää saatu liuos selluloosaa, kun taas ligniini jää jäljelle suodatuskykyisinä kiinteinä aineina. Kadoksiinimenetelmää käytettäessä selluloosa saostuu pehmeänä, höytäleisenä aineena jäähdytettäessä ja vedellä laimennettaessa, ja happomenetelmää käytettäessä selluloosa saostuu pehmeinä höytäleinä metanolia lisättäessä. Pehmeä höytälemäinen selluloosa ja aikaisemmin erotettu hemiselluloosaliuos yhdistetään toistensa kanssa ennen hydrolysointia.

Kolmannen vaihtoehdon ja nykyisin edullisimman menetelmän mukaisesti ligniiniä ja selluloosaa sisältävät kiinteät aineet kuumennetaan korkeassa paineessa höyryn läsnäollessa lämpötilaan, joka ylittää noin 250°C lyhyeksi ajaksi. Kiinteät aineet suihkutetaan sitten painesuuntakammioon, jota pidetään suunnilleen ilmakehän paineessa. Saatu materiaali yhdistetään aikaisemmin erotetun hemiselluloosaliuoksen kanssa ennen hydrolyysiä.

Hydrolyysikäsitteily suoritetaan suhteellisen laimeassa happoliuoksessa korotetussa lämpötilassa paineen alaisena lyhyen ajan kuluessa. Saatu liuos neutraloidaan pH-arvoon noin 4,5-5,0 ja ligniinipitoiset kiinteät aineet erotetaan. Saatu liete tai "vierre" sisältää pääasiallisesti ainoastaan yksinkertaisia heksoosisokereita eikä suurempia monimutkaisia sokereita. Kun vierre

jäähdytetään noin 31-32°C (edullisin käymislämpötila), lisätään hiiavaravinteet. Vierre pumpataan sitten jatkuvasti toimivaan käymisastiaan, jossa se voidaan melkein täydellisesti käyttää niinkin lyhyessä ajassa kuin noin 3-6 h, joka on huomattavasti lyhyempi kuin aikaisemmissa menetelmissä, joissa vaaditaan 72 h.

Keksintö käsittää myös vaihtoehtoisen menetelmän vierteen käyttämiseksi etanoliksi ja etanolin puhdistamisen tämän jälkeen. Käyttäen ensinmainittua menetelmää, annetaan käymisastian yläosassa olevan nesteen, joka sisältää etanolia suuressa väkevyydessä, virrata toiseen käymissäiliöön, jossa käyminen jatkuu vielä muutamia tunteja tarkoituksella muuttaa oleellisesti kaikki sokerit etanoliksi. Saatu liuos, jota nimitetään "pesunesteeksi" kuumennetaan korkeaan lämpötilaan ja tislataan sitten alhaisessa paineessa. Tämä korkeassa lämpötilassa ja alhaisessa paineessa suoritettu tislaukseen aikaansaa etanolin korkea-asteisen erottumisen ainoastaan yhden tislauksen avulla. Saatuun etanolitisleeseen voidaan sitten kohdistaa lopullinen käsittely, jolloin se voidaan dehydrata, denaturoida, varastoida ja/tai sekoittaa muiden aineosien kanssa moottoripolttoaineen saamiseksi.

Vaihtoehtoisesti voidaan hiilidioksidi, joka on käymismenetelmän huomattava sivutuote, johtaa vierteen lävitse käymisastiassa. Aikaansaamalla tyhjä käymisastian yläosaan, kuljettaa hiilidioksidi mukanaan etanolin käymisliuoksesta. Etanoli voidaan helposti ottaa talteen jäähdyttämällä hiilidioksidi-etanolihöyry ja ottamalla talteen etanolilauhde. Etanolia voidaan käsitellä lopullisesti tämän jälkeen.

Vielä eräässä toisessa vaihtoehtoisessa menetelmässä käytetään hiilidioksidikuplia etanolin poistamiseksi käymisastiasta alipaineessa ja kaasuuntunut etanoli

johdetaan sitten tislaukseen lävitse alipaineessa niin, että käytännöllisesti katsoen vedetön etanolituote saadaan käyttämättä monimutkaista tislaustekniikkaa.

Keksinnön piiriin kuuluu myös sen hiilidioksidin talteenottaminen, joka on vapautunut käymismenetelmästä ja sen hyväksikäyttö muiden tärkeiden kemikaalien, kuten asetyleenin, bentseenin ja metanolin valmistamiseksi. Hiilidioksidi voidaan lisäksi synteettisesti muuttaa niin, että voidaan valmistaa lisää etanolia.

Esillä olevan keksinnön eräänä tarkoituksena on tämän johdosta aikaansaada jatkuva menetelmä etanolin valmistamiseksi mahdollisimman nopeasti ja suurella saannolla.

Keksinnön toisena tarkoituksena on aikaansaada sellainen etanolin valmistusmenetelmä, jossa voidaan käyttää hyväksi monenlaisia selluloosapitoisia jäteaineita käymismenetelmässä.

Keksinnön tarkoituksena on edelleen käyttää hyväksi sitä hiilidioksidia, joka vapautuu käymismenetelmässä, muiden kemiallisten tuotteiden valmistamiseksi.

Keksinnön tarkoituksena on edelleen aikaansaada etanolituote kohtuullisin kustannuksin.

Keksinnön tämä ja muut päämäärät ja piirteet ilmenevät täydellisemmin sen seuraavasta kuvauksesta ja oheenliitetyistä vaatimuksista, joissa keksintöä on selostettu oheenliitettyihin piirustuksiin viitaten.

Piirustuksissa

kuvio 1 on juoksukaavio, joka esittää keksinnön mukais-
ta etanolin valmistusmenetelmää,

kuvio 2 on kaaviokuva keksinnön mukaisen jatkuvan val-
mistusmenetelmän sen osan toteuttamismuodosta, jossa
selluloosapitoiset materiaalit muutetaan yksinkertai-
siksi sokereiksi käymismenetelmää varten,

kuvio 3 esittää kaaviollisesti keksinnön mukaisen jatku-
van valmistusmenetelmän sitä toteuttamismuotoa, jossa
yksinkertaiset sokerit käytetään etanoliksi ja hiili-
dioksidiksi, ja kumpikin näistä käsitellään edelleen
lopputuotteiksi,

kuvio 4 esittää kaaviollisesti keksinnön mukaisen jatku-
van valmistusmenetelmän sitä osaa vaihtoehtoisena to-
teuttamismuotona, joka on jo esitetty kuviossa 3,

kuvio 5 esittää kaaviollisesti esillä olevan keksinnön
mukaisen jatkuvan valmistusmenetelmän vaihtoehtoista
toteuttamismuotoa, joka on esitetty kuviossa 2, ja
jossa selluloosapitoinen materiaali muutetaan yksinker-
taisiksi sokereiksi hyväksikäyttöä varten käymismene-
telmässä,

kuvio 6 esittää keksinnön mukaisen jatkuvan valmistus-
menetelmän kaaviollista vaihtoehtoista toteuttamismuo-
toa, joka vastaa kuvioissa 3 ja 4 esitettyjä toteutta-
mismuotoja.

Keksintö koskee alkoholin valmistusmenetelmää käyttäen
jatkovaa valmistusprosessia, jossa lähtöaineena käyte-
tään selluloosapitoisia jäteaineita. On todettu, että
sellaisia selluloosapitoisia materiaaleja, joita usein
pidetään jäteaineina, voidaan käyttää hyväksi keksinnön
mukaisessa etanolin valmistusmenetelmässä niin, että
etanolia saadaan paremmalla saannolla ja pienemmin
kustanuksin aikaisemmin tunnettuihin menetelmiin ver-
rattuna. On huomattava, että mitä hyvänsä tärkkelyspi-
toista materiaalia (kuten ohraa, maissia, riisiä, vehnää
ja muita pienikokoisia jyviä), jossa tärkkelys voidaan

helposti muuttaa yksinkertaisiksi sokereiksi, samoin kuin mitä hyvänsä sokeripitoista materiaalia (kuten sokerijuurikkaita tai sokeriruokoa), voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä. Siitä huolimatta ei ole välttämätöntä eikä taloudellisesti edullista rajoittaa keksintöä tällaisiin kalliisiin tärkkelystä tai sokeria sisältäviin raaka-aineisiin.

Yleisesti ottaen sisältävät useimmat selluloosapitoiset raaka-aineet kolme pääkomponenttia: selluloosaa, hemiselluloosaa ja ligniiniä vastaavasti suunnilleen suhteessa 4:3:3. Nämä arvot ovat kuitenkin likiarvoja, sillä esimerkiksi havupuun tyypillinen vastaava suhde on 42:25:28, maissin tähkissä tämä suhde on noin 40:36:13 ja niissä on lisäksi 8 % yksinkertaisia sokereita, kun taas kunnallinen jäte sisältää selluloosaa noin 75-90 %.

Selluloosa on anhydroglukoosiyksiköiden muodostama homogeeninen polymeeri, joka on situoutunut 1,4-beta-glukosididisidoksilla, kun taas tärkkelyksessä nämä sidokset ovat 1,4- ja 1,6-alfa-sidoksia. Hemiselluloosan muodostaa yksinkertaisten tai sekoittuneiden polysakkaridien seos, joita ovat esim. pentoosien (kuten ksyloosin ja arabinoosin), heksoosien (kuten mannoosin, galaktoosin ja glukoosin) ja sokerihapon muodostamat polymeerit. Ligniini on haarautunut polymeerinen makromolekyyli, jossa on 3-dimensioisia, mielivaltaisesti kytkeytyneitä polyfenoliyksiköitä. Ligniinin yleisesti aromaattinen luonne, sekä kovalenttisten hiilisidosten esiintyminen, estää sen hajoamisen monomeereiksi käsiteltäessä ligniiniä ja selluloosaa, joka on peräisin kasvien puumaisista ja kuitumaisista soluseinistä, ja se muodostaa sideaineen viereisten solujen seinien välillä.

Vaikkakin on suhteellisen yksinkertaista hydrolysoida hemiselluloosa yksinkertaisemmiksi sokereiksi, on selluloosa voimakkaasti hydrolyysin kestävä, koska (1) selluloosalla on voimakkaasti järjestynyt kiteinen rakenne ja (2) ligniini ympäröi fysikaalisesti selluloosaa ja sulkee sen sisäänsä. Vaikeutena käytettäessä selluloosaa etanolin valmistuksessa on välttämättömyys vapauttaa selluloosamolekyylit ligniinistä ja kiteinen rakenne, mutta kun tämä on suoritettu, eivät selluloosassa olevat 1,4-beta-glukosididisidokset ole vaikeammat hydrolysoida kuin tärkkelyksessä olevat 1,4-alfa-glukosididisidokset.

