

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Kemiantekniikan osasto

Prosessitekniikan laboratorio

BJ10A0101 Kandidaatintyö ja seminaari

Erotustekniikat biojalostamoissa

Niskanen Pasi 0279597

Sisällysluettelo

1 Johdanto	4
2 Biojalostamo	4
2.1 Viljasta bioetanolia	5
2.2 Lignoselluloosasta bioetanolia	9
2.3 Integroitu ILCB- biojalostamo	11
3. Erotusprosessit	12
3.1 Mikrobiein erotus viljasta	12
3.2 Kuitujen erotus viljasta	13
3.3 Zeinin erotus	14
3.4 Hyödyllisten kemikaalien esierotus integroidussa biojalostamossa	15
3.5 Hemiselluloosan esierotus	15
3.5.1 Laimennushappokäsittely	16
3.5.2 Vedenerotus	16
3.5.3 Höyryräjäytys	16
3.6 Antioksidanttien esierotus	22
3.7 Inhibiittoreiden poistaminen	23
3.8 Etanolin talteenotto ja väkevöinti	25
3.8.1 Tislaus	25
3.8.2 Aseotrooppinen tislaus	26
3.8.3 Uuttotislaus	27
3.8.4 Uuttotislaus nesteliuottimella	27
3.8.5 Uuttotislaus liukenevalla suolalla	29
3.8.6 Uuttotislaus nesteliuottimen ja liukenevan suolan seoksella	29
3.8.7 Uuttotislaus ioniliuoksella	30
3.8.8 Uuttotislaus monihaaraisilla polymeereillä	31

3.9 Adsorptio	32
3.9.1 Veden höryfaasi adsorptio	33
3.9.2 Epäorgaaniset adsorptit	33
3.9.3 Biopohjaiset adsorptit	33
3.9.4 Veden nestefaasi adsorptio	34
3.9.5 Adsorption edut ja haitat	35
3.10 Membraanierotus	35
3.10.1 Epäorgaaniset kalvot	36
3.10.2 Polymeeriset kalvot	36
3.10.3. Komposiitti kalvot	36
3.10.4 Etanolin erotus hydrofobisella kalvolla	37
3.10.5 Välikalvon läpi tapahtuva höyrystyminen -bioreaktori	38
3.10.6 Alipainekalvotislauk	39
4. Johtopäätökset	40
LÄHDELUETTELO	42

1 Johdanto

Erityisesti öljyn ja kaasun reaalihintojen nousu, ilmastonmuutoksen hillitseminen, tuontienergiaan liittyvä epävarmuus ja tarve hajautettuun energiantuotantoon lisäävät biojalostamoiden kannattavuutta ja houkuttelevuutta. Lisäksi biopolttoaineiden ja erityisesti etanolin kansainvälinen kauppa on kehittynyt erittäin voimakkaasti. Öljystä ei päästä täysin eroon ehkä vielä vuosikymmeniin, mutta korvaavia ja ympäristölle vähemmän haitallisia vaihtoehtoja kehitetään kiihtyvällä tahdilla.

Työssä esitellään eri biojalostamoprosesseja ja niissä tuotettavia tuotteita. Työssä keskitytään pääasiassa erotusmenetelmiin kyseisissä laitoksissa. Biojalostamokonseptissa biopohjaisia raaka-aineita hyödynnetään kokonaisvaltaisesti ja mahdollisimman tehokkaasti biopolttoaineiden, energian ja kemikaalien tuotantoon. Jalostustuotteiden arvo pyritään maksimoimaan ja siten nostamaan koko jalostusketjun arvoa. Sokeri-, tärkkelys- ja selluloosapitoisista materiaaleista voidaan biojalostamossa valmistaa entsyymaattisen hydrolyysin ja bioteknisen prosessoinnin avulla etanolia tai kemikaaleja. Biojalostamon prosesseissa hyödynnetään tarpeen mukaan termisiä, kemiallisia tai bioteknisiä menetelmiä.

2 Biojalostamo

Biojalostamo on tuotantolaitos, jossa biopohjaisista sivutuotteista tai jätteistä valmistetaan biopolttoaineita, bioenergiaa ja bioperäisiä tuotteita. Biojalostamoiden tavoitteena on myös vähentää ympäristölle haitallisia vaikutuksia ja näin ollen minimoida ympäristövaikutuksia.

Syyt biojalostamoiden kiinnostuksen kasvamiseen ovat raaka öljyn hinnan epävakaisuus sekä kestävä kehityksen tavoitteet biomateriaalien laajemmasta ja perinpohjaisemmasta käytöstä. Teollisuuden tuleekin pyrkiä hyödyntämään biopohjaisia tuotteita yhä laajemmin ja useampiin tuotteisiin sekä käyttökohteisiin. Nykyään biojalostamoiden tuotteita ovat bioetanoli ja biodiesel, mutta

tulevaisuudessa biojalostamot pystyvät tuottamaan kaupallisesti mahdollisesti myös lääkkeitä.

Biojalostamo voi toimia joko erillisenä yksikkönä tai integroituna tuotantolaitoksena esimerkiksi sellu- tai paperitehtaan yhteydessä. Erillisenä yksikkönä toimiva biojalostamo hyödyntää lämpö- ja kemikaaliprosessia puupohjaisen biomassan valmistamiseksi polttoainepohjaiseksi etanoliksi, muovin raaka-aineeksi, synteesikaasuksi, hyötykemikaaleiksi ja farmasiakemikaaleiksi. Sen sijaan osana sellutehdasta oleva integroitu biojalostamo uuttaa ja muuntaa keittokomponentteja sekä käyttää hyödyksi selluprosessin jätesivuvirtoja. [7,9,10,11]

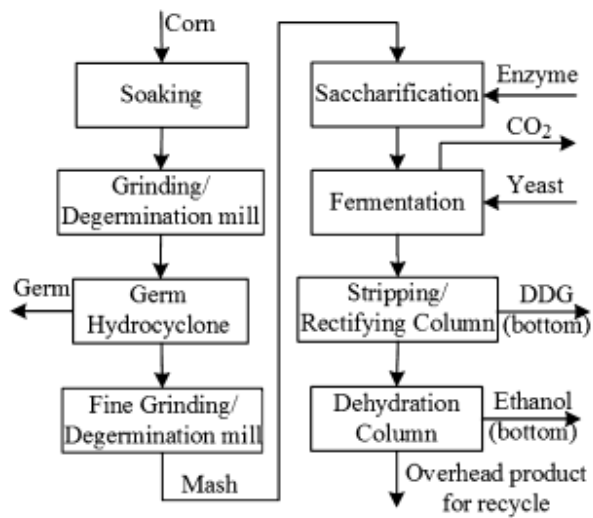
2.1 Viljasta bioetanolia

Viljabiojalostamon raaka-aineena ovat viljakasvit, kuten ruis, vehnä ja maissi. Tällä hetkellä on olemassa kaksi päämenetelmää tuottaa viljasta bioetanolia; kuivajauhatus (67%) ja märkäjauhatus (33%). Märkäjauhatusprosessilla tuotetaan päätuotteena etanolia, mutta sillä saadaan tuotettua myös korkealaatuisia sivutuotteita kuten kuituja, mikrobeja ja gluteenia. Tästä syystä märkäjauhatusprosessi on taloudellista ja energiatehokkuudeltaan kannattavaa.

