



F1000100254B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 100254 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 31.10.97

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 13K 13/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 906037

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 05.12.90

(24) Alkupäivä - Löpdag 05.12.90

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 08.06.91

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

07.12.89 FR 8916321 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Institut Francais du Petrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison,
France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ballerini, Daniel, 103, rue du Pontel, 78100 St Germain en Laye, France, (FR)
2. Nativel, Francis, 1, Square Spontini, 78150 Le Chesnay, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy, Lönnrotinkatu 19 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja laitteisto vähintään 80 % ksyloosia sisältävän sokeriseoksen jatkuvaksi valmistamiseksi lignoselluloosasubstraattista
Förfarande och anordning för kontinuerlig framställning av en sockerblandning innehållande åtminstone 80 % xylos utgående från ett lignocellulosasubstrat

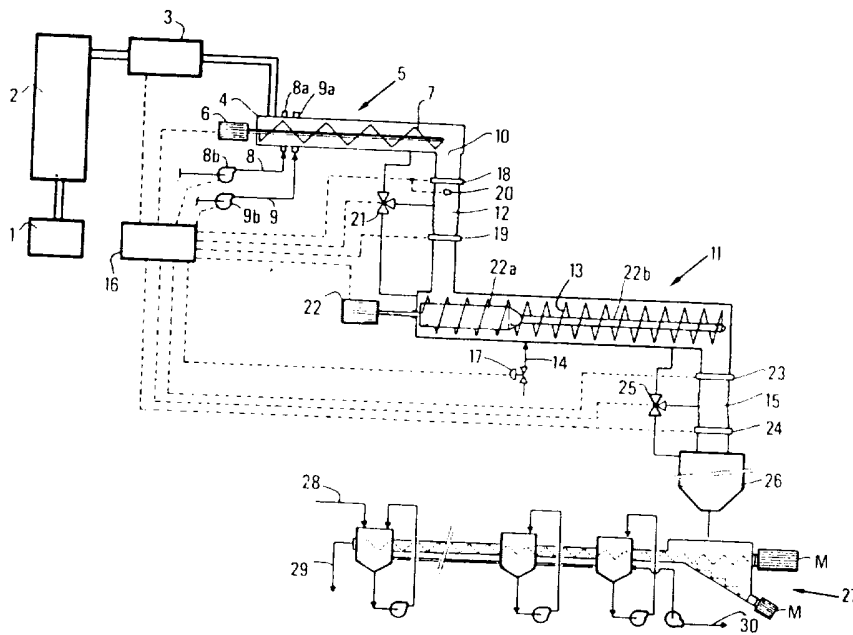
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4350766 (C 13K 1/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Julkaisussa selostetaan menetelmä ja laitteisto vähintään 80 % ksyloosia sisältävän sokeriseoksen jatkuvaksi valmistamiseksi lignoselluloosasubstraattista. Menetelmä käsittää seuraavat vaiheet: jauhetaan substraatti (1), syötetään substraatti jatkuvana kyllästämisyöhykkeeseen (5) ja suoritetaan kyllästämisen happamessa ympäristössä sellaisissa olosuhteissa, että talteen saatu substraatti (10) ei käytännöllisesti katsoen sisällä erillistä nestefaasia ja sen kuiva-ainepitoisuus on 30 - 70 paino-%. Syötetään kyllästetty substraatti jatkuvana hydrolyysivyöhykkeeseen (11), jossa on paineenalaista höyryä, ja otetaan talteen hydrolysoitu substraatti (15), joka ei käytännöllisesti katsoen sisällä erillistä nestefaasia. Uutetaan vedellä (27) ja otetaan talteen sokeriliuos, joka sisältää ainakin 80 % ksyloosia. Käyttö ksylitolin synteisiin makeutusaineeksi.

I publikationen beskrivs ett förfarande och en anläggning för kontinuerlig framställning av en sockerblandning innehållande åtminstone 80 vikt-% xylos utgående från lignocellulosahaltigt råmaterial. Förfarandet omfattar följande steg: man mal råmaterialet (1), man matar kontinuerligt råmaterialet till en impregneringszon (5), där man utför ett impregneringssteg i sur miljö under förhållanden, under vilka det tillvaratagna råmaterialet (10) inte innehåller praktiskt taget någon skild vätskefas och där torrämneshalten uppgår till mellan 30 och 70 vikt-%. Man matar kontinuerligt det impregnerade materialet till en hydrolyseringszon (11), där det finns ånga, som står under tryck, och man kan ta tillvara ett hydrolyserat material (15) som praktiskt taget inte innehåller någon skild vätskefas. Man extraherar med vatten (27) och tar tillvara en sockerlösning som innehåller minst 80 % xylos. Användning för framställning av xylos som sötningsmedel.



Menetelmä ja laitteisto vähintään 80 % ksyloosia sisältävän sokeriseoksen jatkuvaksi valmistamiseksi lignoselluloosa-substraatista

Keksintö kohdistuu menetelmään ja laitteistoon ainakin 80 paino-% ksyloosia sisältävän sokeriseoksen jatkuvaksi valmistamiseksi lignoselluloosasubstraatista. Se soveltuu varsinkin ksyloosin muuttamiseen ksylitoliksi, joka on luonnon makeutusaine.