Ottaen huomioon, että melkein mikä hyvänsä selluloosapitoinen materiaali voi olla keksintöä toteutettaessa käytettävää lähtöainetta, voidaan hyväksi käyttää useita sellaisia raaka-aineita, joita tätä ennen on pidetty jätteinä. Nykyiset tilastot osoittavat, että tällaisia selluloosapitoisia jäteaineita on runsaasti käytettävissä verrattuna tavanomaisiin kiviöljy- ja etanolilähdeaineisiin:

	<u>Tonnia/vuosi (x 10⁶)</u>
Raakaöljy (vuosittainen kulutus)	820
Vilja	355
Selluloosapitoiset jäteaineet:	1,010
Viljanjätteet	140 (x 10 ⁶)
Hakkuujätteet	200
Ruokajätteet	237
Bagassi	10
Muut viljajätteet	233
Kunnallisjätteet	130
Teollisuusjätteet	60

Käyttäen hyväksi tällaisia tätä ennen huomioimattomia selluloosapitoisia jätemateriaaleja keksinnön mukaisen menetelmän raaka-aineena, aikaansaadaan mahdollisuus valmistaa suuria etanolimääriä ilman, että on välttä-

mätöntä oleellisesti lisätä kalliiden tärkkelyspitoisten viljalajien tuotantoa. Lisäksi ovat, toisin kuin raakaöljy, useimmat selluloosapitoiset jättemateriaalit uusiutuvia luonnonvaroja.

Kunnallis- tai teollisuusjätteitä lähtöaineina käytettäessä on välttämätöntä ensin lajitella selluloosapitoiset materiaalit. Tämä voidaan toteuttaa millä hyvänsä sopivalla tavalla. Esimerkiksi Teledyne National Corporation markkinoi sellaisia laitteita, jotka kykenevät suorittamaan erilaisia lajittelemis-, hienontamis-, kuivaamis- ja puristuskäsittelyjä, jolloin selluloosapitoinen materiaali pienennetään jäteaineista pallotettuun muotoon. Tällainen pallotettu selluloosapitoinen materiaali voidaan jauhaa helposti tarpeelliseen kokoon.

Kuten kuvioista 1 ja 2 ilmenee, niin selluloosapitoinen raaka-aine 10 katkotaan, jauhetaan tai hiotaan tarkoituksella pienentää lähtöaine käsittelyyn sopivaan kokoon. Näitä käsittelyjä on yleisesti merkitty jauhatuskäsittelyllä 12. On todettu edulliseksi jauhaa raaka selluloosapitoinen materiaali erittäin pienikokoiseksi raaka-aineeksi tarkoituksella voida poistaa ligniini helposti tästä raaka-aineesta. On todettu edullisimmaksi, jos raaka-aineen keskimääräinen osasten suuruus ei ole suurempi kuin noin 3 mm. Raaka-aine on edullisesti tarpeeksi pientä niin, että laimennettuna se kulkee seulan n:o 20 (mesh) lävitse. Käytettäessä helposti hydrolysoituvia tärkkelys- tai sokeripitoisia raaka-aineita, kuten viljan jyviä tai sokerijuurikasta, ei raaka-aineosasten keskimääräisen suuruuden tarvitse olla näin pieni. Taloudelliselta kannalta katsottuna on märkäjauhinlaitteiden, kuten kuviossa 2 esitetyn jauhinlaitteen 14, todettu olevan tehokkaamman ja käyttävän vähemmän energiaa kuin kuivajauhinlaitteiden. Lisäksi on kuuman veden (lähellä kiehumispistettään olevan) käytön todettu edistävän jauhamisprosessia.

Saatuun raaka-aineeseen 16 kohdistetaan seuraavaksi ligniininpoistokäsittely 20, jossa raaka-aineen kolme pääaineosaa (selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini) erotetaan toisistaan. Ligniininpoistokäsittelyn alustavassa vaiheessa poistetaan hemiselluloosa yhdessä helposti liukenevien tärkkelysten ja sokereiden kanssa. Raaka-aine 16 laimennetaan vedellä, yhdistetään laimean hapon 22 kanssa ja kuumennetaan keittokattilassa 24 korotetussa lämpötilassa ja vähäisessä ylipaineessa. Vaikkakin happoa 22, joka on edullisesti rikkihappo, voidaan lisätä väkevyydessä aina 20 tilavuus-%, on väkevyydet noin 0,5-2,0 % yleensä todettu riittäviksi. Todellisuudessa tällaiset alhaisemmat väkevyydet on todettu edullisiksi niin, että vetyionin vaikutus on rajoitettu, so. vetyioniväkevyys ei ole riittävän korkea hydrolysoimaan hemiselluloosaa. Vaikkakin tämän ligniininpoistokäsittelyn vaihe voidaan toteuttaa laajalla lämpötila- ja painealueella, on todettu edulliseksi kuumentaa raaka-ainetta lämpötilassa noin 93-149°C paineessa noin 0,35-3,5 kp/cm² noin 2-10 minuutin ajan samalla sekoittaen. (Ellei muuta ole mainittu, ovat kaikki paineet esitetty suhteessa ilmakehän paineeseen eikä absoluuttisina paineina). Edullisia olosuhteita ovat lämpötila noin 107°C ja paine noin 1 kp/cm² noin 3-6 minuutin pituisen ajan.

Jatkuvassa valmistusmenetelmässä on tämän johdosta edullista sekoittaa happo 22 raaka-aineen 16 kanssa ja pumpata tämän jälkeen jatkuvasti saatu hapan raaka-aineliuos keittokattilan 24 toiseen päähän. Kattilassa 24 suoritetaan sekoittaminen ja raaka-aineliuos poistetaan kattilan toisesta päästä sopivan käsittelyajan jälkeen. On myös todettu edulliseksi käyttää tällaisessa jatkuvassa valmistusmenetelmässä sellaista keittokattilaa, joka kykenee kuumentamaan raaka-aineliuoksen nopeasti keittolämpötilaan. Tämä voidaan toteuttaa hel-

posti käyttäen suihkukuumennuslaitetta 26, joka johtaa höyryä kauttaaltaan raaka-aineliuokseen sen tullessa keittokattilaan. On luonnollista, että voidaan käyttää myös muuntyyppisiä kuumennuslaitteita (esimerkiksi sellaisia, joissa käytetään höyrykierukoita).

Tässä vaiheessa voidaan neutraloimisainetta 28 lisätä kohdassa 30 happamaan raaka-aineliuokseen, kun se poistetaan keittokattilasta 24, siksi, kunnes on aikaansaatu pH-arvo noin 4,0-6,0. Jos hapan raaka-aine neutraloidaan, ovat edullisimpia neutraloimisaineita natriumkarbonaatti ja natriumbikarbonaatti. Erotuslaite 32 suodattaa saadun liuoksen (sisältää helposti liukenevia tärkkelyksiä, sokereita ja hemiselluloosaa 34) erilleen kiinteistä aineista (sisältää selluloosan ja ligniinin). Hemiselluloosa 34 on tällöin valmista hapanta hydrolyysikäsittelyä varten keittokattilassa 68, jota käsitellään yksityiskohtaisemmin jäljempänä. Hemiselluloosa 34 voidaan yhdistää kohdassa 62 selluloosan kanssa (sen jälkeen, kun selluloosasta on poistettu ligniini) ennen hydrolyysiä, tai se voidaan hydrolysoida ja käyttää erikseen. Koska hemiselluloosapitoinen liuos on hapotettava uudelleen seuraavan hydrolyysivaiheen aikana ja koska neutralointi ei yleensä ole välttämätön hemiselluloosan liuottamiseksi liuokseen, on todettu, että neutraloimisvaihe voidaan yleensä jättää pois.

Ne kiinteät aineet, jotka on erotettu hemiselluloosaliuoksesta, käsitellään tämän jälkeen ligniinin erottamiseksi selluloosasta. Tämä voidaan toteuttaa erilaisin menetelmin. Erään menetelmän mukaisesti, joka on esitetty kuviossa 2, kiinteät aineet laimennetaan vedellä ja sekoitetaan kohdassa 36 kadokseeniliuottimen 38 kanssa (etyleenidiamiini-kationi, jonka väkevyys vedessä noin 25 tilavuus-%), jota käytetään noin 10 % 20 tilavuus-% kohden vettä. Saatu liuos pumpataan keittokattilaan 40, joka on edullisesti muodostettu sellai-

seksi, että kattilaan tuleva liuos kuumennetaan nopeasti suihkukuumennuslaitteen 42 avulla. Keittokattilassa 40 oleva liuos kuumennetaan korotettuun lämpötilaan noin $65-116^{\circ}\text{C}$ ja paineeseen, joka on noin ilmakehän paineesta aina noin paineeseen 1 kp/cm^2 , 2-10 minuutin kuluessa samalla sekoittaen. Näiden olosuhteiden on todettu olevan riittävien niiden ligniinisidosten katkaisemiseksi, jotka ympäröivät selluloosaa ja selluloosarakenteen hajottamiseksi niin, että selluloosa liukenee liuokseen. On huomattava, että voidaan tarvita pidempää viipymisaikaa tai korkeampaa lämpötilaa ja painetta riippuen käytetystä selluloosapitoisesta raaka-aineesta, siitä kuinka selluloosa on sitoutunut ligniiniin, ja siitä koosta, johon selluloosapitoinen raaka-aine on jauhettu. Edulliset olosuhteet muodostavat lämpötila noin 93°C ilmakehän paineessa viipymisajan ollessa 3-6 min.

Liukenemattomat kiinteät aineet, jotka sisältävät pääosan ligniiniä 44, voidaan suodattaa erilleen selluloosapitoisesta liuoksesta erotuslaitteessa 46. Kiinteä ligniini 44 voidaan kuivata esimerkiksi tyhjökuivauslaitteessa 48 ja käyttää tämän jälkeen kuumennuslaitteen 50 polttoaineena, josta lämpö johdetaan koko valmistuskäsittelyyn. Sivutuotteiden uudelleenkierto, kuten ligniinin hyväksikäyttö, voi olla huomattava tekijä keksinnön mukaisen etanolin valmistusmenetelmän kannalta katsottuna.

On huomattava, ettei ligniiniä tarvitse erottaa selluloosaliuoksesta prosessin tässä vaiheessa, koska ligniini ei hajoa seuraavassa hydrolyysikäsittelyssä. Esim. määrätynlaisessa käsittelyjärjestelmässä voi olla helpompaa toteuttaa tällainen ligniinin erottaminen selluloosan hydrolysoinnin jälkeen. Tällainen suodattaminen voidaan toteuttaa helposti sen jälkeen, kun seos on

jäähdytetty jäähdytyslaitteessa 86. Käsittelyn tässä vaiheessa seos ei ole voimakkaasti hapan eikä vomakkaasti emäksinen. Ligniininpoistokäsittelyssä käytettyjen voimakkaiden happojen tai emästen läsnäolo voi aiheuttaa käyttövaikeuksia erotuslaitteessa 46.

Selluloosapitoinen kadokseeniliuos jäähdytetään sitten jäähdytysastiassa 54 ja laimennetaan vedellä. Liuoksen 52 jäähtyessä saostuu selluloosa pehmeinä höytäleinä, jotka voidaan erottaa suodattamalla kadokseeniliuottimesta erottajassa 56. Kadokseeniliuotin 38 voidaan sitten kierrättää uudelleen, kuten kuviossa 2 on esitetty. Saatu pehmeä, höytäleimäinen selluloosa 58 on hydrolysoitava hapon avulla nopeasti, sillä muussa tapauksessa pehmeät höytäleet kovettuvat ja tulevat vastustuskykyisiksi happohydrolyysiin nähden. Se seikka, että on välttämätöntä hydrolysoida pehmeät höytäleet nopeasti niiden muodostumisen jälkeen, on eräs tärkeä syy siihen, miksi alan asiantuntijat eivät tätä ennen ole kyenneet käyttämään selluloosapitoisia raaka-aineita aikaisemmin tunnetuissa jaksottaisissa menetelmissä.