Perinteinen kuivajauhatus koostuu jauhatuksesta, keitosta, nesteyttämisestä, tärkkelyksen sakkaroimisesta sokereiksi entsyymein, käymisestä, tislauksesta ja etanolin väkevöimisestä. Tislauksen pohjalle jääneet kiintoaineet kuivataan, jotta tislauksessa kuivatetusta viljasta (DDG) saataisiin proteiinit eläinrehuksi. Perinteiseen kuivajauhatusprosessiin perustuen on kehitetty muutamia paranneltuja kuivajauhatusprosesseja, jotta saataisiin otettua talteen hyödylliset mikrobit ja kuidut ennen käymisprosessia. Esimerkkinä, kuvassa 1 on esitetty ”Quick Germ” -prosessi, jossa mikrobit saadaan otettua talteen ennen käymisvaihetta.

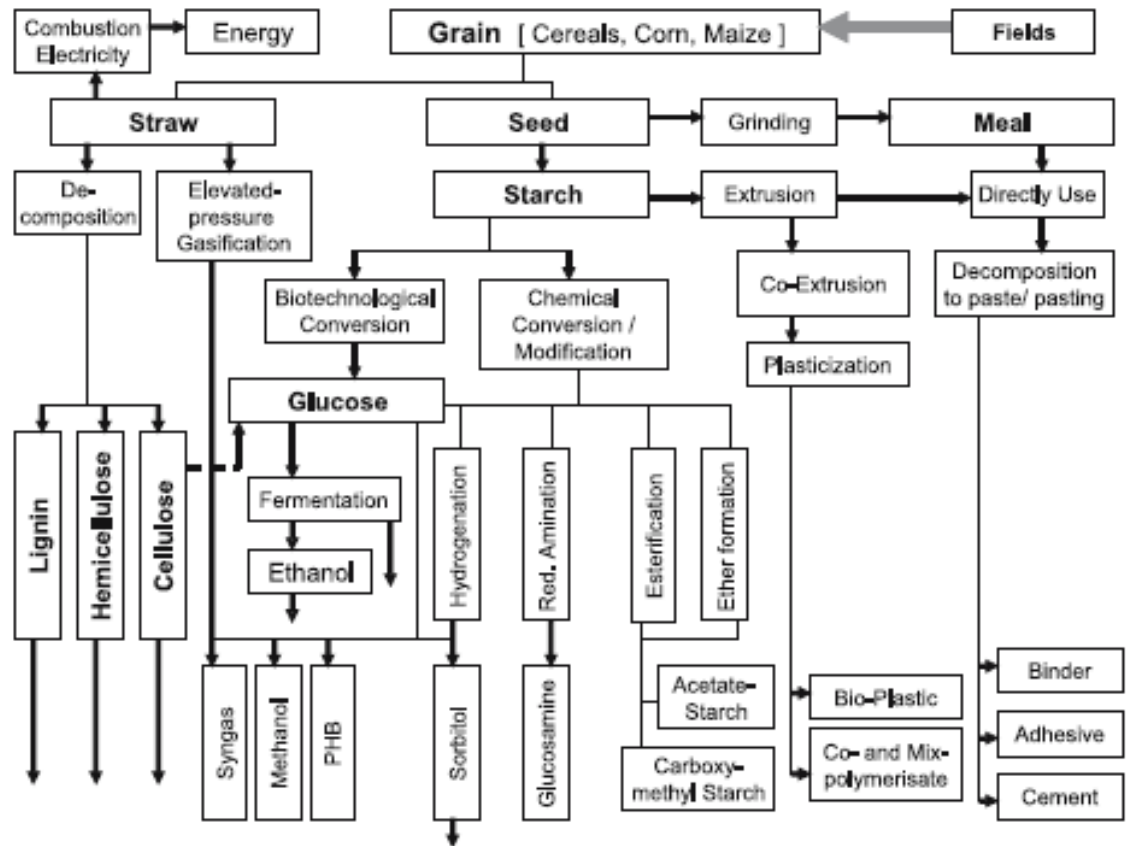
Frank Taylor ja Vijay Singh¹³ ovat kehittäneet kuivajauhatusprosessin, joka mahdollistaa ei-käymiskykyisten viljojen, kuten mikrobien ja kuitujen, erotuksen kustannustehokkaammin. Taylorin ja Singhin prosessissa viljajyvät käsitellään vedettömällä ammoniakkikaasulla, joka tekee jyväsoluista väljempiä. Näin ollen

mikrobit ja kuidut pystytään helposti ottamaan talteen hyödyllisiksi sivutuotteiksi ruoka- tai rehuteollisuuteen.



Kuva 1. Muokattu viljan kuivajauhatusprosessi [7]

Kuvassa 2 esitetyssä kaaviossa nähdään viljabiojalostamoissa tuotettujen tuotteiden kaaviokuva.



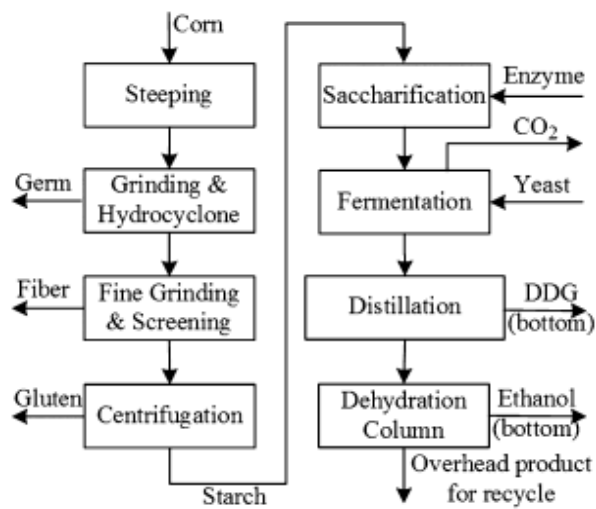
Kuva 2 Viljabiojalostamojen tuotteet [9]

Kuvassa 3 esitetyssä märkäjauhatusprosessissa vilja: puhdistetaan, liotetaan, viljaöljystä erotetaan mikrobit, jauhetaan kuitujen saamiseksi ja käsitellään gluteenin ja tärkkelyksen erottamiseksi. Tämän jälkeen prosessissa tulee samat vaiheet kuin viljan kuivajauhatusprosessissa edellä: sakkarointi, käyminen, tislauk ja etanolin väkevöinti. [7,18]