Suurimmalla osalla lignoselluloosasubstraateista (puu, yksivuotiset kasvit) on heterogeeninen koostumus, jossa erottuu tavallisesti kolme merkittävää fraktiota, jotka ovat selluloosa, hemiselluloosat ja ligniini. Tämä heterogeenisuus vaikeuttaa niiden hyväksikäyttöä. Tältä kannalta katsoen hemiselluloosien (joiden sokerikoostumus on vaihteleva, mutta joissa on usein paljon pentooseja, varsinkin ksyloosia) erottaminen selluloosasta (joka koostuu yksinomaan glukoosista) on suureksi eduksi, koska se antaa mahdollisuuden molempien ainesosatyyppien erilliseen hyväksikäyttöön. Tämä etu edellyttää, että tavoite on joko kemiallinen käyttö tai fermentaatio, sillä vaikkakin useimmat fermentaatiot käyttävät hyväksi juuri selluloosan hydrolyysistä peräisin olevan glukoosin, harvemmassa ovat sellaiset, jotka käyttävät hyväksi esimerkiksi hemiselluloosien pentoosit.

Tunnettu on jo käsittely, jota sanotaan vesihöyryräjähdykseksi, jossa lignoselluloosasubstraattiin vaikuttaa vaihtelevan ajan paineenalainen vesihöyry lämpötilassa, joka on yleensä yli 150°C, esimerkiksi 150 - 250°C. Tämä vaikutus päättyy räjähtävään laajenemiseen. Tämä aiemmin tunnettu käsittely rehujen helpon sulavuuden parantamiseksi lisää samalla lignoselluloosasubstraattien entsyymihydrolyysiherkkyyttä (K. Buchholz, J. Puls, B. Gadelman, M.M. Dietrichs, Process Biochemistry, joulukuu/tammikuu, 1980/1981, s. 37 - 43).

FR-patentissa 2 580 669 on todettu, että ainakin yhden hapon lisääminen kammioon höyryräjähdyskäsittelyn aikana jaksottain

kohotetussa lämpötilassa 2 - 5 min aikana mahdollistaa hemiselluloosa- ja selluloosafraktioiden erinomaisen erottamisen ja hemiselluloosien rakenneosina olevien sokerien, varsinkin sellastaisten pentoosien, kuten ksyloosin ja arabinosin, erittäin huomattavan vapautumisen ilman, että ne olisivat merkittävästi hajaantuneet. Mutta korroosiosyistä ei voida toimia jatkuvasti. Sitä paitsi toimiminen kaksifaasisessa ympäristössä 150 - 250°C:een lämpötilassa aiheuttaa sen hankaluuden, että se alentaa saatavien pentoosien arvoa ja se suosii furfuraalin tapaisten sivutuotteiden ilmaantumista.

Siitä huolimatta tunnetaan US-patentista 4 136 207 laite esimerkiksi lignoselluloosasubstraatin jatkuvaksi käsittelemiseksi höyryssä aina 25 barin paineessa, joka substraatti on etukäteen jauhettu tai saatettu lähtömateriaalille ominaiseen jaettuun tilaan.

Suosittelavilla lämpötila- ja painetasoilla (190 - 220°C) on mahdollista liuottaa erilleen 50 - 60 % lähtömateriaalissa olevista pentosaaneista. Ainoastaan 10 % liuokseen siirtyneistä pentooseista on monomeereina, loput 90 % ovat polymeraatioasteeltaan erilaisina oligomeereina.

Tätä laitetta ei voi käyttää happamassa ympäristössä ja korkeassa, suuruusluokaltaan 200°C:een lämpötilassa, niistä korroosiosyistä, jotka hapon läsnäollessa tapahtuva hydrolyysikäsittely aiheuttaisi.

Eräs keksinnön tavoitteista on antaa vastaus yllä esille otettuihin ongelmiin.

On näet todettu, että keksinnönmukaisella laitteella ja menetelmällä minimoidaan eri reaktiokammioiden korroosio samalla kun erottamisesta saadaan parantunut tuotos, varsinkin pentoosi- ja erityisesti ksyloosituotos.

Sitä paitsi erittäin rajallisilla investointikustannuksilla, käyttöön otettavien kojeiden yksinkertaisuuden huomioiden, voi laite toimia jatkuvasti kovissa lämpötila- ja paineolo-

suhteissa, esimerkiksi paineessa, joka voi olla 1 - 7 baria.

Keksintö koskee siis menetelmää sokeriseosliuoksen jatkuvaksi valmistamiseksi ainakin 80 paino-% ksyloosia sisältävästä lignoselluloosasubstraattista, ja menetelmä käsittää jauhamisen, happamalla vesiliuoksella kyllästämisen, hydrolyysin vesihöyryssä, laimennuksen vedellä, hydrolysoidusta substraattista valmistetun sokeriseoksen erottamisen ja ksyloosin talteenoton.

Menetelmä käsittää seuraavien vaiheiden yhdistelmän:

a) jauhetaan mainittu substraatti sopivaan raekokoon, joka on 0,1 - 40 mm,

b) syötetään a)-vaiheesta saatava substraatti jatkuvana kylästämisyöhykkeelle ja toteutetaan kylästäminen sellaisissa olosuhteissa, että kylästämisyöhykkeen ulostulosta saadaan talteen kylästetty substraatti, jonka kuiva-ainepitoisuus (30 - 70 paino-%) on sellainen, että se ei käytännöllisesti katsoen sisällä erillistä nestefaasia,

c) syötetään vaiheesta b) tuleva kylästetty substraatti jatkuvana paineenalaiseen hydrolyysivyöhykkeeseen ja toteutetaan hydrolyysi sellaisissa lämpötila-, paine- ja vesihöyryn syöttövirtaamaolosuhteissa, että saadaan talteen ainakin osittain hydrolysoitunut substraatti, joka ei käytännöllisesti katsoen sisällä erillistä nestefaasia.