Vaihtoehtoisena käsittelynä kadokseeni-käsittelyn kanssa ligniinin poistamiseksi selluloosasta voidaan käyttää väkevää rikkihappoa. Tällaisessa käsittelymenetelmässä lisätään rikkihappoa väkevyydessä noin 60-90 paino-% ja edullisesti noin 72-75 % kiinteään ligniiniin ja selluloosaan, jotka on erotettu hemiselluloosaliuoksesta erottajassa 32. Myös muita happoja voidaan käyttää. Esimerkiksi kloorivetyhappo on todettu väkevyyksissä noin 30-60 %, edullisesti noin 40 %, tehokkaaksi poistamaan ligniini selluloosapitoisesta materiaalista.

Kiinteät aineet ja väkevöity happo voidaan keittää lämpötilassa noin 65-116°C noin 2-10 min (edullisesti lämpötilassa noin 93°C noin 3-6 min). Kun saatu liuos jääh-

dytetään ja laimennetaan metanolilla, saostuu selluloosa pehmeänä, höytälemäisenä aineena.

Valitettavasti on todettu, että kun ligniiniä ja selluloosaa kuumennetaan huoneen lämpötilan ylittävässä lämpötilassa väkevässä rikkihapossa, on saatu tuote usein mustaa tervamaista ainetta. Tämän tervamaisen aineen läsnäolo tekee huomattavasti monimutkaisemmaksi selluloosahöytäleiden uudelleen saostamisen ennen hydrolyysikäsitteilyä. Kun kiinteä ligniini ja selluloosa saatetaan reagoimaan väkevän rikkihapon kanssa lämpötilassa noin $15-24^{\circ}\text{C}$, saadaan harmaa kolloidaalinen liuos, jossa osa selluloosaa on hiiltynyt ja osassa sokeria on tapahtunut hajoaminen. Myös tällöin kolloidaalinen aine monimutkaistaa selluloosahöytöleiden uudelleen saostumista.

On todettu, että selluloosan oleellinen hiiltymisen ja sokereiden hajoaminen voidaan välttää jäähdyttämällä väkevä rikkihappo ja kiinteä selluloosa ja ligniini lämpötilaan välille noin -1 ja $+15^{\circ}\text{C}$ (edullisin lämpötila on välillä noin $4-10^{\circ}\text{C}$) ja antamalla reaktion sitten tapahtua samalla voimakkaasti sekoittaen noin 1-10 min ajan. Suuri happoväkevyys tällaisissa alhaisissa lämpötiloissa kykenee kuitenkin hajottamaan ligniinin ja selluloosan rakenteen ja liuottamaan selluloosan. Lisäksi tällaiset alhaiset lämpötilat hidastavat selluloosan hajoamista pienentäen vetyionien muodostumista, jotka voisivat hydrolysoida selluloosan selliboosiksi, joka ei ole käymiskykyinen. Näissä lämpötilaolosuhteissa suurin osa selluloosaa liukenee väkevään happoon. Saatu happoliuos aikaansa metanolilla laimennettuna selluloosan pehmeän, höytälemäisen sakan 58. Tätä ligniininpoistomenetelmää käytettäessä keittokattila 40 (esitetty kuviossa 2) korvataan jäähdytyskattilalla, jossa reagoivien aineiden lämpötila voidaan alentaa haluttuun arvoon. Tällainen selluloosasakka 58 voidaan eorttaa ja

hydrolysoida samalla tavoin kuin kadokseenikäsittelyä käytettäessä. On luonnollista, että happo ja metanoli kierrätetään edullisesti uudelleen.

Valmisteltaessa happohydrolyysiprosessia laimennetaan selluloosa 58 (pehmeiden höytäleiden muodossa) vedellä käsittelyn helpottamiseksi ja sekoitetaan kohdassa 62 hemiselluloosan 34 kanssa. Tämä liete sekoitetaan sitten hapon 64 kanssa, joka on edullisesti rikkihappo niin, että sen väkevyydeksi vedessä saadaan noin 0,5-10 tilavuus-%. On todettu, että tämä sekoittaminen toteutetaan parhaiten jatkuvasti toimivassa lietteen sekoitussäiliössä 66 niin, että tapahtuu aineosien täydellinen sekoittuminen. Liete kuumennetaan keittoastiassa 68, edullisesti nopeasti suihkukuumentajaa 70 käyttäen, lämpötilaan noin $93-204^{\circ}\text{C}$ paineessa noin $1-14\text{ kp/cm}^2$ 2-10 minuutin kuluessa. On huomattava, että lämpötila, paine ja viipymisaika riippuvat toisistaan niin, että jokaisesta niistä voidaan vaihdella happohydrolyysikäsittelyn sopeuttamiseksi jatkuvaan valmistusmenetelmään. Esim. helposti hydrolysoituvaa tärkkelystä käytettäessä on lämpötila noin 93°C paineessa 1 kp/cm^2 riittävä. Hydrolyysiä kestävämpiä materiaaleja käytettäessä voi kuitenkin olla välttämätöntä nostaa lämpötila aina arvoon 204°C tai sen yläpuolelle, ja painetta on lisättävä vastaavasti veden höyrystymisen välttämiseksi. Tästä huolimatta edullisimmat hydrolyysiolosuhteet, jotka ovat riittävät useimmille raaka-aineille, ovat lämpötila noin 182°C ja paine noin 10 kp/cm^2 käsittelyajan ollessa 3-6 min.

Hydrolysoitu liete neutraloidaan kohdassa 74 edullisesti pH-arvoon noin 4,5-5,0, ja neutraloimisaineena 72 käytetään edullisesti natriumkarbonaattia tai natriumbikarbonaattia. Tätä hieman hapanta lietettä nimitetään nimellä "vierre", ja se on merkitty numerolla 76 kuviossa 1, ja

kolloidaalisessa muodossa sitä nimitetään nimellä "liete". Vierre on jäähdytettävä käymislämpötilaan, joka on edullisesti alueella 31-32°C. Keksinnön mukaista jatkuvaa valmistusmenetelmää käytettäessä on edullista jäähdyttää vierre käyttäen sarjaa jäähdytysvaiheita 78, jolloin pienennetään tarvittavaa energiamäärää.

Esimerkiksi johtamalla vierre paisutusjäähdyttäjään 80, voidaan lämpötila nopeasti alentaa arvoon noin 127-104°C. Hiivan ravinneaineet 82 on edullista lisätä vierteeseen tällöin, koska tässä lämpötilassa ne steriloituvat automaattisesti ja sekoittuvat täydellisesti vierteen kanssa. Hiivan, ravinneaineiden ja vierteen kuumentaminen lämpötilaan, joka ylittää 93°C, aikaansaa huomattavan edun aikaisempaan käytäntöön verrattuna estäessään bakteerien aiheuttaman käymisastian saastumisen. Vierre voidaan sitten pumpata tyhjö-paisuntajäähdyttäjään 84, jonka muodostaa edullisesti barometrinen lauhduttaja ja suihkutusalus, jossa se jäähdytetään edelleen lämpötilaan noin 71-49°C. Vierre pumpataan sitten jäähdyttäjän 86 kautta, jossa lisätään jäähdytysvettä liuoksen saatamiseksi käymislämpötilaan, ja pH säädetään arvoon noin 4,5-5,0. Tässä vaiheessa vierre on valmista käymisprosessia 90 varten.

On ymmärrettävää, että ne menetelmät, joita käytetään edellä kuvatulla tavalla selluloosapitoisten materiaalien ligniinin poistoon ja hydrolyysiin, ovat suhteellisen voimakkaita, koska voimakas happo tai emäs on välttämätön ligniinin ja selluloosan erottamiseksi toisistaan. Lisäksi nämä ligniininpoistokäsittelyt vaativat kalliita laitteistoja reagoivan hapon, emäksen ja metanolin uudelleenkierrättämiseksi. Tällaiset uudelleenkierrätyslaitteet voivat muodostaa aina 40 % alkoholin valmistuslaitteiston kokonaiskustannuksista. Tällaisen uudelleenkierrätyslaitteiston toiminta voi kuitenkin säästää aina

60 % koko valmistusmenetelmän energiakustannuksista.

Eräs vaihtoehtoinen menetelmä edellä kuvatulle ligniininpoistokäsittelylle, jossa vältetään happojen ja emästen käyttöä, on myös kehitetty. On todettu, että kuumennettaessa selluloosapitoisia materiaaleja paineen alaisina höyryn läsnäollessa lämpötilassa noin 204°C , alkavat selluloosan solut pehmetä, ja että kun näitä materiaaleja kuumennetaan lämpötilaan noin 249°C , tulee selluloosa käytännöllisesti katsoen amorfiseksi. Lämpötiloissa noin 249°C ja vastaavassa korkeassa paineessa absorboivat selluloosasolut höyrystä vettä solujen väliseen tilaan ja (paineesta johtuen) soluseinien lävitse itse soluihin. Seurauksena tästä solut hydratoituvat. Saattamalla nämä hydratoidut selluloosasolut nopeasti ilmakehän paineeseen, laajenee soluissa ja niiden välissä oleva vesi räjähdysmäisesti hajottaen selluloosan kiteisen rakenteen ja katkaisten ligniinisidokset. Laajenevan vesihöyryn vaikutus, sen joutuessa ilmakehän paineeseen, joka ilmiö on verrattavissa "maissijyvien räiskymiseen", on se, että selluloosan solurakenne hajoaa helposti, jolloin selluloosa voidaan hydrolysoida helposti hapon avulla seuraavassa hydrolyysikäsittelyssä.

Tässä menetelmässä, joka on kuvattu kuviossa 5, pumpataan ligniinin ja selluloosan muodostamat kiinteät aineet (erottajasta 32) selluloosan keittokattilaan 240°C , jota pidetään höyrypaineessa noin $42\text{--}100\text{ kp/cm}^2$ (joka tavanomaisten höyrytaulukoiden mukaisesti vaatii lämpötiloja noin $250\text{--}315^{\circ}\text{C}$), noin 3-30 minuutin ajaksi. Edullisimmat olosuhteet ovat noin 50 kp/cm^2 (vastaa lämpötilaa noin 260°C) noin 10-15 minuutin ajan. Paineita noin $42\text{--}50\text{ kp/cm}^2$ vaaditaan, jotta solut tulisivat riittävän hydratoiduiksi niin, että tapahtuu niiden nopea hajoaminen solujen joutuessa ilmakehän paineeseen. Lisäksi on toivottavaa minimoida se lämpötila, johon

selluloosapitoiset raaka-aineet joutuvat, koska liian korkea lämpötila voi hiillyttää selluloosan. Näin ol-
len on edullista, että tämän hajottamismenetelmän käyttö rajoitetaan suhteellisen ahtaille paine- ja lämpötila-
alueille. On luonnollista, että se aika, joka tarvitaan selluloosasolujen hydratoimiseksi, vaihtelee riippuen käytetyn raaka-aineen laadusta. Lisäksi voidaan käyttää pinta-aktiivisia aineita vesimolekyylien pintajännityk-
sen pienentämiseksi, jolloin mahdollistetaan selluloosa-
pitoisten materiaalien nopeampi hydratoituminen ja vas-
taava käsittelyajan pieneneminen.