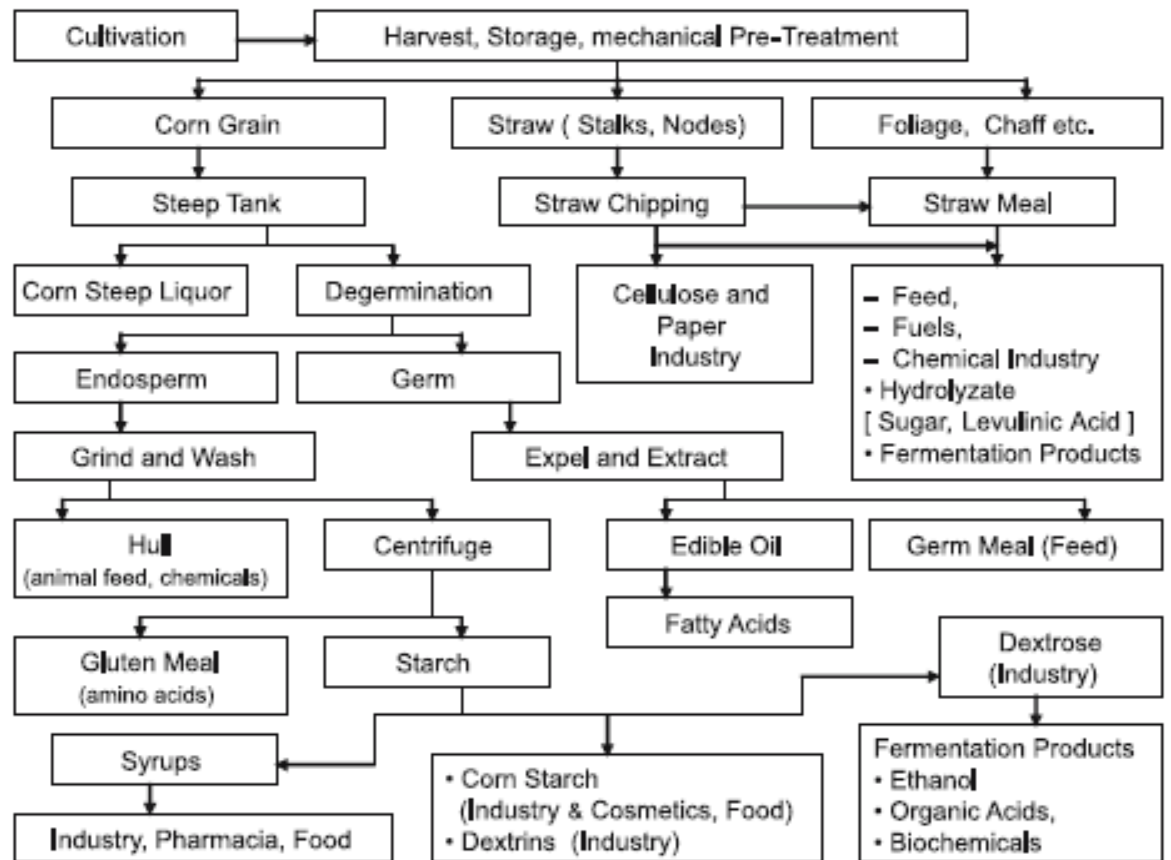
Märkäjauhatuksen etuina on luonnollisten rakenteiden vastaanottaminen. Koska rakenne-elementit kuten tärkkelys, selluloosa ja aminohapot (proteiinit) säilyvät korkea-alaisina, voidaan hyvin tunnetuja perusteknologioita ja prosessilinjoja käyttää. Haittavaikutuksina ovat korkeat raaka-ainekustannukset ja teolliselle hyödyntämiselle välttämättömät kalliit teknologiat. Muuten useat tuotteet, kuten lääkkeet ja kosmetiikka, tuottavat hyvin. Kuvassa 4 on esitetty märkäjauhatusprosessin tuotteet.

Erotusvaiheet viljasta-etanolia biojalostamossa ovat:

- ei-käymiskykyisten mikrobin ja kuitujen esierotus muokatussa kuivajauhatusprosessissa
- tärkkelyksen ja muiden korkea-arvoisten sivutuotteiden, kuten kuitujen, mikrobin, ja gluteenin, erotus märkäjauhatusprosessissa
- etanolin erotus ja väkevöinti



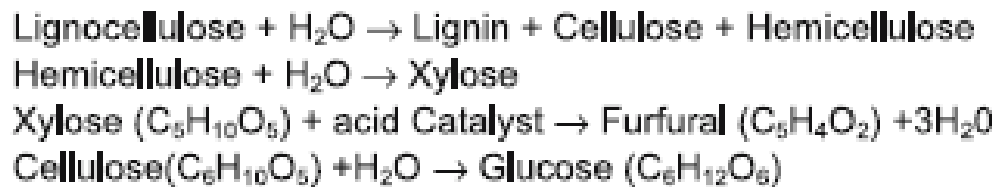
Kuva 3. Viljan märkäjauhatusprosessi [7]



Kuva 4. Viljan märkējauhatusprosessin tuotteet [9]

2.2 Lignoselluloosasta bioetanolia

Kuvassa 5 nähdään, että lignoselluloosa koostuu kolmesta kemiallisesta osuudesta hemiselluloosasta, selluloosasta ja ligniinistä.

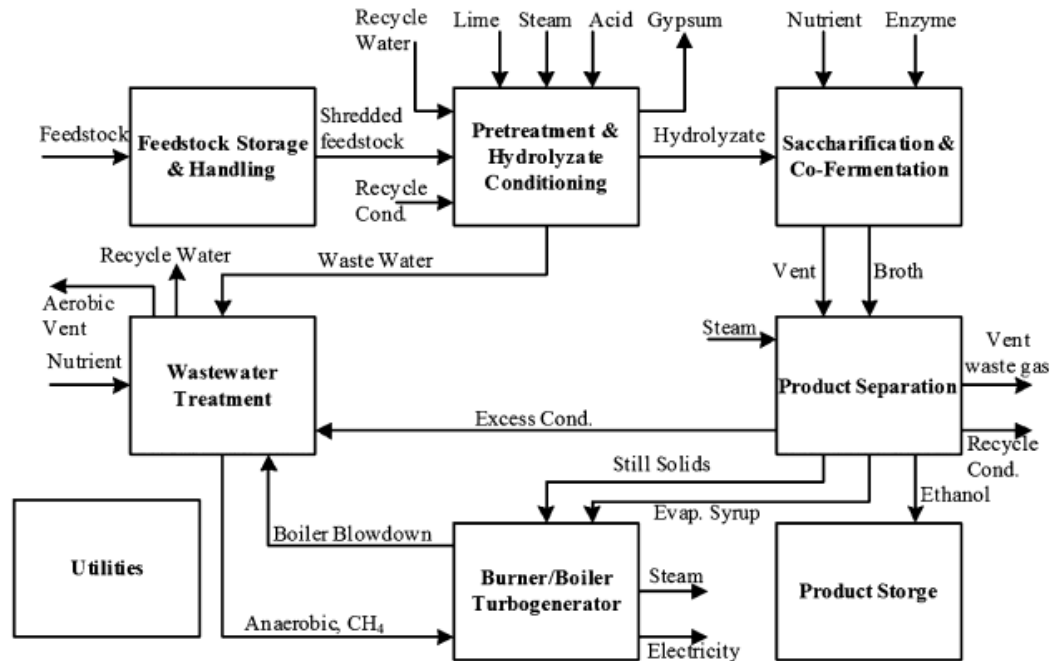


Kuva 5 Mahdollinen perusyhtälö jalostukselle LCF- biojalostamossa [9]

Lignoselluloosa- tai selluloosa-biomassasta tuotettavan bioetanolin jalostus on kehittynyt merkittävästi, vaikka siinä ei ole vielä päästy laajamittaiseen kaupalliseen tuotantoon. Tämä johtuu erilaisista teknisistä ja kaupallisista esteistä. Pitkällä aikavälillä selluloosaetanoli on todennäköisemmin tehokkaampi vaihtoehto vaihtoehtoisena uusiutuvana biopolttoaineena kuin viljaetanoli, koska sillä voidaan huomattavasti vähentää kasvihuonepäästöjä ja syrjäyttämään fossiilisia polttoaineita. Tämän lisäksi selluloosan-, hemiselluloosan- ja ligniinin erotustekniikoille on kehitys- ja optimointivaatimuksia, kuten myös ligniinin tehokkaammalle hyödyntämiselle kemianteollisuudessa.