Lignoselluloosasubstraatti on yleensä puuta, maissin tähkiä ja varsia tai olkia. Mieluiten käytetään kuitenkin maissintähkiä.

Puu tavallisesti kuoritaan ja leikataan lastuiksi, kun taas maissintähkät jauhetaan ja saadaan yleensä 0,1 - 40 mm:n, mieluiten 1 - 5 mm:n raekokoon.

Oljet sitävastoin silputaan ja ne käytetään korsina. Muka-
vuussyistä käytetään kunkin näiden substraatin sopiviin

mittoihin jakamisesta termiä jauhaminen. Substraatin kuiva-ainepitoisuus on yleensä ainakin 50 %, esimerkiksi puun kuiva-ainepitoisuus on suunnilleen 50 %, kun taas oljen on noin 80 % ja maissintähkien noin 80 %.

Kyllästäminen tapahtuu yleensä kyllästämisyöhykkeessä, johon syötetään, erikseen tai ei, vettä ja happoa. Tämä voisi olla emäs, jos halutaan tehdä emäksinen käsittely.

Veden ja hapon syöttövirtaamaa säädetään jauhetun substraatin syöttövirtaaman, sen alkuperäisen kuiva-ainepitoisuuden, sen halutun loppupitoisuuden ja sen kyllästämisyöhykkeessä siirtonopeuden funktiona. Vesi ja happo syötetään edullisesti rengasmaisesti sopivilla, alan ammattimiehen tuntemilla ruiskutuslaitteilla, jotka sijaitsevat yleensä tämän vyöhykkeen ylävirran puoleisessa ensimmäisessä neljänneksessä.

Käytetyn hapon määrä suhteessa substraatin kuiva-ainepitoisuuteen on yleensä 0,1 - 10 %, edullisesti 2 - 5 %.

Tavallisesti käytetään tavanomaisia orgaanisia tai mineraalihappoja. Suositellaan kuitenkin rikkihappoa tai suolahappoa.

Edullisesti kuiva-ainepitoisuus kyllästämisyöhykkeen lopussa on suunnilleen 35 - 55 %.

Kyllästäminen tapahtuu tavallisesti ympäristön lämpötilassa ja paineessa ajassa, joka on käytetyn substraattilaadun funktio, ja se määräytyy siirtonopeudesta kyllästämisyöhykkeessä ja tähän vyöhykkeeseen sisään mentäessä ja sieltä ulos tultaessa vallitsevan kuiva-ainepitoisuuden suhteesta. Aika on tavallisesti 1 - 60 min ja mieluiten 10 - 40 min. Koska toimitaan jokseenkin vailla erillistä nestefaasia, minimoidaan vaikuttavien aineiden määrät ja reaktoreiden koot.

Kyllästetyn substraatin syöttö hydrolyysivyöhykkeeseen tapahtuu yleensä seulalla, jota ohjaavat valvonta- ja säätölaitteet, jotka on yhdistetty seulan pinnankorkeusmittariin ja aikakytkimeen, jotka aukaisevat tai sulkevat seula-

venttiilit. Syöttö tapahtuu edullisesti painovoimalla ja paineentasaus tapahtuu kolmitieventtiilillä, joka yhdistää seulan joko allakuvattuun, paineenalaisena toimivaan hydrolyysireaktoriin tai esimerkiksi jokseenkin ilmakehän paineessa toimivaan kyllästämisreaktoriin. Happameksi tehdyn substraatin hydrolyysi tapahtuu yleensä vesihöyryllä keskisuuressa paineessa, mieluiten 1 - 7 barissa, edullisesti 2 - 5 barissa, ja 120 - 170°C:een lämpötilassa, edullisesti 120 - 150°C:een lämpötilassa ja mieluiten 135 - 145°C:een lämpötilassa. Substraatin viipymisaika hydrolyysivyöhykkeessä on riippuvainen substraatin siirtonopeudesta tässä vyöhykkeessä. Se on yleensä 10 minuutista 1 tuntiin, mieluiten 20 - 40 min. Se on sitäkin paremmin säädelty, koska hydrolyysi tapahtuu vailla erillistä nestefaasia hydrolyysireaktorissa.

Sisäänsyötetyn höyryn määrä on happameksi tehdyn substraatin kuiva-ainepitoisuuden ja hydrolyysireaktorin toimintaolosuhteiden, lämpötilan ja paineen, funktio. Sen syöttövirtaama on sellainen, että hydrolyysivyöhykkeen poistoaukon kohdalla kyllästetty ja hydrolysoitu substraatti ei käytännöllisesti katsoen sisällä erillistä nestefaasia. Kuiva-ainepitoisuus on silloin yleensä 25 - 55 paino-% ja mieluiten 40 - 50 paino-%.

Menetelmän erään toisen tunnusmerkin mukaan voidaan substraatille suorittaa esikäsitteily ennen kyllästämisvaihetta ja se käsittää substraatin esipesun vedellä tanniinien ja sellaisten orgaanisten tuotteiden poistamiseksi, joilla on taipumus värjätä sokeriliuos.