Hydratoidut materiaalit suihkutetaan sitten paisunta-
kammioon 242, jota pidetään suunnilleen ilmakehän pai-
neessa. Nopea hydratoitujen selluloosapitoisten materiaa-
lien johtaminen paineesta noin $42-100 \text{ kp/cm}^2$ ilmakehän
paineeseen aikaansaa ligniinin hajoamisen ja selluloosa-
solujen paljastumisen. Toisin kuin sellaiset ligniinin-
poistomenetelmät, joissa käytetään voimakasta happoa
tai emästä (käsitelty edellä), jolloin selluloosa liuke-
nee, ei mainittu hajottamiskäsittely erota ligniiniä ja
selluloosaa toisistaan, vaan lähinnä paljastaa selluloo-
san niin, että se voidaan helposti hydrolysoida.

Hydrolyysin valmistusvaiheessa yhdistetään saatu liete
(sen poistuessa paisuntakammioista 242) kohdassa 244 hemi-
selluloosan 34 kanssa. Tämä liete sekoitetaan sitten ha-
pon 246 kanssa, joka on edullisesti rikkihappo, väkevyy-
teen noin 0,5-10 %, jatkuvassa sekoitussäiliössä 248,
väkevyyden ollessa edullisimmin noin 0,5 %. Liete hydro-
lysoidaan keittokattilassa 250 samoissa olosuhteissa,
jotka edellä on mainittu kysymyksen ollessa kuvion 2
keittoastiassa 68 suoritettavasta hydrolyysistä. Sellu-
loosa hydrolysoituu helposti tällaisissa olosuhteissa
ligniinin pysyessä muuttumattomana hapon vaikuttaessa
kuvatuissa paineissa ja lämpötiloissa.

Hydrolysoitu liete jäähdytetään johtamalla paisuntajäähd-
dyttäjään 252. Liete neutraloidaan sitten kohdassa 254
neutraloimisaineella 256. Käsittelyn tässä kohdassa so-
kerit ovat liuoksena, kun taas ligniini, mahdollisesti
liukenematon selluloosa ja muut raaka-aineen hydrolysoi-
tumattomat aineosat (kuten plastiset tai muut monimut-
kaiset molekyylit, joita voi olla läsnä raaka-aineessa,
kuten kunnallisessa jätteessä) ovat kiinteinä aineina.
Nämä kiinteät aineet voidaan erottaa helposti kohdassa
258, kuivata ja käyttää sitten hyväksi edellä kuvatulla
tavalla. Vaikkakin tällöin voidaan käyttää mitä hyvänsä
tavanomaista erotustekniikkaa, muodostaa erään sopivan
kiinteiden aineiden erotusmenetelmän käymiskykyisistä
sokereista (tai vierteestä) tyhjösuodatushinnan käyttö,
joka erottaa kiinteät aineet liuoksesta tyhjön avulla.
Eräs huomattava tyhjösuodattimen etu on se, että se jääh-
dyttää samanaikaisesti riittävästi liuosta ennen käymis-
tä jäähdytyslaitteita 84 ja 86 (esitetty kuviossa 2)
käyttämättä. Sen jälkeen, kun hiivaravintoaineet 260 on
lisätty sokeripitoiseen liuokseen (so. vierteeseen) ja on
suoritettu mahdolliset pienemmät liuoksen lämpötilan ja
pH-arvon säädöt, on liuos valmis käyttämistä varten.

On erikoisesti huomattava, että vierre, joka on valmis-
tettu selluloosapitoisista raaka-aineista keksinnön
mukaista menetelmää käyttäen, sisältää erittäin suuren
määrän yksinkertaisia sokereita, jotka ovat helposti
käymiskelpoisia. Täten melkein kaikki sokerit muuttuvat
alkoholiksi käymisprosessissa. Lisäksi toisin, kuin tun-
netuissa menetelmissä, ei tarvita mallasentsyymien li-
säämistä vierteeseen tarkoituksella muuttaa dekstriinit
käymiskelpoisiksi sokereiksi.

Keksintö käsittää kolme vaihtoehtoista menetelmää,
joissa vierteessä olevat sokerit käytetään alkoholiksi
ja alkoholi puhdistetaan. Nämä vaihtoehtoiset menetelmät

on esitetty kuvioissa 3, 4 ja 6 ja niitä käsitellään jäljempänä erikseen. Ensimmäisen menetelmän mukaisesti, joka on esitetty kuviossa 3, pumpataan vierre (joka on jäähdytetty lämpötilaan noin $31-32^{\circ}\text{C}$, jonka pH on säädetty arvoon noin 4,5-5,0 ja joka on laimennettu vedellä niin, että se sisältää sokereita noin 15-25 paino-%) primääriseen käymisastiaan 92, jossa sen viipymisaika on noin 6-11 tuntia, mutta edullisesti noin 8 tuntia. Astia 92 on varustettu sekoituslaitteilla 94, joissa on edullisesti sellaiset laitteet, jotka kykenevät pitämään vierreliuoksen mainitulla edullisella käymislämpötila-alueella. Koska käymisprosessi on eksoterminen, on tarpeen mukaan käytettävä liuoksen jäähdytyslaitteita. Täten, mikäli säiliön 92 ympäristö on kylmä, on käytettävä liuoksen kuumennuslaitteita käymislämpötilan ylläpitämiseksi.

Silloin tällöin (kuten kunkin jakson alussa) on lisättävä riittävästi hiivaa (edullisesti panimohiivaa), jota yleisesti on merkitty numerolla 88 kuviossa 1, primääriseen käymisastiaan niin, että hiivasolujen määrä on noin 100 miljoonaa solua per ml 4 tunnin kuluessa. On todettu, että keksinnön olosuhteissa hiiva lisääntyy jatkuvasti käymisen aikana riittävällä nopeudella tämän optimimäärän aikaansaamiseksi.

Kun vierteessä tapahtuu käyminen, muodostuu etanolia ja hiilidioksidia vastaavasti prosenttimäärissä noin 51-49 %. Toisin kuin aikaisemmin tunnetussa jaksottaisessa menetelmässä, jossa hiilidioksidin annetaan poistua ilmakehään tai otetaan talteen myytäväksi sivutuotteena, on todettu edulliseksi käyttää hyväksi muodostunutta hiilidioksidia, jota esitetään numerolla 96, sen muuttamiseksi muiksi käyttökelpoisiksi tuotteiksi, kuten jäljempänä esitetään.

Ensimmäisessä käymisastiassa 92 on edullisesti vakio-

tasolla oleva ylijuoksu toiseen käymisastiaan 98, jossa käymistä jatketaan vielä noin 2-5 tuntia, edullisesti noin 3 tuntia. Vaikkakin keksinnön piiriin kuuluu myös se sovellutusmuoto, jossa on ainoastaan yksi käymisastia, jossa viipymisaika säädetään vastaavasti, on todettu edulliseksi käyttää hyväksi tällaista toista käymisastiaa, koska se auttaa vierteessä olevien sokereiden melkein täydellisen käymisen aikaansaamista. Tällainen järjestelmä mahdollistaa myös hitaammin käyvien sokereiden pysymisen käymisastioissa pidemmän aikaa tarkoituksella täydentää käymisprosessi. Tämä aikaansaadaan sen johdosta, että etanolin ominaispaine (noin 1,0) on alhaisempi kuin vierteen ominaispaine (noin 1,16 sokeripitoisuudesta riippuen), ja täten etanolilla on taipumus nousta yläosaan ja siirtyä nopeammin seuraaviin käsittelyvaiheisiin. Jälkimmäinen käymisastia 98 on myös varustettu sekoituslaitteella ja laitteilla 99 tarkoituksella ylläpitää sopiva käymislämpötila. Kokonaiskäymisaika on täten noin 8-15 tuntia, edullisesti noin 11 tuntia.

Jälkimmäisestä käymisastiasta pumpataan etanolipitoinen liuos tislauksjärjestelmään, jota on merkitty numerolla 100, ja jossa se kuumennetaan kuumennuslaitteessa 102, joka sijaitsee tislaustornin 104 alaosassa. Käyttäen hyväksi tislaustornista saatuja kuumennettuja höyryjä, kykenee kuumennuslaite 102 nostamaan tislattavan liuoksen lämpötilan taloudellisesti edullisesti.

Eräs esillä olevan keksinnön erikoispiirteistä on se korkea lämpötila ja alhainen paine, jossa tislaustorni toimii. Sovittamalla tyhjäpumppu 106 tislaustornin 104 yläosaan, pienennetään tornissa vallitsevaa painetta. Vaikkakin tyhjätislausta on käytetty hyväksi synteettisiä vitamiineja valmistavassa teollisuudessa, on tällaisia erittäin alhaisia lämpötiloja käytetty tar-

koituksella suojata vitamiinien hajoaminen. Keksinnön mukaisessa menetelmässä on kuitenkin edullista kuumentaa etanolipitoinen liuos mahdollisimman kuumaksi, edullisesti alueelle noin $32-82^{\circ}\text{C}$ niin, että se höyrystyy nopeasti tislautornissa. On huomattava, että etanolipitoisen liuoksen lämpötila ylittää etanolin kiehumispisteen tislautornissa vallitsevissa paineissa, jotka paineet pidetään mahdollisimman alhaisina, edullisesti noin $0,14-0,7 \text{ kp/cm}^2$. Tämä korkean lämpötilan ja alhaisen paineen muodostama sekajärjestelmä mahdollistaa etanolin tarkemman erottamisen kuin tavanomaisissa tislautorneissa tai alhaisessa lämpötilassa toimivissa tyhjötislautorneissa.

Tislautornin tehokkuus riippuu sen kyyvstä vaihtaa aineosia nopeasti neste- ja kaasufaasien välillä, joka taas riippuu höyryn ja nesteen välisestä pinta-alasta ja höyryn virtausominaisuuksista. Korkeassa lämpötilassa ja alhaisessa paineessa toimiva järjestelmä lisää ylöspäin virtaavan höyryn nopeutta lisäten täten nesteen ja höyryn välistä pinta-alaa ja aikaansaaden kasvaneen erotusvaikutuksen tislautornissa. Täten osa höyrystä lauhtuu ja putoaa alaspäin tornissa, jolloin törmäysvoima on paljon suurempi kuin tavanomaisissa torneissa. Samanaikaisesti tyhjö muuttaa kokonaispainetta tehden erottumisen helpommaksi johtuen siitä, että aineosien suhteellinen haihtuvuus muuttuu. On luonnollisesti pidettävä huolta siitä, että tyhjön aiheuttamat ylöspäin suunnatut voimat eivät ole niin suuret, että ne aiheuttavat nestepisaroiden sellaisen nostovoiman ylöspäin, joka on suurempi kuin näihin pisaroihin kohdistuva painovoima.

Vaikkakin on ymmärrettävää, että erilaiset tavanomaiset tislautornit toimivat tyydyttävästi keksintöä toteutettaessa, esitetään seuraavassa kuvaavassa mielessä eräs

tällaisen tornin toteuttamismuoto. Etanolipitoinen liuos pumpataan tislautustornin alaosaan tornin halkaisijan ollessa 90 cm ja korkeuden 14,4 m, jolloin tornin alaosa toimii erotusvyöhykkeenä, jossa on noin 20 rei'itettyä levyä, ja ylempi osa erotuskolonnina, jossa on suunnilleen 26 kuplia kokoavaa levyä. Johtuen siitä, että tislautus toteutetaan alipaineessa, on suuri poikkileikkauspinta-ala edullinen niin, ettei höyryn liikettä ylöspäin estä alipaineen aikaansaama höyryn laajeneminen. Muussa tapauksessa tislautustornin tehokkuus pieninisi huomattavasti. Höyryä johdetaan tulevaan liuokseen paineella noin $0,21 \text{ kp/cm}^2$, jolloin liuos kuumennetaan kiehumispisteeseensä. Näin ollen etanoli höyrystyy välittömästi tullessaan tislautustorniin.