Kuvassa 6 on esitetty selluloosaetanolin jalostaminen bioetanoliksi kahdeksassa vaiheessa: lähtöaineiden käsittely, esikäsittely ja myrkkujen poisto, sakkarointi ja käyminen, tuotteen erottaminen ja puhdistaminen, jätevedenkäsittely, tuotteen varastointi, ligniinin poltto sähkön tuotantoon sekä höyryksi ja muut hyödykkeet. Lignoselluloosaprosessi sisältää seuraavat erotusmenetelmät:

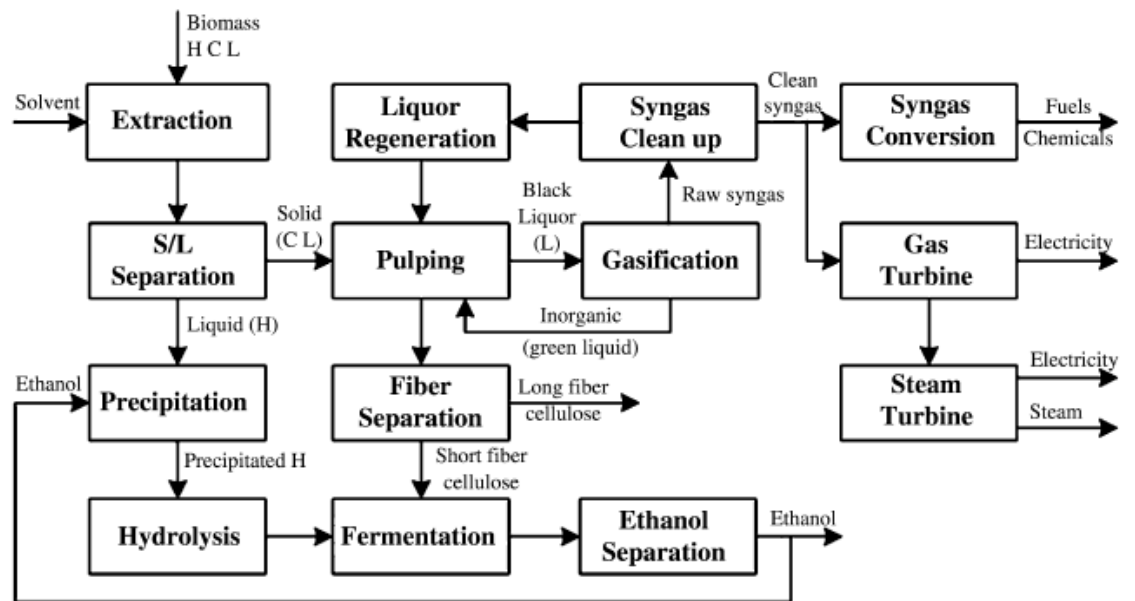
- inhibiittoreiden poistaminen käymistilasta
- etanolin talteenotto ja veden poisto
- jätevedenkäsittely
- hemiselluloosan talteenotto ja erotus muista komponenteista



Kuva 6 Lohkokaavio lignoselluloosasta etanolia biojalostamosta [7]

2.3 Integroitu ILCB- biojalostamo

Kuvassa 7 nähdään yleinen lohkokaavio integroidusta biojalostamoprosessista. Prosessi sisältää sellun keitolle tärkeän hemiselluloosasokereiden esierotuksen ja lyhyiden- ja pitkien kuitujen erotuksen keiton jälkeen. Hemiselluloosa jalostetaan etanoliksi bioreaktorissa. Reaktorissa lyhyet kuidut jalostetaan bioetanoliksi ja pitkät kuidut käytetään paperin- ja muiden kuitupohjaisten materiaalien, kuten biokomposiittien valmistukseen. Keiton jälkeen ligniinistä liuenneesta mustalipeästä voidaan kaasuttamalla jatkojalostaa synteetikaasua. Synteetikaasusta voidaan valmistaa synteettisesti polttoaineita, kemikaaleja, sähköä ja höyryä.



Kuva 7. Yleinen lohkokaavio integroidusta biojalostamoprosessista. [7]

Integroitu biojalostamo pystyy käyttämään hyväkseen lähes kaiken syötettävän materiaalin, päätuotteinaan paperi ja bioetanol. Jalostamot tuottavat myös samalla hyödyllisiä sivutuotteita, kuten energiaa (sähkö ja höyry) ja kemikaaleja. Integroitu biojalostamo pystyy tarjoamaan samanlaiset tuotteet nykyajan öljynjalostamojen kanssa, joka avaa mahtavat mahdollisuudet tulevaisuuden uusiutuvien luonnonvarojen hyödyntämiseen integroiduissa biojalostamoissa. [7,9,10,11]

Integroitu biojalostamo sisältää lähes samat erotustekniikat kuin lignoselluloosasta bioetanolia valmistava biojalostamokin:

- hemiselluloosan talteenotto ja esierotus muista komponenteista
- lyhyiden- ja pitkien kuitujen erotus
- synteesikaasun puhdistaminen ja jalostus

3. Erotusprosessit

3.1 Mikrobin erotus viljasta

Mikrobin erotus viljasta on tärkeää, koska siten saadaan lisättyä lopputuotteen ja tuotannon sivutuotteiden tuottavuutta. Kuiva- tai märkäjauhatuksesta saadut

rasvattomat mikrobit voidaan sokeroida tehokkaasti glukoosiksi, ksyloosiksi ja arabinoosiksi entsyymien avulla. Näistä sokereista voidaan jälkikäteen tuottaa etanolia käymisreaktiolla. [7,9,10]

Perinteisessä märkäjauhatusprosessissa, viljan imeytyksen jälkeen, mikrobit saadaan palautettua hydrosykloneilla. V.Singh ja S.R.Eckhoff¹⁸ ovat ehdottaneet muokattua ”Quick Germ” -etanoliprosessia. Prosessi sisältää viljan imeytyksen veteen, jota seuraa mikrobin palauttaminen perinteisellä märkäjauhatuksella. Tällöin mikrobin saanto on 6,76 % optimaalisissa imeytysolosuhteissa 12 tuntia 59 °C:ssa. He myös osoittivat, että ”Quick Germ” -prosessi on kannattava. Maissiöljyllä ja mikrobijauheella, jotka saadaan palautettua mikrobeista, on huomattavasti korkeampi hinta (0,53–0,66 \$ /kg) kuin tislaamalla kuivatulla viljalla (DDG) (0,13–0,2 \$/kg). Tämä tarkoittaa, että muokatulla ” Quick Germ” -prosessilla saadaan enemmän arvoa sivutuotteille kuin perinteisellä kuivajauhatusprosessilla, jossa sivutuotteena on vain DDG. Lisäksi ei-käymiskelpoisten materiaalien poisto voi parantaa jälkikäymisprosesseja. Sekä mikrobin talteenotto sivutuotteena että lisääntynyt käymiskapasiteetti johtavat etanolin hinnan laskemiseen 2,69 €/L verrattuna perinteiseen etanolin kuivajauhatusprosessiin. [7,10,11,18]

3.2 Kuitujen erotus viljasta

Suurin osa viljakuiduista päätyy eläinrehuksi, joilla tulee olemaan huonot markkinat tulevaisuudessa kasvavan etanolin tuotannon takia. Viljakuidut voidaan käyttää etanolin tuotantoon ja korkea-arvoisiksi sivutuotteiksi, kuten viljakuituöljyksi ja viljakuitukumiksi. Viljakuitua on runsaasti hemiselluloosassa (ksyloosi ja muut pentoosisokerit). Viljakuidut, heksoosi ja pentoosi, voidaan hydrolysoida laimennetulla happohydrolyysilla, jotka voidaan sen jälkeen käymisprosessilla käyttää etanoliksi. Ylimääräinen viljajyvien käymisreaktio pystyy lisäämään etanolin saantoa enemmän kuin 10 %, kun viljakuidut esikäsitellään oikein. Lisäksi viljakuidut voidaan käyttää viljakuituöljyn valmistamiseen uuttamalla, joka tuottaa lisäarvoa viljasta etanolia prosessissa. [2,7]

Kuivajauhatus prosessissa kuidut voidaan erottaa joko kuumalla nesteellä tai höyryllä. S.G. Allen² on kokeellisesti vertaillut kuumien nesteiden ja höyryn eroa kuitujen erotukseen. Koetuloksista nähtiin, että käsittely kuumalla nesteellä 215 °C:ssa ja 5–10 %:n kiintoainepitoisuudella saavutettiin huomattavasti korkeampi pentosaanin palautus kuin höyryllä 210–220 °C:ssa ja yli 50 %:n kuivaainepitoisuudella. Lisäksi nestemäisellä tuotteella ei ollut hidastavaa vaikutusta lopulliseen glukoosin käymisprosessiin, kun taas jälkimmäisellä oli. [2,7]

Kuituöljy voidaan erottaa uudella prosessilla, jossa esijauhatusvaiheen jälkeen erotus tapahtuu heksaanilla. Niin sanottu ”Quick Fiber” -prosessi kehitettiin viljasta-etanolia -prosessiin palauttamaan kuidut mäskäyksestä idätyksen jälkeen ja ennen käymisprosessia.