Keksintö koskee samoin laitteistoa varsinkin ksyloosin jatkuvaksi valmistamiseksi lignoselluloosasubstraatista. Tämä laitteisto käsittää välineet substraatin jauhamiseksi sopiviin mittoihin, jotka välineet on yhdistetty jauhetun substraatin syöttövälineisiin. Tarkemmin sanoen yksikkö käsittää yhdistettynä tämän jauhetun substraatin kyllästämisreaktorin, joka on muodoltaan jokseenkin sylinterimäinen ja jossa on substraatin syöttövälineisiin yhdistetty sisääntuloaukko ja poistoaukko, laite substraatin jatkuvaksi siirtämiseksi kyllästämisreaktorissa ja laite sellaisen liuoksen

syöttämiseksi, jossa on vettä ja ainakin yhtä happoa (tai ainakin yhtä emästä), mainittu kyllästämisreaktori käsittää valvontalaitteet, jotka on yhdistetty substraatin syöttövälineisiin, kyllästämisreaktorissa oleviin substraatin siirtovälineisiin ja mainitun liuoksen syöttövälineisiin, ja ne on sovitettu kyllästämään substraatin sellaisissa olosuhteissa, että se on käytännöllisesti katsoen vailla erillistä nestefaasia, ja laitteistolle on lisäksi tunnusomaista, että se käsittää reaktorin jatkuvaan, paineenalaiseen hydrolysointiin, joka reaktori on muodoltaan jokseenkin sylinterimäinen, ruostumatonta terästä, ja sen toisessa päässä on tiivis elin kyllästetyn substraatin syöttämiseksi jatkuvana, joka elin on yhdistetty kyllästämisreaktorin poistoaukkoon ja sovitettu toimimaan milloin jokseenkin ilmakehän paineessa, milloin ylipaineessa, välineet kyllästetyn substraatin jatkuvaksi siirtämiseksi hydrolyysireaktoriin, ainakin yhden paineenalaisen höyryn syöttövälineen, ja toisessa päässä tiiviin elimen hydrolysoidun substraatin poistamiseksi, joka elin on sovitettu toimimaan milloin jokseenkin ilmakehän paineessa, milloin ylipaineessa ja sovitettu syöttämään allamainittuja sokerin poistovälineitä, ja mainittu hydrolyysireaktori käsittää valvontalaitteet, jotka on yhdistetty substraatin syöttöelimeen ja substraatin poistoelimeen, höyryn syöttöön ja substraatin siirtonopeuteen, ja mainitut valvontalaitteet on sovitettu hydrolysoimaan kyllästetyn substraatin käytännöllisesti katsoen ilman erillistä nestefaasia, ja mainittu laitteisto käsittää lisäksi välineet ksyloosin sisältävien sokerien jatkuvaksi erottamiseksi hydrolysoimattomasta substraatista, jotka välineet on yhdistetty poistoelimeen ja käsittävät veden syöttövälineet ja valmistetun ksyloosin talteenottovälineet, jotka on yhdistetty poistovälineisiin.

Kyllästämisreaktorin siirtovälineet voivat käsittää joko yksinkertaisen päättömän ruuvin maissintähkien kuljettamiseksi tai kaksoisruuvin muita, luonteeltaan vähemmän huokoisia substraatteja varten.

Erään toteutusmuodon mukaan hydrolyysireaktori voi olla jokseenkin vaakasuora tai kutakuinkin viisto, ja kyllästetyn

substraatin syöttöelin ja hydrolysoidun substraatin poistoelin ovat ainakin osittain olennaisen pystysuorat.

Laitteiston erään toisen tunnusmerkin mukaan kyllästetyn substraatin tiivis syöttöelin käsittää tuloventtiilin ja poistovenktiilin, pinnankorkeuden mittausvälineet elimen sisällä, paineentasausvälineet, jotka yhdistetään vuorotellen paineenalaiseen hydrolyysireaktoriin ja ilmakehän paineessa olevaan kyllästämireaktoriin, ja ensimmäiset valvontavälineet, sekä välineet pinnankorkeuden mittaamiseksi syöttöelimen tuloventtiilissä ja poistovenktiilissä.

Laitteiston erään toisen tunnusmerkin mukaan hydrolysoidun substraatin tiivis poistoelin käsittää tuloventtiilin ja poistovenktiilin, toiset paineentasausvälineet, jotka yhdistetään vuorotellen esimerkiksi paineenalaiseen hydrolyysireaktoriin ja kyllästämireaktoriin, joka toimii ilmakehän paineessa, ja poistoelimen toiset tulo- ja poistovenktiilin valvontavälineet mainittuihin toisiin paineentasausvälineisiin.

Erään toisen tunnusmerkin mukaan hydrolyysireaktori voi olla kallistettu 0,1 - 1 % laskevan luiskan tapaan ja suunnattu poistoelintä kohti sillä tavoin, että se ottaa talteen mahdolliset kondensaatit.

Erään toisen toteutustavan mukaan kyllästetyn substraatin hydrolyysireaktorissa tapahtuvaan jatkuvaan siirtoon tarkoitettu väline voi käsittää päättömän ruuvin. Tämä päätön ruuvi voi erään edullisen erityistoteutusmuodon mukaan muodostua paksusta akselista, jonka ruuvikierre on suljettu esimerkiksi sen pituuden ensimmäiseltä neljännekseltä, ja ohuemmasta akselista, jonka ruuvikierre on suurempi pituuden loppuosalta. Tämä rakenne mahdollistaa substraatin paremman jakautumisen ja syöttövirtaaman paremman säätämisen.

Näin kuvattu jatkuvatoiminen menetelmä ja laite tekee nimittäin mahdolliseksi happamassa ympäristössä kyllästämillä saada ksyloosi talteen hyötysuhteeltaan entistä suurempana. Se seikka, että voidaan erikseen säätää kummankin reaktorin

toimintaa, tekee mahdolliseksi optimoida laitteisto ja saada ainakin 50 % erotustuotto substraatissa olevasta ksyloosista, ja edullisesti vähintään 70 %. Emäksisessä ympäristössä laitteisto antaa varsinkin mahdollisuuden erottaa ligniini ja saada talteen helposti hydrolysoitaviin sokereihin perustuvat polymeerit.