Tyhjöpumppu 106 pienentää painetta tislautustornin yläosassa edullisesti 1,4-2,1 kp/cm. Tästä on seurauksena, että etanolipitoinen kaasu nousee nopeasti tornin lävitse. Höyryn virratessa ylöspäin tornissa törmää se vesi- ja etanolipisaroihin, jotka ovat lauhtuneet, ja tästä on seurauksena erotusvaikutus, jolloin pääasiallisesti vesi palautuu tislautustornin pohjalle ja etanoli joutuu tornin yläosassa olevaan poistoaukkoon. Jos höyryä esiintyy tornin yläosassa, se voidaan helposti lauhduttaa jäähdyttämällä kohdassa 108.

Osa tislettä 110 palautetaan edullisesti torniin palautusjäähdytettynä nesteenä erotusvaikutuksen lisäämiseksi ja tisleen väkevyyden säätämiseksi. Etanolitisleen jäljellä oleva osa johdetaan lopulliseen käsitteilyyn 112. Säätämällä sen tisleen määrää, joka palautetaan torniin, voidaan säätää saadun etanolituotteen väkevyyttä. Esimerkiksi antamalla tisleen huomattavan osan palautua torniin, palautusjäähdytysvaikutus lisääntyy niin, että tisle saa suuremman etanoliväkevyyden. Tällöin voidaan aikaansaada etanoliväkevyyksiä noin

95 %. Haluttaessa väkevyyksiä ainoastaan 70-75 %, kuten sekoitetussa etanoliperusteisessa polttoaineessa, palautetaan torniin pienempi tisle määrä.

Liuoksen tislaantumattomat aineosat tai jäännökset, jotka jäävät tislaustornin alaosaan, voidaan poistaa jatkuvasti ja kuivata esim. tyhjökuivaajassa 114. Kun lähtöaineena käytetyt selluloosapitoiset materiaalit ovat puujätteitä tai viljasta peräisin olevia materiaaleja, voidaan kuivattua jäännöstä käyttää lisänä eläinten rehussa tai lannoitusaineena. Kun lähtöaineena käytetty selluloosapitoinen materiaali on kunnallisjätettä tai teollisuusjätettä, voidaan kuivattua jäännöstä käyttää polttoaineena kuumennuslaitoksissa tai lannoitteena.

Toinen keksinnön mukainen menetelmä, jolla sokerit käytetään alkoholiksi ja alkoholi puhdistetaan, eliminoi tavanomaisen tislauslaitteiston tarpeen. On huomattava, että tavanomaisen tislaustornin eliminoituminen etanolin valmistusmenetelmässä on huomattava, koska torni edustaa huomattavaa prosenttimäärää kokonaispääomakustannuksista, jotka tarvitaan tällaisen etanolin valmistuslaitteiston aikaansaamiseksi, ja sillä on eräs kaikkein korkeimmista energian kulutuksista tällaisessa valmistuslaitteistossa. Tällainen vaihtoehtoinen käymisprosessin toteuttamismuoto, jota on yleisesti esitetty numerolla 190 (kuviossa 1), on esitetty kaaviollisesti kuviossa 4. Vierre pumpataan käymissäiliöön 192 samoissa lämpötilaolosuhteissa, jotka edellä on esitetty. Pääeroavaisuutena on se, että osa käymisprosessin aikana muodostunutta hiilidioksidia kierrätetään uudelleen käymisastian pohjalle ja sen annetaan kulkea käymisastiassa olevan vierteen lävitse. (On luonnollista, että voidaan käyttää myös muita sellaisia kaasuja, jotka eivät estä käymisprosessia). Tällainen paineenalaisen hienojakoisen

hiilidioksidin johtaminen suuttimen 194 lävitse käymisastiaan kuljettaa etanolin ja veden seoksen käymisliuoksesta kaasun muodossa. On todettu, että edullisin hiilidioksidin virtausmäärä on noin 0,28-1,4 litraa minuutissa 1 litraa kohden käymisastiassa olevaa liuosta. Saattamalla käymisastia vähäiseen alipaineeseen (alentamalla painetta aina arvoon $0,35 \text{ kp/cm}^2$) esim. tyhjöpumpon 196 avulla, kuljettaa hiilidioksidi rikkaamman etanoliseoksen astiasta, jolloin se voidaan lauhduttaa ja erottaa hiilidioksidista lauhduttajassa 198. Etanoli, jonka väkevyys on noin 95 %, voidaan sitten johtaa lopulliseen käsittelyyn sitä enempää tislaamatta.

On huomattava, että poreileva hiilidioksidi poistaa etanolin, johon nähden hiilidioksidilla on affiniteettia, törmäillessään käymisliuoksen kanssa (samalla tavoin kuin levyt tislaustornissa). On edullista, että hiilidioksidi on hienojakoista ja hyvin hajaantunutta niin, että se joutuu kosketuksiin koko käymisastiassa olevan vierteen kanssa. Tämä voidaan aikaansaada käyttäen jotain sopivaa hajotuspäätä, edullisesti hiiltä tai aloksiittia olevaa hajotuspäätä. Vaikkakin on edullista käyttää lämpötilan säätölaitteita 200 käymisliuoksen määrätyn lämpötilan ylläpitämiseksi, ei ole välttämätöntä käyttää sekoituslaitteita, koska poreileva hiilidioksidi aikaansaa riittävän sekoittumisen.

Käymisliuoksen se osa, joka ei sisällä etanolia, mutta joka sisältää kuolleet hiivasolut, poistetaan vähitellen käymisastiasta ylijouksun 212 kautta käymisastian 192 yläosassa, kuivataan (esimerkiksi tyhjökuivaajan 214 avulla) ja sitä käytetään eläinrehun lisänä, polttoaineena tai lannoitteena.

Etanoli, joka on lauhdutettu poistuessaan tislaustornista 104 (kuvio 3) tai poistuessaan käymissäiliöstä 192 (kuvio 4), johdetaan lopulliseen käsittelyyn 112, jossa

se voidaan dehydrata kohdassa 116 bentseenitislauksen tai suoladehydraation avulla, se voidaan denaturoida metanolilla 120 tai jollain muulla sopivalla aineella ja/tai varastoida. Etanoli voidaan myös sekoittaa kohdassa 117 muiden aineosien kanssa, joita on yleisesti merkitty numerolla 118, etanoliperusteisen polttoaineen valmistamiseksi.

Kolmas keksinnön mukainen menetelmä, jonka avulla sokereita käytetään alkoholiksi ja alkoholi puhdistetaan, on suunnattu etanolin poistamiseksi vierteestä ja sen tislaukseksi käytännöllisesti katsoen vedettömään tilaan. Kuten kuviosta 6 ilmenee, pumpataan vierre primääriseen käymisastiaan 262, jossa se viipyy noin 3-6 tuntia, edullisesti noin 4 tuntia. Vaikka tämä viipymisaika on erittäin lyhyt verrattuna aikaisemmin tunnettuihin menetelmiin (ja muihin keksinnön mukaisiin menetelmiin), käytetään pääosa sokereista tämän ajan kuluessa jäljempänä esitetyissä olosuhteissa, jolloin on mahdollista ylläpitää hiivasolujen määrä aina arvossa 500 miljoonaa per ml. Tämän edun merkitys on ilmeinen sen seikan perusteella, että aikaisemmissa menetelmissä on mahdollista ylläpitää ainoastaan korkeintaan 70-100 miljoonaa hiivasolua sisältävää kantaa per ml.

Eräs syy siihen, että näin suurta hiivakantaa voidaan ylläpitää on se, että käymisen aikana muodostunut etanoli poistetaan jatkuvasti käymisastiasta 262. Etanoli ei täten ole käymisprosessin esteenä. Etanoli poistetaan käymisastiasta aikaansaamalla jatkuvasti tyhjö, jonka suuruus on noin 500-650 mm Hg, edullisesti noin 625 mm Hg. Lisäksi johdetaan hiilidioksidia kohdassa 264 käymisvierteen lävitse etanolin poistamisen edistämiseksi käymisvierteestä. (Pieniä happimääriä johdetaan myös käymisvierteen lävitse hiivakannan ylläpitämisen edistämiseksi). Tekemällä etanoliväkevyys astiassa 262 mahdol-

lisimman pieneksi on todettu, että käymisprosessissa voidaan käyttää niinkin väkeviä sokeriliuoksia kuin 40-50 %:sia verrattuna aikaisemmin tunnettuihin menetelmiin, jotka yleensä ovat rajoitetut sellaisiin sokeriliuoksiin, joiden väkevyys on pienempi kuin 10-20 %.

On huomattava, että voi olla välttämätöntä lisätä lämpöä primääriseen käymisastiaan, koska etanolin jatkuva haihduttaminen vierteestä voisi muutoin alentaa lämpötilaa nopeasti edullisen käymislämpötilan alapuolelle. Kuten mainittiin, niin suurin osa sokereista käytetään vierteen ollessa primäärisessä käymisastiassa 262. Siitä huolimatta tapahtuu jatkuva ylivirtaus toiseen käymisastiaan 266, jossa sokerin loppuosa käytetään ja etanoli poistetaan tyhjössä. Toinen käymisastia toimii myös uudelleenkierrätyskohtana, koska kuolleilla hiivasoluilla (jotka kelluvat) on taipumus joutua astian yläosaan, jossa ne lopuksi virtaavat ylijuuksun kautta laskeutumissäiliöön 268. Elävät hiivasolut joutuvat kosketuksiin yhä vähenevän ravinneainemäärän kanssa ja vajoavat astian 266 pohjalle, josta ne kierrätetään uudelleen kohdassa 270 primääriseen käymisastiaan 262. Palauttamalla laimentamattomat hiivasolut primääriseen käymisastiaan, ylläpidetään tässä korkeata hiivasolujen väkevyyttä ilman, että tarvitsee jatkuvasti lisätä huomattavia hiivamääriä. Kiinteät aineet, jotka kerääntyvät laskeutumissäiliöön 268, erotetaan ruuvipuristimen 272 avulla ja kuivataan. Nämä kiinteät aineet muodostavat edullisen karjanrehun lisäaineen, koska ne sisältävät proteiineja, raskaita sokereita ja muita orgaanisia yhdisteitä.

Kuten kuviosta 6 ilmenee, niin käymisastioista 262 ja 264 tuleva etanolihöyry johdetaan suoraan tislaustorniin 274 höyryfaasissa. Kokeet ovat osoittaneet, että etanolin (joka on yhä kaasumaisessa tilassa) minimiväkevyys on noin 15-20 % sen tullessa tislaustorniin. Tämä

on huomattavaa verrattuna tavanomaisiin tislaustorneihin, joissa etanolipitoisuus on ainoastaan noin 4-10 % siitä nesteliuoksesta, joka tulee torniin ja jossa etanoli on haihdutettava nesteestä tämän tultua tislaustorniin. Koska etanoliväkevyys on paljon suurempi (keksinnön mukaisesti) sen joutuessa tislaustorniin, vaaditaan tornilta pienempi erottamiskyky.