Prosessi sisältää: viljan imeytyksen vedestä, mikrobien talteenoton, kuitujen erotuksen ja palautettujen kuitujen pesun. Koetulokset osoittavat, että ”quick fiber” saanto on 6–7 %, koko palautetusta kuitumäärästä märkäjauhatusprosessissa. [7,10]

3.3 Zeinin erotus

Zeini on liukenematon proteiini ja hyödyllinen sivutuote etanolin kuivajauhatus laitokselle. Zeinillä on monia hyödyllisiä käyttökohteita sideaineena, päällysteenä, kosmetiikassa, tekstiileissä ja biohajoavissa muoveissa. Zeinissä on 45–50% viljan proteiinista, joten sen erottaminen on todella tärkeää etanolilaitoksen kokonaiskustannusten pienentämiseksi. Zeinin erottamista on tutkittu sentrifugin, kiintoainesyrjäytyksen ja painovoimaisen laskeutumisen avulla. Näistä menetelmistä sentrifugi on ollut lupaavin zeinin erottamiseen. Viime aikoina on tutkittu myös zeinin erottamista kuivajauhetusta viljasta etanolilla. Menetelmässä erotetaan nestefaasi joka sisältää etanolia, öljyä ja zeiniä ja viljaa oleva kuiva-aine faasi. Menetelmässä erotettu nestefaasi ultra suodatetaan, jolloin zeini saadaan erotettua öljy- ja etanoliseoksesta. [7]

3.4 Hyödyllisten kemikaalien esierotus integroidussa biojalostamossa

Perinteisessä sulfaattiselluloproosessissa suurin osa puun hemiselluloosasta turmeltuu oligomeereiksi tai monosakkariideiksi, jotka liukenevat mustalipeään yhdessä ligniinin ja keittokemikaalien ohella. Yleensä mustalipeä poltetaan sähkön ja höyryn tuottamiseksi. Hemiselluloosalla on kuitenkin huomattavasti matalampi lämpöarvo kuin ligniinillä, jonka takia sen polttaminen on taloudellisesti kannattamatonta ja tuhlaa näin ollen vain syötettäviä raaka-aineita. Integroidussa lignoselluloosa-biojalostamossa hemiselluloosan esierotus varustettuna kannattavilla sivutuotteiden tuotannolla lisää huomattavasti tuotettavien tuotteiden kannattavuutta. [7]

Lisäksi on myös syytä kiinnittää huomiota hemiselluloosan esierotuksessa luontaisesti ilmenevien ruuan antioksidanttien erotukseen keittoprosessista, jotta pystyttäisiin hyödyntämään koko materiaaliketju optimaalisesti.[7]

3.5 Hemiselluloosan esierotus

Lignoselluloosabiomassa koostuu kolmesta osuudesta: selluloosa (35–50%, kuivapainosta), hemiselluloosa (25–30%) ja ligniini (10–25%). Lignoselluloosan jalostaminen korkeampi arvoisiksi tuotteiksi vaatii materiaalien erottamista pienempiin komponentteihin: Ligniiniin, hemiselluloosaan ja selluloosaan. Hemiselluloosa on heterogeeninen polymeeri, joka sisältää pentooseja (ksyloosi ja arabinoosi) heksooseja (mannoosi, glukoosi, galaktoosi) ja sokerihappoja. Hemiselluloosan poisto- ja talteenotto- prosessit ovat oleellisia esikäsittelyprosesseja etanolin ja muiden tuotteiden biologisen jalostuksen kannalta. [7]

Tähän päivään mennessä on tutkittu monenlaisia tehokkaita esikäsittelytapoja hydrolysoida ja erotella hemiselluloosa komponentteja, sisältäen laimennushappoesikäsittelyn, neste-kuumavesiuuton, höyryräjäytykseen perustuvan uuton, happo- ja höyryvirtojen laimennusräjäytyksen ja alkaliuuton. Ammoniakkikuitu-räjäytys (AFEX) on myös yksi hyvin tunnettu menetelmiä. Kuitenkin AFEX -menetelmällä on hyvin vaikeaa poistaa hemiselluloosaa, vaikka menetelmä poistaa ligniinin erittäin hyvin. Moiser et al. ovat osoittaneet

laimennushappokäsittelyn, neste-kuumavesiuuton, höyryräjäytykseen perustuvan uuton ja happo- ja höyryvirtojen laimennusräjäytyksen olevan tehokkaita menetelmiä poistaa hemiselluloosaa. Toisaalta alkaliuutto on myös osoittautunut erittäin tehokkaaksi menetelmäksi hemiselluloosan poistamiseen. Seuraavaksi käydään tarkemmin läpi kyseisiä menetelmiä. [7,8,12,14,19,20]

3.5.1 Laimennushappokäsittely

Laimennettu rikkihappo esikäsittely ammoniakkin ja kalkin pH kontrollilla, on yksi lupaavimmista menetelmistä, sen pienempien kustannusten ja korkeamman hemiselluloosan saannon (90 %) ansiosta. Laimennetulla hapolla (0,5–1,0 % rikkiä) ja kohtuullisilla lämpötiloilla (140–190 °C) pystytään palauttamaan tehokkaasti suurin osa hemiselluloosasta liuenneina sokereina. [7]

3.5.2 Vedenerotus

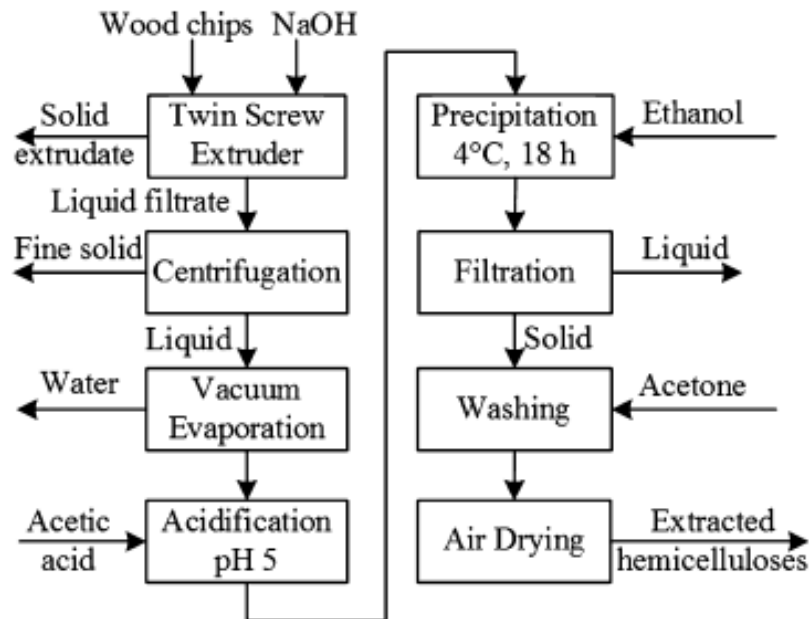
Hemiselluloosa voidaan palauttaa täydellisesti lehtipuista ja ruohomateriaaleista vesierotuksella, korkeammilla lämpötiloilla (200–230 °C) ilman merkittävää hajoamista. Saska ja Ozer¹⁴ ovat tutkineet, että sokeriruo'on hemiselluloosat pystytään erottamaan onnistuneesti käyttäen vettä uuttoaaineena. Toimintaolosuhteissa joissa kiinteä-neste -suhde oli 1:5, erotuslämpötila 150–170°C ja uuttoaika 15–30min, 89 %:a ksyloosin alkuperäismäärästä saatiin palautettua. Suurimmat hyödyt verrattaessa vesierotusmenetelmää laimennushaponesikäsittelyyn ovat pienemmät korroosioauriot laitteille, pienempi ksyloosin ja sivutuotteiteiden hajoaminen ja helpompi hapon palautus hydrolysoinnista. Vesipohjaisella prosessilla saavutettiin melkein 90 % palautus ksyloosille, kun partikkelikoko pienennettiin. Joka on huomattavasti parempiin kuin höyryräjäytysuutossa. [7, 14]