Keksintö selviää paremmin liitteenä olevasta piirustuksesta, joka kuvaa kaaviomaisesti laitteen erään edullisen toteutustavan.

Maissintähkät, senjälkeen kun ne on jauhettu sopivaan raekokoon tavanomaisessa jauhatuslaitteessa 1, lähetetään esimerkiksi kiekkokuljettimen 2 avulla kyllästämisreaktoriin 5 gravimetrisen annostelijan 3 kautta, joka syöttää substraatin reaktorin sisääntuloon 4. Tämä jokseenkin lieriönmuotoinen reaktori käsittää päättömän kuljetusruuvin 7, joka kuljettaa jauhetun substraatin aina poistoaukkoon 10 asti. Tätä ruuvia pyörittää moottori 6. Hapon syöttö tapahtuu tavanomaisilla ruiskutuslaitteilla 8a, jotka on sijoitettu kutakuinkin rengasmaisesti reaktorin ympärille, putken 8 kautta ja annostelupumpulla, kun taas veden syöttö tapahtuu ruiskutuslaitteiden 8 kanssa identtisillä ruiskutuslaitteilla 9a, jotka on sijoitettu jokseenkin rengasmaisesti reaktorin ympärille ja yhdistetty syöttöputkeen 9 pumpun 9b kautta. Nämä ruiskutuslaitteet jakavat oman nesteensä jokseenkin säteittäisuuntaisesti pumppujen 8b, 9b ansiosta ja sijaitsevat edullisesti sellaisen matkan päässä ylävirran puoleisesta päädyistä, joka vastaa reaktorin pituuden neljänneestä. Ensimmäiset säätö- ja valvontalaitteet antavat mahdollisuuden säätää happoliuoksen ruiskutus- tai syöttövirtaamien suhdetta jauhetun substraatin syöttövirtaamaan, tämän kuiva-ainepitoisuuden ja reaktorissa siirtonopeuteen sillä tavoin, että maissintähkien kuiva-ainepitoisuus muuttuu noin 90 %:sta noin 50 %:iin ja että kyllästämisyöhykkeen poistoaukossa 10 ei käytännöllisesti katsoen ole erillistä nestefaasia. Kun maissintähkät on kyllästetty happamassa ympäristössä ympäristölämpötilassa ja suunnilleen ilmakehän paineessa, putoavat maissintähkät reaktorin 5 akseliin nähden kohtisuoran poistoaukon kautta syöttöelimeen 12, joka on seula, joka

käsittää leikkuriksi nimitetyn ylemmän venttiilin 18 kyllästämisyöhykkeen poistoaukon 10 yhteydessä, ja leikkuriksi nimitetyn alemman venttiilin 19, joka säättää substraatin tulon happameen hydrolyysireaktoriin 11. Tämä muodoltaan pitkänomainen, jokseenkin lieriömäinen, ja olennaisen kaltevasti myötävirtaan päin suunnilleen 0,5 % laskevana luiskana sijoitettu, toimii ylipaineella ja kohotetussa lämpötilassa sen vesihöyrylisäyksen ansiosta, joka ruiskutetaan sisään jokseenkin säteittäisesti putken 14 kautta. Sisääntuloseula, joka on sijoitettu olennaisesti pystysuoraan ja kohtisuorasti reaktorin 11 akseliin nähden, käsittää pinnankorkeuden säätimen 20, joka sulkee ensimmäisten valvontalaitteiden 16 avulla venttiilin 18, silloin kun seula on riittävän täynnä, tasaa seulan paineen hydrolyysireaktorin sisäisen paineen kanssa kolmitieventtiilin 21 välityksellä ja avaa lopuksi venttiilin 19, jotta seulan sisältö voi valua hydrolyysireaktoriin. Kolmitieventtiili 21 varmistaa peräkkäin vuorotellen ylipaineen ja ilmakehän paineen. Hydrolyysireaktori 11, johon on syötetty kyllästetty substraatti, huolehtii tämän kuljettamisesta poistoelimeen 15 asti kuljetinruuvilla 13, jonka moottori 22 panee liikkeeseen. Tämä ruuvi käsittää edullisesti ensimmäisen osan 22a suunnilleen neljänneestä sen pituudesta vastaavalla matkalla, joka osa muodostuu halkaisijaltaan suuremmasta akselistä, kuin se, joka jatkuu toisessa osassa 22b, ja joka on kierteeltään suljetumpi kuin toinen osa.

Kyllästetyn substraatin ja höyryn syöttövirtaamaa ja hydrolysointivyöhykkeessä siirtonopeutta säättävät toiset valvontalaitteet 16 sillä tavoin, että saadaan ainakin osittain hydrolysoitu substraatti, joka ei käytännöllisesti katsoen sisällä erillistä nestefaasia ja jonka kuiva-ainepitoisuus on pienempi kuin hydrolyysivyöhykkeeseen tuloaukon kohdalla, esimerkiksi 40 - 45 %.

Hydrolyysireaktorin paine ja lämpötila pidetään (kuviossa esittämättä jätetyillä) antureilla ja laitteilla 16 määrätyn arvon vaiheilla. Kun sovittu kiinteä arvo ylittyy, pysähtyy höyryn syöttö. Se on sitävästoin auki, kun sovittuun arvoon ei ole ylletty. Sähkömoottorilla varustettu venttiili 17

avaa ja sulkee höyrynsyötön 14 sen signaalin funktiona, jonka välittävät antureihin yhdistetyt valvontalaitteet 16.