Tyhjöpumppu 280 aikaansaa tislaustorniin noin 500-650 mm Hg suuruisen tyhjän tämän ollessa edullisesti noin 625 mm Hg. Tämä huomattavasti alennettu paine mahdollistaa etanolin huomattavasti suuremman erottumisen. Lisäksi alentunut paine pienentää etanolin ja veden aseotrooppisuutta niin, että saatu tuote sisältää etanolia noin 99,6 % (verrattuna siihen, että ilmakehän paineessa voidaan saada 95 %:sta etanolia) ainoastaan yhden tislaustornissa tapahtuvan käsittelyn jälkeen. Saatu etanoli täyttää täten 99,3 %:n suuruisen vedettömän etanolin vaatimuksen ilman, että sitä tarvitsee käsitellä kalliin bentseenitislauks käsittelyn tai sen tapaisen avulla. On todettu, että etanolin tullessa tislaustorniin kaasufaasissa ja alipaineen ollessa noin 625 mm Hg, on lämpötila tornin pohjalla noin 43°C ja tislaustornin keskiosassa noin 32°C.

Tislaustornista 274 poistuva etanoli nesteytetään lauhduttajassa 276. Osa etanolia johdetaan palautusjäähdytysrummun 284 kautta ja kierrätetään sitten takaisin tislaustorniin kohdassa 278 tarkoituksella lisätä tornin tehokkuutta. Se hiilidioksidi, joka on erotettu etanolista palautusjäähdytysvirrassa, sisältää pienen prosenttimäärän etanolia. Tämä kaasu on tämän johdosta edullista johtaa pesulaitteen 282 kautta niin, että kaikki etanoli saadaan talteen.

Esillä olevan keksinnön eräs huomattava piirre on se, että yhtä ainutta tyhjölähdettä 280 käytetään etanolin

poistamiseksi vierteestä käymissäiliöissä 262 ja 266 ja etanolin tislaamiseksi tornissa 274. Tämä rakenne mahdollistaa alhaisemman etanoliväkevyyden ylläpitämisen käymisastioissa samalla kun tislaustorniin tulevan etanolin väkevyys pidetään suhteellisen suurena, jolloin pienennetään sitä erotusmäärää, joka on suoritettava tislaustornissa.

On huomattava, että lauhduttaja 276 on sovitettu tislaustornin 274 ja tyhjöpumpun 280 väliseen johtoon. Tämän johdosta on paljon helpompaa ylläpitää tarpeellinen tyhjä, koska etanolin lauhtuessa kohdassa 276 se lisää tyhjöä tislaustornissa. Ellei tyhjöä käytettäisi etanolin poistamiseksi käymissäiliöistä, voisi olla tarpeellista johtaa kaasua tislaustorniin, jotta torni kestäisi tyhjän vaikutuksen. Johtuen kuitenkin tyhjöjärjestelmän koordinoitua sovitukselta (sen käsittäessä tyhjöpumpun ja lauhduttajan) sekä tislaustornissa että käymissäiliöissä, pienenee tehon tarve huomattavasti.

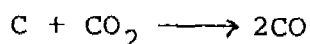
Keksinnön eräs tärkeä piirre on sen joustavuus erilaisia lähtöaineita käytettäessä. Näin ollen käytettävissä olevien lähtöaineiden vaihdellessa eri aikoina, tai kun käytettävissä on erilaisia erityyppisiä lähtöaineita, ei mitään huomattavia muutoksia tarvitse suorittaa keksinnön mukaiseen menetelmään. Esimerkiksi mikäli selluloosamassaa on saatavissa jonakin ajankohtana, voidaan se yksinkertaisesti lisätä prosessiin ennen kadokseenin lisäämistä tai ligniininpoistokäsittelyn happovaihetta, esim. venttiilin 140 kautta kuten kuviossa 2 on esitetty. Mikäli tärkkelyspitoisia materiaaleja on saatavissa, voidaan näitä lisätä juuri ennen happohydrolyysiä, esim. venttiilin 142 kautta. Jos on käytettävissä sellaisia raaka-aineita, jotka sisältävät yksinkertaisia sokereita, voidaan ne lisätä jatkuvaan menetelmään kohdassa juuri ennen käymisprosessia, esim. venttiilin 144 kautta, jolloin nämä raaka-aineet joutuvat tarpeeksi korkeaan lämpöti-

laan steriloitumista varten.

Keksinnön eräs toinen piirre on kaikkien sivutuotteiden hyväksikäyttö. Niinpä metanolia 120 denaturoimista varten, ja pääosa etanoliperusteisen polttoaineen, bentseenin 122 ja asetyleenin 124 ansiosta, voidaan valmistaa synteettisesti hiilidioksidin muuttamisyksikössä 126 siitä ylimääräisestä hiilidioksidista, joka muodostuu käymisprosessin sivutuotteena. Lisäksi voidaan lisätä etanolia valmistaa synteettisesti hiilidioksidiylimäärästä. Tällainen synteettisen etanolin valmistusmenetelmä 130 käyttää hyväkseen tätä ennen jäteaineeksi muodostunutta hiilidioksidi-sivutuotetta, joka on peräisin käymisprosessista ja lisää huomattavasti etanolisaantoa. Todellisuudessa on mahdollista lisäämättä lähtöaineena käytetyn selluloosapitoisen raaka-aineen määrää tai käsittelyastioiden ja tislauksetornien kokoa ja lukumäärää, melkein kaksinkertaistaa etanolin tuotanto.

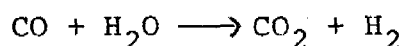
Seuraavat menetelmät, jotka ovat erikseen alalta tunnettuja, kuvaavat niitä käyttötarkoituksia, joihin hiilidioksidia voidaan käyttää. Vaikkakin tunnetaan useita menetelmiä hiilidioksidin muuttamiseksi peruskemikaaleiksi, on keksintö ainutlaatuinen, koska siinä käytetään hiilidioksidia perusraaka-aineena tärkeiden petrokemikaalien valmistamiseksi. On huomattava, että jäljempänä kuvatut saadut tuotteet, samoin kuin muut, joita voidaan valmistaa nykyistä teknologiaa käyttäen, ovat perusmateriaaleja ja nykyisin petrokemiallisen teollisuuden raaka-aineita. Keksinnön mukaisesti käytetään hyväksi petrokemiallisen teollisuuden useiden perusraaka-aineiden välisiä suhteita.

Esimerkiksi käymissäiliöistä saatu hiilidioksidi voidaan saattaa reagoimaan hiilen kanssa korotetussa lämpötilassa (kuten noin 600-1000°C) hiilimonoksidin valmistamiseksi:



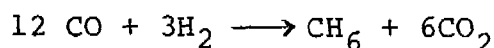
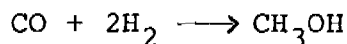
Tällaista menetelmää käytetään nykyisin terästeollisuudessa.

Hiilimonoksidi voidaan saattaa reagoimaan veden kanssa lämpötiloissa noin $200-500^{\circ}\text{C}$ niin, että muodostuu vetyä ja hiilidioksidia:



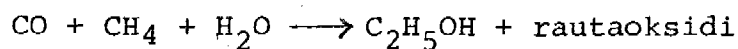
Tätä menetelmää käytetään usein hiilen ja koksen kaasuttamisessa. Niistä aineosista, jotka saadaan näistä kahdesta perusreaktiosta (hiilidioksidi, hiilimonoksidi ja vety), voidaan valmistaa useita tärkeitä petrokemikaleja.

Esimerkiksi hiilimonoksidi ja vety voidaan saattaa reagoimaan keskenään erilaisten hyvin tunnettujen sekoitetujen metallioksidikatalyyttien läsnäollessa lämpötiloissa noin $300-600^{\circ}\text{C}$ ja paineessa noin 100-200 ik. metanolin ja bentseenin muodostamiseksi:



Metanolia voidaan myös valmistaa hyvin tunnetun Fisher-Tropsch-menetelmän avulla.

Lisäksi voidaan hiilimonoksidi yhdistää metaanin, jota voidaan valmistaa hiilimonoksidista ja vedystä anaerobisen käymisen avulla (tai luonnon kaasusta), ja veden kanssa lämpötilassa noin $300-600^{\circ}\text{C}$ käyttäen rautakatalyyttiä, jolloin saadaan etanolia ja rautaoksidia:



Etanolin tämentyyppinen synteettinen valmistaminen mahdollistaa etanolin suurempien määrien valmistamisen li-

säämättä selluloosapitoisten raaka-aineiden määrää. Myös asetyleeniä voidaan valmistaa metaanista sähköpurkauksen avulla ja tästä voidaan valmistaa etyleeniä, joka on petrokemiallisen teollisuuden eräs peruskemikaali.

Edellä esitetystä ilmenee, että hiilidioksidi-sivutuotteen täydellinen hyväksikäyttäminen ei aikaansaa ainoastaan kemikaaleja, jotka ovat välttämättömiä etanoliperusteisen polttoaineen valmistamiseksi, vaan myös muiden kemikaalien valmistamiseksi, jotka voivat olla käyttökelpoisia sellaisinaan tai välituotteina petrokemiallisessa teollisuudessa.

On huomattava, että kuvattu etanolin jatkuva valmistusmenetelmä mahdollistaa koko prosessin kunkin vaiheen tehokkuuden maksimoinnin. Esimerkiksi aikaisemmissa jaksottaisissa menetelmissä on ollut välttämätöntä suorittaa useita käsittelyjä samassa astiassa. Keksinnön mukaisesti voidaan kuitenkin jokainen käsittelyvaihe suorittaa sellaisessa astiassa, joka on erikoisesti suunniteltu kutakin käsittelyä varten, ja sellaisissa lämpötila- ja paineolosuhteissa, jotka ovat kaikkein sopivimpia tämän käsittelyn suorittamiseksi. Toteuttamalla kukin käsittely optimiolosuhteissa, voidaan etanolin saantoa huomattavasti parantaa.

Lisäksi ei keksinnön mukaisesti ole välttämätöntä käyttää suuria keittokattiloita (noin 37 850 - 49 200 l) ja käymiskattiloita (noin 1 900 000 l) kuten aikaisemmin, jotka kattilat vaativat huomattavasti lattiapinta-alaa. On selvää, etteivät tällaiset suuret kattilat ole energiaa säästäviä kuumennus- ja paineennostovaiheissa eivätkä sopivia yhtenäisten sekoitus- ja lämpötilaolosuhteiden aikaansaamiseksi ja ylläpitämiseksi, ja tällaiset yhtenäiset olosuhteet ovat erittäin tärkeitä käymisprosessin aikana. Tällaiset suuret kattilat vaativat myös

pitkiä kuumennus- ja jäähdytysaikoja suuria liuosmääriä käsiteltäessä.

Eräs tärkeimmistä keksinnön eduista on se, että käymisaikaa voidaan pienentää huomattavasti noin 72 tunnista kaikkiaan noin 3-6 tuntiin. Tämä lyhentäminen on mahdollinen johtuen suuresta hiivamäärästä ja etanolin estovaiikutuksen minimoinnista. Koska tapahtuu vierteen jatkuva virtaus käymisastiaan ja etanolin poistuminen tästä astiasta, tapahtuu hiivan jatkuva lisääntyminen käymisprosessin aikana mikä ylläpitää optimihiivakannan.