3.5.3 Höyryräjäytys

Höyryräjäytys on tehokas esikäsittelykeino hemiselluloosan hydrolyysille. Tässä menetelmässä biomassassa esikäsitellään paineistetulla höyryllä, jota seuraa nopea paineenalennus. Paineenalennus rikkoo lignoselluloosarakenteen niin, että ligniini on helposti depolymeroitavissa ja siten hemiselluloosa on helposti hydrolysoitavissa. Höyryräjäytys voi aiheuttaa noin 50 % liukenemattoman jäännöksen puusta, joka

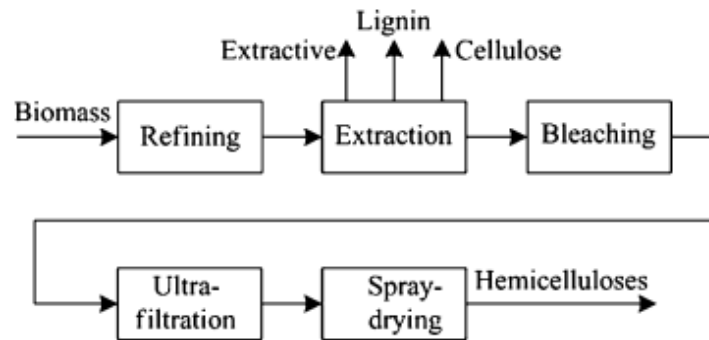
sisältää pääosin selluloosaa. Jäljelle jäävä osa sisältää pääosin hemiselluloosaa ja ligniiniä ja ne voidaan ottaa talteen alkalierotuksella. Shimizu et al.¹⁷ ovat esittäneet useille lehtipuuhakelajeille tekemiään höyryräjäytyskokeita. Olosuhteiden ollessa 180–308°C ja 1–20 min kokeissa päästiin osittaiseen hemiselluloosan hydrolyysiin, joka mahdollistaa sokereiden erottamisen sen jälkeen vedellä. Ksyloosin saannoksi saatiin 10–20% lähtöaineista. M. Ibrahim ja W.G. Glasser⁸ käyttivät höyrykäsittelyä hajottamaan ja erottamaan punatammenhaketta kuituihin ja polymeerituotteisiin. Ibrahim ja Glasser saivat aikaan melkein täydellisen ksyloosanin palautuksen ja saavuttivat melkein täysin hemiselluloosa vapaata massaa. Verrattaessa vaihtoehtoisiin menetelmiin höyryräjäytys on ympäristöystävällisempi ja se vaatii pienemmät investoinnit. Heikkoutena tällä menetelmällä on kuitenkin vaikeus estää kuituja pirstoutumasta. [7,8,17]

Tucker et al.²⁰ ovat tutkineet yhdistettyä laimennushappo–höyryräjäytys -menetelmää biomassan käsittelylle. Tutkimuksissa viljarehu altistettiin 1 p-% rikkihappoa (H₂SO₄) 70–840 sekunniksi höyryräjäytys reaktorissa 160, 180 ja 190 °C lämpötiloissa. Ksyloosin saanto oli 63–77 % teoreettisesta 160–180°C:ssa ja yli 90 %:a 190 °C:ssa. N'Diaye et al.¹² erottivat hemiselluloosaa poppelipuusta käyttäen muunneltua kaksoisruuvipuristinta ja 5 % NaOH liuosta erotusliuoksena. Tätä jatkuvatoimista puristinta tai puristusreaktoria kutsutaan termo-mekaanis-kemialliseksi erotukseksi ja se mahdollistaa integroidun puristuksen, keittovaiheen neste-kiinteäaution ja neste-kiinteä -erotuksen yksivaiheisesti. Tällaisella reaktorilla alkalierotus voidaan operoida matalammalla L/S -suhteella (kuusi kertaa pienemmällä kuin panosreaktorissa) ja lyhyemmällä viipymäajalla. Menetelmällä saadaan palautettua 90 %:a alkuperäisestä hemiselluloosasta. Hemiselluloosan erotusprosessi on esitetty kuvassa 8. [7,12,20]



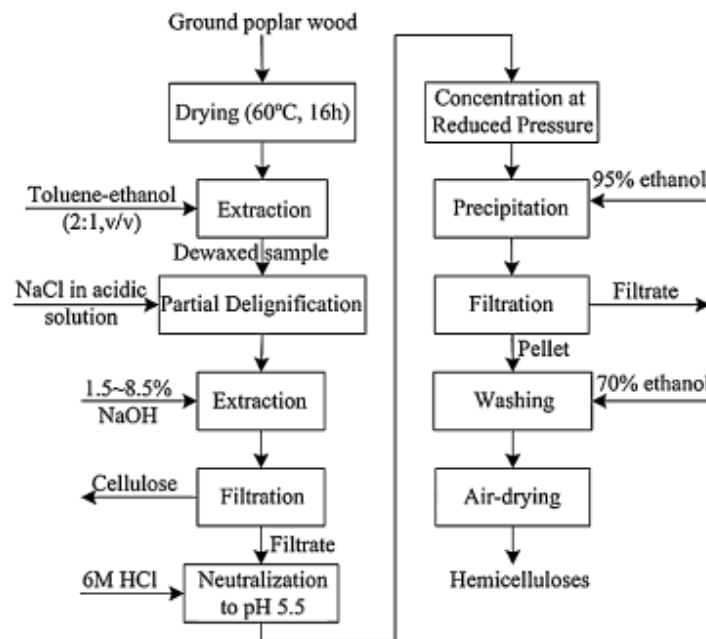
Kuva 8. Lohkokaavio hemiselluloosan erotusprosessista [7]

Kuvassa 9 on esitetty hemiselluloosan erotus haapapuusta alkaliuutolla, johon on yhdistetty vetyperoksidikäsittely, ultrasuodatus ja suihkekuivaus. Ensiksi haapapuu katkotaan ja jauhetaan. Tämän jälkeen kuitususpensio käsitellään laimennetulla suolahappoliuoksella, joka turvottaa kuituja, jonka jälkeen seuraa jäähditys ja lisätty ammoniakkihydroksidi, liuottamaan pektiinit. Lietettä sekoitetaan, jonka jälkeen se sentrifugoidaan pektiinin, tärkkelyksen ja rasvan poistamiseksi. Jäännökseen lisätään natriumhydroksidi-etanoliliuosta (NaOH 1%-EtOH 70%) liuottamaan ligniini. Sentrifugoinnin jälkeen hemiselluloosa uutetaan 4 % natriumhydroksidilla. Yhdistetyt suodokset valkaistaan peroksidilla jäännösligniini määrän minimoimiseksi. Lopulta suspensio ultrasuodatetaan ja suihkekuivataan hemiselluloosan saavuttamiseksi. [7]



Kuva 9. Hemiselluloosan talteenotto prosessi [7]

Sun et al.¹⁹ ovat tutkineet hemiselluloosan erotusta nopeasti kasvavista poppelipuista. Heidän tutkimansa prosessi on esitetty kuvassa 10. Ensimmäiseksi prosessissa poppelipuuhake kuivataan ja vahat erotetaan tilavuussuhteessa 2:1 olevalla tolueeni-etanoli -seoksella, jonka jälkeen ligniini poistetaan 1,5–8,5 % natriumhydroksidilla. Tällä menetelmällä saavutetaan 65,6–89,3 % liukoisuus alkuperäisestä hemiselluloosasta. Lietteen suodatuksella saavutetaan kiintoaine ja suodos. Suodos neutralisoidaan pH 5,5:een ja hemiselluloosa saostetaan 95 %:lla etanolilla ja tämän jälkeen hemiselluloosa suodatetaan, pestään ja kuivataan.