Hydrolysoitu substraatti poistetaan sitten seulan 15 kautta, joka on sijoitettu pystysuoraan ja jokseenkin kohtisuorasti hydrolyysireaktorin akseliin nähden. Tämä seula käsittää ylemmän leikkuriventtiilin 23 ja alemman leikkuriventtiilin 24, jotka toimivat toisten valvontalaitteiden avulla, paineentasaus tapahtuu samanlaisen kolmitieventtiilin 25 kautta, jollainen on jo kuvattu ylemmän seulan yhteydessä. Hydrolysoitu substraatti valuu tasoitussäiliöön 26, josta alkaen tämä sama hydrolysoitu substraatti otetaan talteen syötettäväksi sellaiseen sekoituskartioon 27, joka erottaa jatkuvatoimisesti, putken 28 kautta tuodulla sekoitusvedellä, kiinteään aineen nesteestä vastavirtaan, ja sekoitusvesi kohtaa ensimmäisenä hydrolysoidun substraatin, jonka liukeynevat sokerit otetaan käytännöllisesti katsoen kokonaan talteen.

Orgaaninen hydrolysoimaton materiaali (ligniini, selluloosa) otetaan talteen erottamislinjan toisessa päässä 29, kun taas liuossokeriseos, joka sisältää ainakin 80 paino-% ksyloosia, otetaan talteen toisessa päässä 30. Tunnetuilla välineillä ja tekniikalla liuossokeriseos sitten konsentroidaan, neutraloidaan tavallisesti kalkilla, demineralisoidaan ja valkaistetaan väri johtamalla se esimerkiksi ioninvaihdinhartsien kautta. Puhdistettua ksyloosia (puhtaus yli 95 %) voidaan saada kiteyttämällä tästä valkaistusta sokeriliuoksesta lähtemällä.

Seuraava esimerkki kuvaa keksintöä, mutta ei ole missään tapauksessa rajoittava.

Tämän kokeen aikana on 5 tunnin aikana käsitelty jatkuvana 500 kg jauhettuja maissintähkiä laitteessa, jonka periaatekaavio on kuvattu edellä.

Maissintähkien koostumus on seuraava:

kosteus	9,0 %
glukaaneja	32,5 %
ksylaaneja	28,8 %
arabaaneja	3,7 %
ligniiniä	13,4 %
tuhkaa	2,0 %
muita ainesosia (joista ryh-	10,6 %
mittäin asetyylejä, uroni-	
happoja)	

Maissintähkien raekokoanalyysi eri seuloilla tehtynä antaa seuraavan painojakautuman (%):

seularejektit

5 mm 3,15 mm 2,5 mm 1,3 mm 0,15 mm 0,1 mm 0,1 mm

paino(%)jakautuma

16,8 26,8 12,0 24,6 14,8 4,2 0,8

Kyllästäminen tapahtuu noin 2 min:ssa, ympäristölämpötilassa, ilmakehän paineessa vedellä ja 96 paino-%:seksi konsentroidulla rikkihapolla (tiheys = 1,84). Koko kokeen aikana käytettiin happoa 19 kg ja vettä 380 kg.

Kyllästämisyöhykkeen poistoaukon kohdalla on kuiva-ainepitoisuus 50,6 %. Hapon väkevyys suhteessa kuiva-aineeseen on 4,0 paino-%.

Hydrolyysireaktorin toimintaolosuhteet ovat 140°C ja 4 barin luokkaa oleva paine, keskimääräinen viipymisaika 30 min. Hydrolyysireaktorin poistoaukon kohdalla talteen otetun tuotteen kokonaismäärä on 1060 kg. Hydrolysoidun substraatin pitoisuus on 42,9 %. Hydrolysointikäsitteilyn läpikäyneet maissintähkät lähetetään jatkuvatoimiseen sekoituskartioon, jossa sokerien erottaminen vedellä tapahtuu vastavirtaan. Toisaalta saadaan talteen sokerivesiliuos ja toisaalta maissintähkät, joista on poistettu monomeerisokerit ja jotka pudotetaan hihnasuodattimelle, ja suodos lisätään

sitten sokerivesiliuokseen, jonka lopputilavuus on 2200 l. Kokonaissokeripitoisuus on 61,8 g.l-l, ja vastaavat ksyloosi-, glukoosi- ja arabinoosiväkevyydet ovat 51,8 g.l-l, 5,4 g.l-l ja 4,5 g.l-l ja ksyloosipitoisuus 83,9 %. Vesiliuos höyrytetään sitten tyhjössä kokonaissokeripitoisuuden saamiseksi lähelle 150 g.l-l.