Edellä esitetyn huomioonottaen voidaan todeta, että esillä oleva keksintö voidaan toteuttaa käyttäen useita spesifisiä muotoja ja spesifisiä toteuttamistapoja, joita edellä ei ole esitetty joutumatta silti pois keksinnön piiristä. Esitetyt toteuttamismuodot ovat kaikissa suhteissa ainoastaan kuvaavia eivätkä rajoita keksintöä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosapitoisen materiaalin hydrolysoimiseksi, t u n n e t t u siitä, että

muodostetaan sellainen raaka-aine, jonka ainakin osa on lignoselluloosamateriaalia,

tämä raaka-aine saatetaan höyryn avulla paineen alaiseksi ensimmäiseen paineeseen lämpötilassa noin $204-316^{\circ}\text{C}$ lisäämättä happoa,

hajotetaan sisäinen rakenne ainakin lignoselluloosamateriaalin osassa suihkuttamalla tällainen selluloosapitoinen materiaali ensimmäisestä paineesta olennaisesti alempaan toiseen paineeseen, mainitun suihkutetun selluloosapitoisen materiaalin ollessa helposti hydrolysoitavissa käymiskelpoisiksi sokereiksi ja

hydrolysoidaan suihkutettu selluloosapitoinen materiaali heikolla happoliuoksella lämpötilassa $93-204^{\circ}\text{C}$ ja paineessa noin 103-1379 kPa noin 2-10 minuutin pituisen ajan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäksi

liuotetaan ainakin osa raaka-aineessa olevasta selluloosapitoisesta materiaalista ensimmäisellä heikolla happoliuoksella ennen paineistamisvaihetta, jolloin muodostuu hemiselluloosaa sisältävä liuos, ja

erotetaan liuos raaka-aineessa jäljellä olevasta liukenemattomasta selluloosapitoisesta materiaalista, jota käytetään vaiheessa, jossa raaka-aine saatetaan höyryn avulla paineen alaiseksi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosapitoinen materiaali on jätemateriaali, joka muodostuu maissijätteistä, puujätteistä, ruoanjätteistä, viljasta, kunnallisista jätteistä ja/tai teollisuusjätteistä.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen heikon happoliuoksen, johon hemiselluloosa liuotetaan, väkevyys on noin 0,5-2,0 tilavuus-%.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen heikon happoliuoksen happo on rikkihappo.
6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosapitoinen materiaali ja ensimmäinen heikko happoliuos kuumennetaan lämpötilaan noin $93-149^{\circ}\text{C}$, paineessa noin 34-345 kPa noin 2-10 minuutin ajaksi.
7. Jonkin pantettivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen paine on noin 1700-10 350 kPa ja toinen paine on suunnilleen sama kuin ilmakehän paine.
8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että raaka-aine saatetaan paineen alaiseksi höyryn avulla ensimmäiseen paineeseen lämpötilassa noin $250-270^{\circ}\text{C}$ noin 10-15 minuutin pituisen ajan.
9. Jonkin patenttivaatimuksista 2-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hemiselluloosa yhdistetään suihkutetun selluloosapitoisen materiaalin kanssa ennen hydrolysointivaihetta.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen heikko happo, jonka avulla hemiselluloosa ja suihkutettu selluloosapitoinen materiaali hydrolysoidaan käymiskelpoisiksi sokereiksi, on tilavuusväkevyydeltään noin 0,5-10 %.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toisen heikon hapon happona käytetään rikkihappoa.
12. Menetelmä alkoholin valmistamiseksi selluloosapitoisesta materiaalista, t u n n e t t u siitä, että hydrolysoidaan selluloosapitoinen materiaali käymiskelpoisiksi sokereiksi millä tahansa patenttivaatimuksista 1-11 mukaisella menetelmällä,

käytetään käymiskelpoiset sokerit ensimmäisessä astiassa alkoholin muodostamiseksi,
poistetaan alkoholihöyry ja hiilidioksidi ensimmäisestä alipaineessa olevasta astiasta osittaisen tyhjiön alaisena, jota poistamista edistetään johtamalla kaasua ensimmäisessä astiassa olevan koko käymiskelpoisen materiaalin lävitse, väkevöidään alkoholihöyry johtamalla alkoholihöyry ja hiilidioksidi alipaineessa olevan tislaukskolonnon lävitse mainitun osittaisen tyhjiön alaisena, samalla kun nestemäinen alkoholi refluksoidaan tislaukskolonnin lävitse, jolloin ensimmäinen astia on kaasuyhteydessä tislaukskolonnin kanssa, ja
lauhdutetaan tislaukskolonnin lävitse kulkeutunut alkoholi-höyry, jolloin muodostuu nestemäistä alkoholia ja jolloin aikaansaadaan ainakin osa ensimmäisen astian osittaisesta tyhjiöstä.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholi ja hiilidioksidi valmistetaan käymiskykyisestä materiaalista lämpötilassa noin $29-35^{\circ}\text{C}$ noin 3-6 tunnin aikana.

14. Patenttivaatimuksen 12 tai 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiivaväkevyys on noin 100-500 miljoonaa solua millilitraa kohden.

15. Jonkin patenttivaatimuksista 12-14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistamattomat käymiskykyiset materiaalit ja hiiva juoksevat ylijuoksun kautta toiseen astiaan, jossa kuolleet hiivasolut erotetaan elävistä hiivasoluista, jolloin elävät hiivasolut kierrätetään takaisin ensimmäiseen astiaan.

16. Jonkin patenttivaatimuksista 12-15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasua johdetaan käymiskykyistä materiaalia ja hiivaa sisältävän ensimmäisen astian lävitse nopeudella noin $74-3740\text{ cm}^3/\text{min}$ litraa kohden ensimmäisessä astiassa olevaa käymiskykyistä materiaalia.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasu on hiilidioksidi.
18. Jonkin patenttivaatimuksista 12-17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osittaisen tyhjiön paine on noin 68-88 kPa.
19. Jonkin patenttivaatimuksista 12-18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin osa osittaista tyhjiötä aikaansaadaan lauhduttamalla alkoholihöyry nestemäiseksi alkoholiksi.
20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin osa osittaista tyhjiötä aikaansaadaan mekaanisen tyhjiöpumpun avulla.
21. Jonkin patenttivaatimuksista 12-20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lignoselluloosan valmistus hydrolysointia varten suoritetaan saattamalla liukenematon selluloosapitoinen materiaali kosketuksiin väkevän hapon kanssa lämpötilassa noin $-1 - 6^{\circ}\text{C}$ tietyn ajanjakson aikana, minkä jälkeen kiinteä jäte erotetaan ja sitten saostetaan selluloosa hydrolysoituvassa muodossa.
22. Jonkin patenttivaatimuksista 12-20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lignoselluloosan valmistus hydrolysointia varten suoritetaan minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-11 mukaisesti.
23. Menetelmä alkoholin valmistamiseksi selluloosapitoisesta materiaalista, t u n n e t t u siitä, että muodostetaan sellainen raaka-aine, jonka ainakin osa on selluloosapitoista materiaalia, hydrolysoidaan hajotettu selluloosapitoinen materiaali käymiskelpoiseksi sokereiksi minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-11 mukaisesti,

käytetään käymiskelpoiset sokerit alkoholin muodostamiseksi,
ja
väkevöidään alkoholi johtamalla alkoholi tislaukolonnin
lävitse.