Kuva 10. Hemiselluloosan ja selluloosan erotus poppelipuusta [7]

Kuvissa 8-10 on esitetty kolme eri hemiselluloosan alkalierotusprosessia lehtipuista käyttäen natriumhydroksidia. Kuvissa 8 ja 10 on esitetty hemiselluloosan erotus saostettua etanolia, kun taas kuvan 9 prosessissa käytettiin ultrasuodatusta. Kuvien 8 ja 10 prosesseissa neutralisointi hapolla rajaa pH:n 5,0–5,5 joka mahdollistaa hemiselluloosan saostamisen etanolilla. Neutralisoinnissa etanoli ja happo ovat tarvittavia täydennyskemikaaleja ja välttämättömiä etanolin palauttamiseen, vaikka ne lisäävät tuotanto- ja pääomakustannuksia. Tämän lisäksi osa etanolista jää todennäköisesti sakkaan ja lisää näin ollen etanolihäviötä ja erotuskustannuksia.

Kuvan 9 prosessissa käytetään ultrasuodatusta, jonka vuoksi käyttö- ja pääomakustannukset ovat matalammat. Kuvan 8 tuplaruuvipuristin edustaa tehokasta jatkuvatoimista prosessia kun kuvien 9 ja 10 prosessit ovat panosprosesseja. Yleisesti ottaen lievemmän käsittelyn vesierotusprosessit tuottavat molekyylipainoltaan painavampia hemiselluloosamolekyylejä. Nämä asiat huomioon ottaen tuplaruuvipuristin yhdistettynä ultrasuodatuksella voisi olla paras vaihtoehto hemiselluloosan erottamiseen vedellä. [7]

Suurimmalla osalla erotusmenetelmistä on useampi esikäsittelyvaihe ja niiden tuotetut hemiselluloosamolekyylit ovat painoltaan pienempiä kuin vesierotusmenetelmässä. Tästä johtuen ultrasuodatuksella ei saavuteta riittävän suurta hemiselluloosan palautusta. Tällöin voidaan ottaa käyttöön nanosuodatus. Schlesinger et al.¹⁵ ovat todistaneet, että nanosuodatus on huomattavasti parempi tapa erottaa hemiselluloosat hydrolysaatista alkalimenetelmässä kuin ultrasuodatus. Tutkimuksessa tutkittiin hemiselluloosan erottamista alkaliprosessiliuoksesta, joka sisälsi 200 g/l natriumhydroksidia. Tutkimuksessa käytettiin neljää eri polymeeristä nanosuodatinta ja yhtä membraanultrasuodatinta. Tutkimuksen kokeellisista tuloksista voidaan havaita, että molekyylimassaltaan yli 1000g/mol olevat hemiselluloosat saadaan otettua talteen melkein kokonaan. Lisäksi kahdella membraanilla, joiden molekyylipaino on 200–300g/mol ja 200–250 g/mol on kaikkein tehokkain hemiselluloosan retentio, jopa 90 %. Ultrasuodatin kalvoilla molekyylipainoltaan 2000 g/mol olevien hemiselluloosien palautus jää kuitenkin alle 70 %. Näin ollen nanosuodatus on erinomainen erotusmenetelmä hemiselluloosan palautukseen hydrolysaateista ja nanosuodatusta voidaan ajatella parhaaksi vaihtoehdoksi hemiselluloosan erottamiseen lehtipuista. [7]

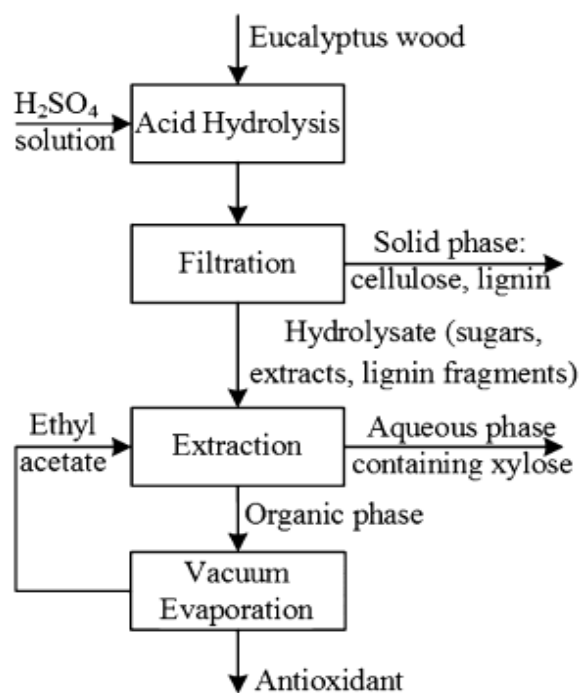
Aiemmin esitellyistä menetelmissä ei kuitenkaan oteta huomioon esierotuksen vaikutusta sellunkeiton saantoon ja paperin laatuun, jotka ovat erittäin tärkeässä osassa integroidussa lignoselluloosa-biojalostamossa. Tämän on ottanut huomioon van Heiningen, joka on tutkinut lehtipuuhakkeen esierotusta kahden eri uuttoaineen: puhtaan veden ja 10 %:n alkaliseoksen avulla. Tutkimuksessa erotettu hake syötettiin sulfaattikeittoon normaaliolosuhteissa. Tulokset osoittivat, että näillä kahdella menetelmällä sellun saanto tippui 5–7%, vaikka orgaanisista aineista saatiin erotettua 10 %. Sellun saannon tippumisen ehkäisemiseksi van Heiningen on kehittänyt uutta menetelmää, jolla sellunkeiton saanto saadaan pysymään samalla tasolla tai jopa 1 % korkeampana kuin sellunkeitossa ilman erotusta. Menetelmä antaa seuraavat hyödyt:

- 3 % vähennys varautuneiden alkalien varaukseen keittimessä
- 40 % kasvu ligniininpoistossa
- Rejektin aleneminen korkeammilla kappanumeroilla

- 8 % vähennys orgaanisen kuorman soodakattilassa, perustuen uunikuivattuun puuhun

3.6 Antioksidanttien esierotus

Luontaisesti esiintyviä antioksidantteja (fenoleja ja polyfenoleja) voidaan myös erottaa lignoselluloosasta. Antioksidantteja voidaan käyttää halpoina ruokien lisäaineina. Kuvassa 11 on esitetty molempien hemiselluloosa- ja antioksidanttiprosessien valmistus happohydrolyysillä. Tässä prosessissa eukalyptuspuuhakkeeseen lisätään 2,5–5% rikkihappoa neste-kiintoaine - painosuhteessa 8:1 ja lämpötilassa 100–130°C. Prosessin liete vakuumisuodatetaan nesteeksi ja selluloosaa sekä ligniiniä sisältäväksi kiintoaineeksi. Antioksidantit erotetaan nesteestä käyttäen etyyliasettaattia liuottimena. Saatava orgaaninen faasi haihdutetaan, jotta pystytään poistamaan ja kierrättämään etyyliasettaatti erottimeen ja jätettyä antioksidantteja sisältävä uutostu erilleen. Nestefaasi uutosta sisältää ksyloosia, joka voidaan käyttää etanolin tuotantoon tai ksyylitolin hiivoiksi. [7]