Höyrystämislämpötila ei ylitä 60°C. Talteen saadaan 920 l konsentroitua sokeriliuosta, johon lisätään 10,1 kg CaO. Saatu kalsiumsulfaattisaostuma erotetaan hihnasuodattimella suodattamalla. Sitten suodos demineralisoidaan ja valkaistaan ioninvaihdinhartsien ja absorboivien hartsien kautta kuljettamalla.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä vähintään 80 % ksyloosia sisältävän sokeriliuos-seoksen jatkuvaksi valmistamiseksi lignoselluloosasubstraattista, joka menetelmä käsittää jauhamisen, kyllästämisen happamalla vesiliuoksella, hydrolyysin vesihöyryssä, laimennuksen vedellä, hydrolysoidusta substraattista valmistetun soke-riseoksen erottamisen ja ksyloosin talteenoton,

t u n n e t t u seuraavien vaiheiden yhdistelmästä:

a) jauhetaan mainittu substraatti sopivaan raekokoon,

b) syötetään a)-vaiheesta saatava substraatti jatkuvana kyllästämisyöhykkeelle (5) ja toteutetaan kyllästäminen sellaisissa olosuhteissa, että kyllästämisyöhykkeen (5) ulostulosta (10) saadaan talteen kyllästetty substraatti, jonka kuiva-ainepitoisuus on sellainen, että se ei käytännöllisesti katsoen sisällä erillistä nestefaasia,

c) syötetään vaiheesta b) tuleva kyllästetty substraatti jatkuvana paineenalaiseen hydrolyysivyöhykkeeseen (11) ja toteutetaan hydrolyysi sellaisissa lämpötila-, paine- ja vesihöyryn syöttövirtaamaolosuhteissa, että saadaan talteen ainakin osittain hydrolysoitunut substraatti, joka ei käytännöllisesti katsoen sisällä erillistä nestefaasia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kyllästäminen toteutetaan siten, että mainitun substraatin kuiva-ainepitoisuuden ja hapon suhde on 0,1 - 10 %, ympäristölämpötilassa ja paineessa, joka on jokseenkin yhtä suuri kuin ilmakehän paine, 1 - 60 minuutissa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrolyysi tapahtuu 120 - 170 °C:n lämpötilassa 1 - 7 barin paineessa 10 minuutissa - 1 tunnissa.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että hydrolyysi tapahtuu 135 - 150 °C:n lämpötilassa, 2 - 5 barissa 20 - 40 minuutissa.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuiva-ainepitoisuus kyllästämisyöhykkeen lopussa on 30 - 70 % ja edullisesti 25 - 55 %.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että substraatti syötetään hydrolyysivyöhykkeeseen (11) painovoiman avulla.

7. Laitteisto varsinkin ksyloosin jatkuvatoimiseen valmistamiseen lignoselluloosasubstraatista, joka laite käsittää välineet (1) substraatin jauhamiseksi sopiviin mittoihin ja välineet (2, 3) jauhetun substraatin syöttämiseksi, t u n n e t t u siitä, että valmistuslaitteisto käsittää yhdistettynä jauhetun substraatin kyllästämisreaktorin (5), joka on muodoltaan jokseenkin sylinterimäinen ja jossa on substraatin syöttövälineisiin (2, 3) yhdistetty sisääntuloaukko (4) ja poistoaukko (10), laite (7) substraatin jatkuvaan siirtämiseen kyllästämisreaktorissa (5) ja laite (8, 9) sellaisen liuoksen syöttämiseksi, jossa on vettä ja ainakin yhtä happoa tai ainakin yhtä emästä, jolloin mainittu kyllästämisreaktori (5) käsittää valvontalaitteet (16), jotka on yhdistetty substraatin syöttövälineisiin (2, 3), kyllästämisreaktorissa oleviin substraatin siirtövälineisiin (7) ja mainitun liuoksen syöttövälineisiin (8, 9), ja on sovitettu kyllästämään substraatin sellaisissa olosuhteissa, että se on käytännöllisesti katsoen vailla erillistä nestefaasia, ja laitteisto on lisäksi tunnettu siitä, että se käsittää muodoltaan jokseenkin sylinterimäisen reaktorin (11) jatkuvaan, paineenalaiseen hydrolysointiin, joka reaktori on ruostumatonta terästä, ja sen toisessa päässä on tiivis elin (12) kyllästetyn substraatin jatkuvaksi syöttämiseksi, joka elin on yhdistetty kyllästämisreaktorin (5) poistoaukkoon (10) ja sovitettu toimimaan milloin jokseenkin ilmakehän paineessa, milloin ylipaineessa, välineet (13) kyllästetyn substraatin jatkuvaksi siirtämiseksi hydrolyysireaktorissa, ainakin yhden paine-

enalaisen höyryn syöttövälineen (14), ja toisessa päässä tiiviin elimen (15) hydrolysoidun substraatin poistamiseksi, joka elin on sovitettu toimimaan milloin jokseenkin ilmakehän paineessa, milloin ylipaineessa ja sovitettu syöttämään alla mainittuja sokerin erotusvälineitä (27), ja mainittu hydrolyysireaktori käsittää valvontalaitteet (16), jotka on yhdistetty substraatin syöttöelimeen (12) ja substraatin poistoelimeen (15), höyryn syöttöön ja substraatin siirtonopeuteen, ja mainitut valvontalaitteet on sovitettu hydrolysoimaan kyllästetyn substraatin käytännöllisesti katsoen ilman erillistä nestefaasia, ja mainittu laitteisto käsittää lisäksi välineet (27) ksyloosin sisältävien sokerien jatkuvaksi erottamiseksi hydrolysoimattomasta substraatista, jotka välineet on yhdistetty poistoelimeen (15) ja käsittävät veden syöttövälineet (28) ja valmistetun ksyloosin talteenottovälineet (30), jotka on yhdistetty erotusvälineisiin (27).

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen valmistuslaitteisto, t u n n e t t u siitä, että hydrolyysireaktori (11) on kalteva luiska, joka laskee 0,1 - 1 % ja on suunnattu poistolaitetta (15) kohti.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen valmistuslaitteisto, t u n n e t t u siitä, että hydrolyysireaktorissa (11) on symmetria-akseli, ja substraatin syöttö- ja poistoelimet (12, 15) ovat kohtisuorasti symmetria-akseliin nähden.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 7 - 9 mukainen valmistuslaitteisto, t u n n e t t u siitä, että substraatin poistoelimen (15) ja sokerin erotusvälineiden (27) väliin on sijoitettu tasoitussäiliö (26).