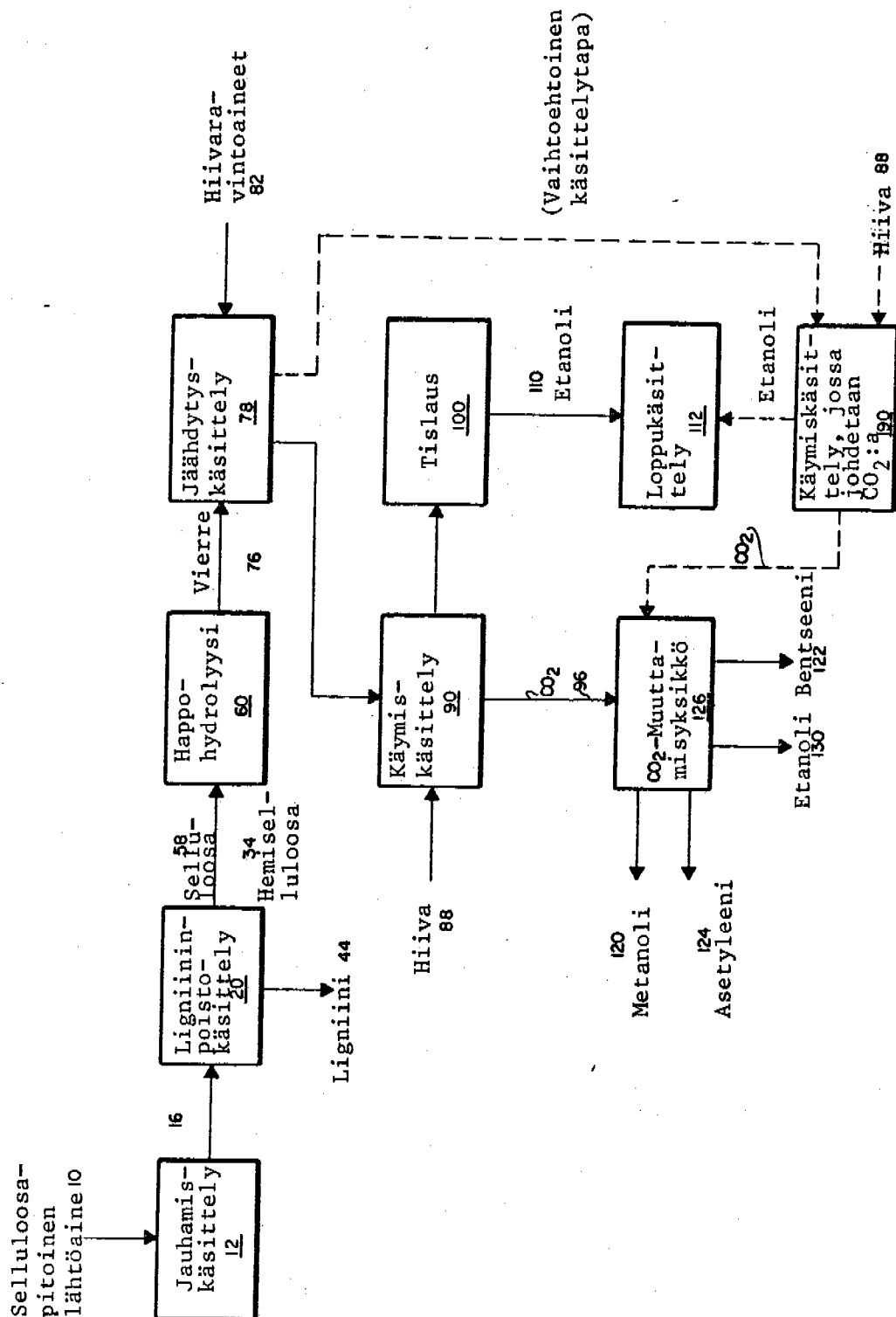


Fig. 1

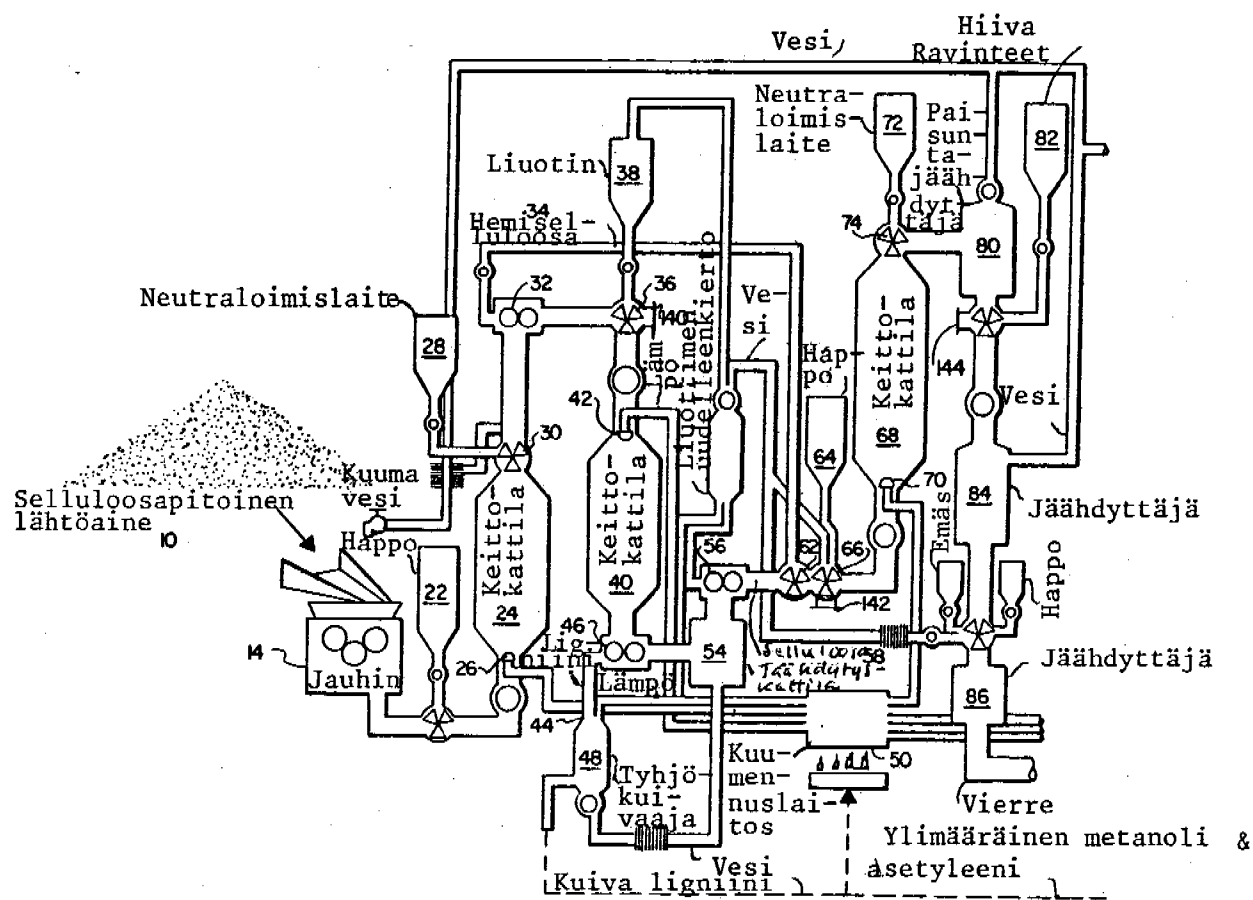


Fig. 2

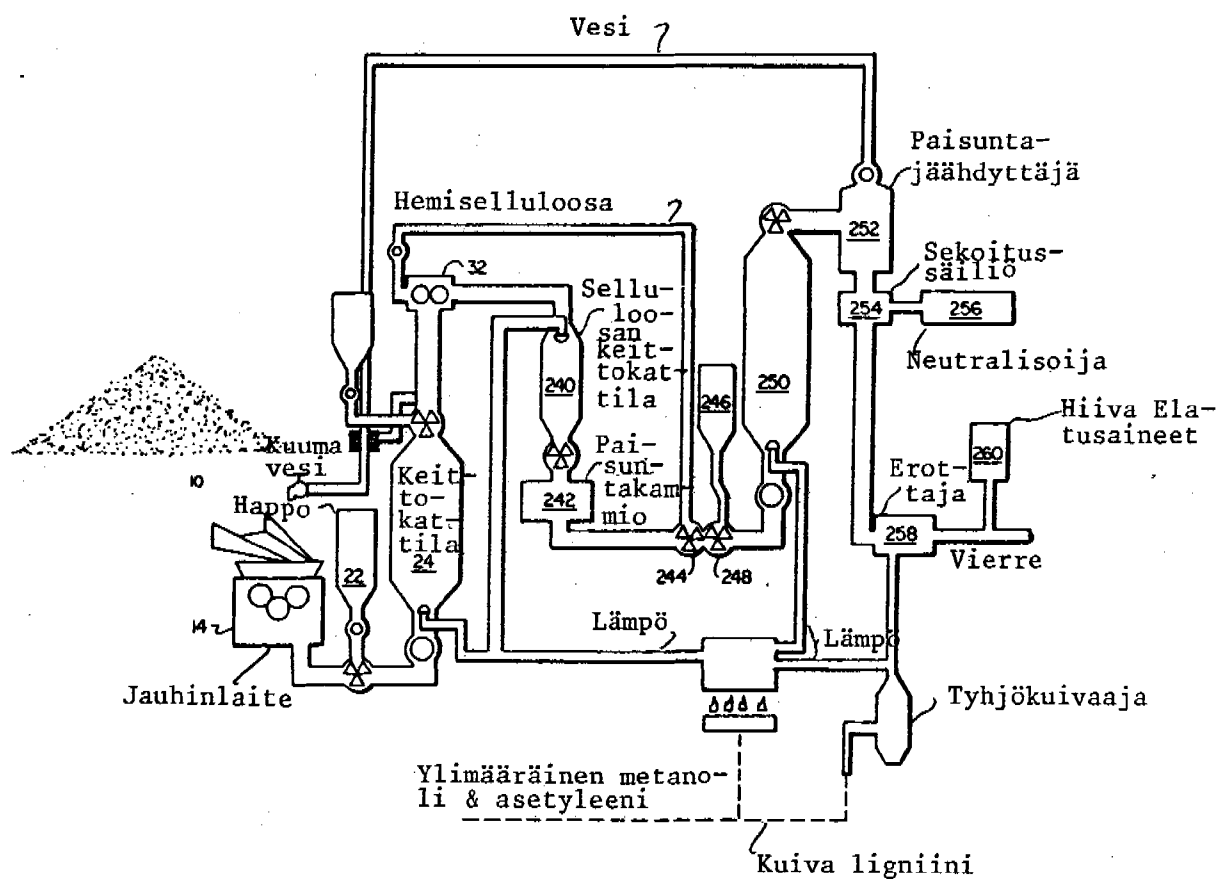


Fig. 5

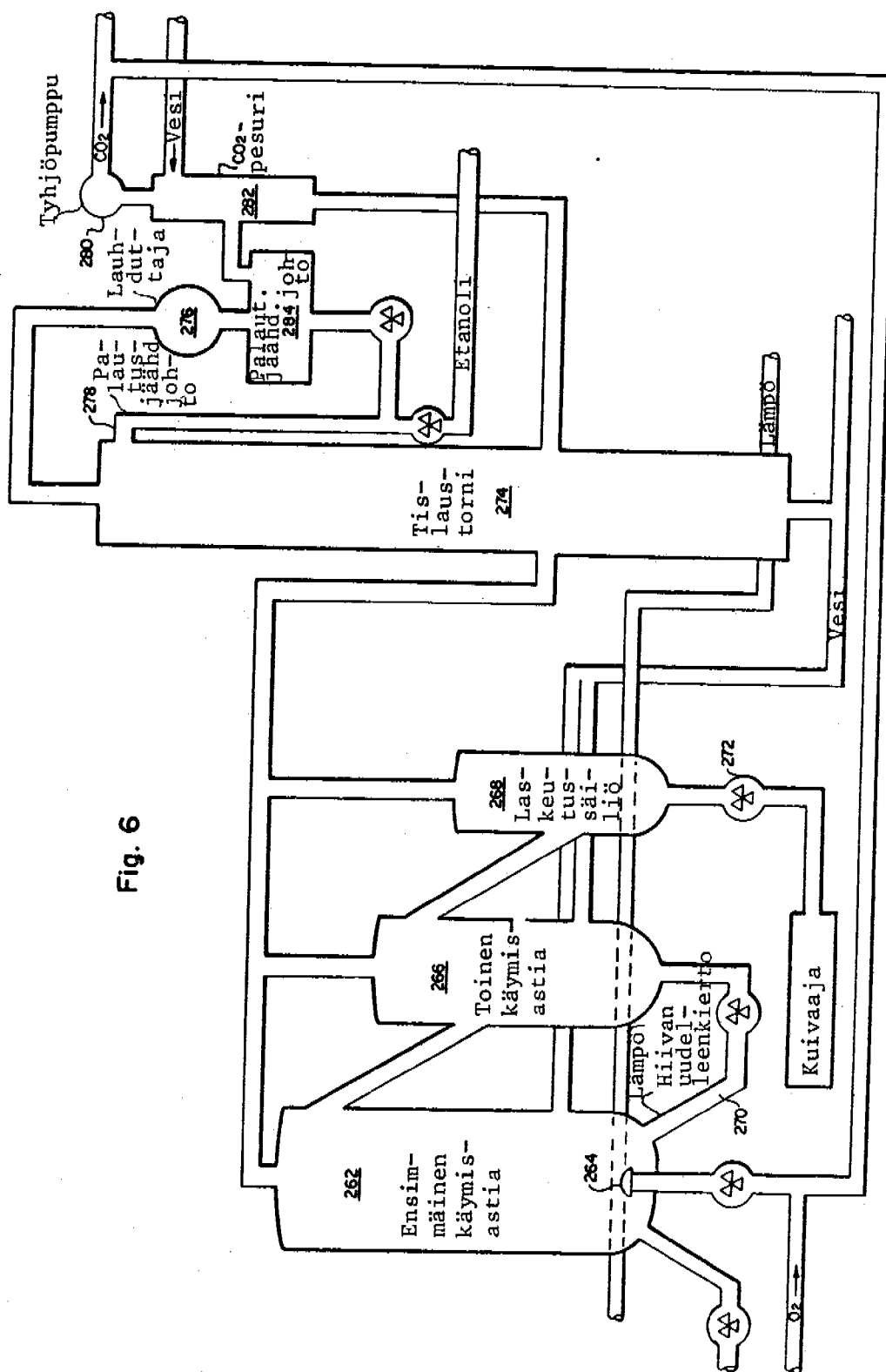


Fig. 6

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:FI P 58346 (C13K 1/02), P 51370 (C13K 1/02)

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE K 425 507 (C12P 7/00)US 3 212 932 (127-37), 3 212 933 (127-37), 4 009 075
(C12C 11/14), 4 094 740 (C12C 1/00), US 4 093 576 (C12B 1/00)Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastauksellisesti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

*Karonius, M., Diplomityö, Eritäsitellyn kaurapannun hyd-
ralyysitavuuksien tutkiminen, 1979, tiivistelmä ja s. 19 kappale
II, 3.2.*

Biotechnology and Bioengineering, Vol. XIX, 1977, s. 1125

Margit Sorce

Allekirjoitus