Patentkrav:

1. Förfarande för kontinuerlig framställning av en blandning av sockerarter i lösning innefattande minst 80 % xylos utgående från ett lignocellulosasubstrat, vilket förfarande innefattar ett steg för malning, ett steg för impregnering med vattenhaltig, sur lösning, ett steg för hydrolys i närvaro av vattenånga, ett steg för spädning i närvaro av vatten, ett steg för urlakning av blandningen av sockerarter framställda utgående från det hydrolyserade substratet och ett steg för tillvaratagande av xylos, k ä n n e t e c k n a t av att följande steg kombineras:

a) substratet males till lämplig dimension,

b) en impregneringszon (5) matas kontinuerligt med substrat som härrör från steg a) och man utför impregneringssteget under sådana betingelser att ett impregnerat substrat tillvaratages vid utgången (10) ur impregneringszonen med en sådan torrsubstanshalt att det ej innefattar någon separat, vätskeformig fas, och

c) en hydrolyszon (11) matas kontinuerligt under tryck med impregnerat substrat åstadkommet i steg b) och man utför hydrolyssteg under sådana betingelser för temperatur, tryck och flöde av vattenånga att ett substrat tillvaratages som är åtminstone partiellt hydrolyserat och ej innefattar någon separat fas.

2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att impregneringssteget utföres med en andel syra i förhållande till mängden torrsubstans i substratet av 0,1 - 10 % vid omgivningstemperatur och vid ett tryck likvärdigt med atmosfärstryck under 1 - 60 min.

3. Förfarande enligt något av kraven 1 - 2, k ä n n e t e c k n a t av att hydrolyssteg utföres vid en temperatur av 120 - 170 °C vid ett tryck av 1 - 7 bar under 10 min

- 1 h.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t av att hydrolysstegets utföres vid en temperatur av 135 - 150 °C vid 2 - 5 bar under 20 - 40 min.

5. Förfarande enligt något av kraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t av att torrsubstanshalten vid utgången ur impregneringszonen (5) är 30 - 70 % och lämpligen 25 - 55 %.

6. Förfarande enligt något av kraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t av att hydrolyszonen (11) matas med substrat medelst tyngdkraften.

7. Enhet för kontinuerlig framställning av speciellt xylos utgående från ett lignocellulosasubstrat innefattande medel (1) för malning av ett substrat till lämplig dimension och medel (2, 3) för matning med malet substrat, k ä n n e t e c k n a t av att enheten för framställning i kombination innefattar en reaktor (5) med cylindrisk form för impregnering av det malda substratet, vilken har en ingång (4), som står i förbindelse med medlen (2, 3) för matning med substrat, och en utgång (10), medel (7) för kontinuerlig överföring av substrat i impregneringsreaktorn (5) och medel (8, 9) för matning med en lösning innefattande vatten och minst en syra eller minst en bas, varvid impregneringsreaktorn (5) innefattar samordningsmedel (16) anslutna till medlen (2, 3) för matning med substrat, till medlen (7) för överföring av substrat i impregneringsreaktorn (5) och till medlen (8, 9) för matning med lösningen och är anpassade till att impregnera substratet under sådana betingelser att detta är i avsaknad av en separat, vätskeformig fas, varvid enheten för framställning dessutom är kännetecknad av att den innefattar en reaktor (11) av rostfritt stål med cylindrisk form för kontinuerlig hydrolys under tryck, som i ena änden innefattar ett tät organ (12) för kontinuerlig matning med impregnerat substrat som står i förbindelse med utgången (10) ur impregneringsreaktorn och är anpassad till att fungera än vid at-

mosfärstryck, än under tryck, medel (13) för kontinuerlig överföring av impregnerat substrat i hydrolysreaktorn (11), minst ett medel (14) för matning med ånga under tryck, och vid den andra änden ett tätt organ (15) för uttömning av hydrolyserat substrat anpassat till att fungera än vid atmosfärstryck, än under tryck och anpassat till att mata medlen (27) för urlakning av sockerarter i det följande, varvid hydrolysreaktorn innefattar samordningsmedel (16) som står i förbindelse med organet för matning (12) med substrat och organet (15) för uttömning av substrat, med flödet för matning med vattenånga och med hastigheten för överföring av substrat, varvid samordningsmedlen (16) är anpassade till att hydrolysera det impregnerade substratet i frånvaro av en separat, vätskeformig fas, varvid enheten dessutom innefattar medel (27) för kontinuerlig urlakning av sockerarter, speciellt innefattande xylos, från det icke hydrolyserade substratet, vilka står i förbindelse med uttömningsorganet (15) och innefattar medel (28) för matning med vatten och medel (30) för tillvaratagande av bildad xylos, som står i förbindelse med urlakningsmedlen (27).

8. Enhet för framställning enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a d av att hydrolysreaktorn (11) är lutad med en nedåtgående lutning av 0,1 - 1 % i riktning mot uttömningsorganet (15).

9. Enhet för framställning enligt krav 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a d av att hydrolysreaktorn (11) har en symmetriaxel och vari organet (12) för matning och organet (15) för uttömning av substrat är vinkelräta mot symmetriaxeln.

10. Enhet för framställning enligt något av kraven 7 - 9, k ä n n e t e c k n a d av att en bufferttank (26) är införd mellan organet (15) för uttömning av substrat och medlen (27) för urlakning av sockerarter.