Kuva 11. Hemiselluloosa- ja antioksidantti kiintoaineiden erotus puusta [7]

3.7 Inhibiittoreiden poistaminen

Termokemiallisissa lignoselluloosan esikäsitteilyprosesseissa on hyvin tunnettua, että happohydrolyysi ja höyryräjähdys voivat aiheuttaa käymiskykyisten pentoosi- ja heksoosisokereiden ohella myös useiden muiden yhdisteiden reaktion. Nämä yhdisteet toimivat inhibiittoreina mikro-organismeille ja näin ollen myös vähentävät käymisprosessin saantoa ja tuottavuutta. Koska myrkyntoistoprosessi voi olla kallis ja kuluttaa suuren osan etanolin tuotantokustannuksista, sen valinnalla on suuri merkitys. [7,10]

Yleisesti ottaen inhibiittoreilla on olemassa kolme pääryhmää:

- Alifaattiset hapot (etikka-, muurahais- ja levuliinihappo)
- Furaanin johdannaiset (furfuraali ja 5-hydroksimetyylifurfuraali)
- Fenoliset yhdisteet (fenoli, vanilliini, *p*-hydroksibentsoehappo)

Myrkyntoistoprosessi voi olla joko kemiallinen, fysikaalinen tai biologinen. Useimmin käytetyt myrkyntoisto menetelmät ovat: haihduttaminen, uuttaminen, kalkitus kalsiuminhydroksidilla, aktiivihiili, ioninvaihtohartsit ja entsyymattainen myrkyntoisto. [4,7]

Haihdutus on yksinkertainen prosessi poistaa etikkahappo, furfuraali ja muut epävakaita komponenttejä hydrolysaatista. Esimerkiksi, Converti et al.⁴ hydrolysoi puuta höyryräjäytyksen ja laimennetun happokäsittelyn avulla 100 °C:ssa, jota seurasi 160 minuutin hydrolysaatin haihdutus. Tulokset osoittivat, että furfuraalin ja etikkahapon konsentraatiot tippuivat 31,2 → 1 g/L ja 1,2 → 0,5 g/L. Tulokset osoittavat, että haihdutus on tehokas tapa eliminoida inhibiittoreita etikkahaposta ja furfuraalista.

Kiintoaineen erotus etyyliasetaatilla on tehokas tapa poistaa kaikenlaisia inhibiittoreita, paitsi etikkahapon jäämistöä. Esimerkiksi, etyyliasetaatin erotuksella voidaan poistaa 56 % etikkahaposta ja kaikesta furfuraalista, vanilliinista ja 4-hydroksibentsoehaposta. [7]

Kalkitusprosessissa hydrolysaatista poistetaan myrkyt kalsiumhydroksidilla. Kalsiumhydroksidilla pH saadaan arvoon 9–10, joka johtaa inhibiittorikomponenttien saostumiseen. Suodatuksen jälkeen jäljelle jäänyt hydrolysaatti säädetään uudelleen pH 5.5:een laimennetulla H₂SO₄:lla. Tämä prosessi on erittäin tehokas, mutta se tuottaa suuren määrän kipsiä. Aktiivihiiliproessissa ligniinijohdannaiset inhibiittorikomponentit (fenolit) absorboituvat aktiivihiileen ja adsorptiokyllästyksen jälkeen aktiivihiili aktivoituu lämmittämällä.[4,7]

Ioninvaihtohartsit on tunnettu myrkyntoistomenetelmä. Esimerkkinä, Van Zyi et al.²¹ tutkivat etikkahapon inhibiittoreiden poistamista d-ksyloosista ioninvaihtohartsilla. Inhibiittori tason havaittiin riippuvan etikkahapon konsentraatiosta, hapensaannista ja pH-arvosta. Vertailua tehtiin käymisprosesseissa käsittelemättömien sokeriruo'on happohydrolysaattien ja hydralysaatilla käsiteltyjen anioninvaihtohartsien välillä. Jälkimmäisellä menetelmällä saatiin poistettua 84 % etikkahaposta. Tulokset osoittavat, että aikaisempi etanolisaatio oli 0,27 g/g sokeria, kun jälkeisempi etanolisaatio nousi 0.36 g/g sokeria.

Ensymaattinen käsittely on tehokas tapa poistaa fenoliset yhdisteet. Esimerkkinä fenolin poistaminen pajuhydrolysaateista höyryllä ja rikkidioksidilla. Lakkaasikäsittelyllä voidaan poistaa suurin osa fenoleista, mutta ei etikkahappoa, furfuraalia ja *p*-hydroksibentsoehappoa. Esimerkiksi noin 80 % fenoliyhdisteistä saatiin poistettua sokeriruoko hydrolysaateista höyryräjäytyksellä fenolioksidaasilakkaasilla.

Yhteenvetona voidaan todeta, että haihdutus on yksinkertainen tapa poistaa etikkahappoa, furfuraalia ja muita epävakaita yhdisteitä. Sillä ei kuitenkaan saada poistettua raskaampia komponentteja, joilla on korkeampi kiehumispiste. Erottaminen liuottimia käyttäen on tehokas tapa poistaa kaikki inhibiittorit, mutta menetelmä vaatii ylimääräisiä liuottimia (etyyliasetatti) ja liuottimien talteenottoa kierrätykseen. Aktiivihiilen adsorptiolla voidaan poistaa fenoliyhdisteet, mutta menetelmä ei ole tehokas poistamaan etikkahappoa ja furfuraalia. Kalkitus on tehokkaampi menetelmä inhibiittorien poistamiseen hydrolysaateista, mutta siinä

syntyy suuri määrä kipsiä. Tästä voidaan päätellä, että ioninvaihtohartsit ovat paras menetelmä myrkkujen poistamiseen sen korkean myrkyntehokkuuden, helpon käsiteltävyyden ja eri anioni- ja kationiyhdisteiden joustavan vaihtamisen ansiosta. Entsyymaattinen käsittely voi kuitenkin mahdollisesti olla tulevaisuuden vaihtoehto. Lisäksi uutokäyminen ja VMD-bioreaktori ovat erittäin lupaavia menetelmiä inhibiittoriyhdisteiden poistamiseen ja lisäämään etanolin saantoa. [7,10,21]

3.8 Etanolin talteenotto ja väkevöinti

Etanolin erottaminen vedestä on ongelmallista, koska etanoli muodostuu alhaisen kiehumispisteen omaavasta seoksesta, joka sisältää 95,6 p-% vettä 78,15°C asteessa. Tämä tekee etanoli-vesi -seoksen erottamisesta mahdottoman yksivaiheisilla tislaukskolonnilla. Yleisesti ottaen 10–85 p-% etanoliseoksen tislauks on kannattavaa ja tehokasta. Yli 85 p-% sisältävien seosten tislauksesta tulee kallista, koska etanolin syöttökonsentraatio on lähellä atseotrooppista pistettä (95,6%). Tämä vaatii korkeammat palautussuhteet ja lisälaitteet, etenkin kun halutaan vedetöntä etanolia. Etanoli-vesiliuosten erotus voidaan jakaa kahteen suureen vaiheeseen: perinteiseen tislaukseen, jossa suurin osa 92,4 p-% etanolista erotetaan vesiliuoksesta ja etanolin väkevöimiseen atseotrooppisella tislauksella (uuttotislauksella, neste-neste uutolla, adsorptiolla, tai yhdistelmä-erotusmenetelmällä) vedettömän etanolin saavuttamiseksi. [7]

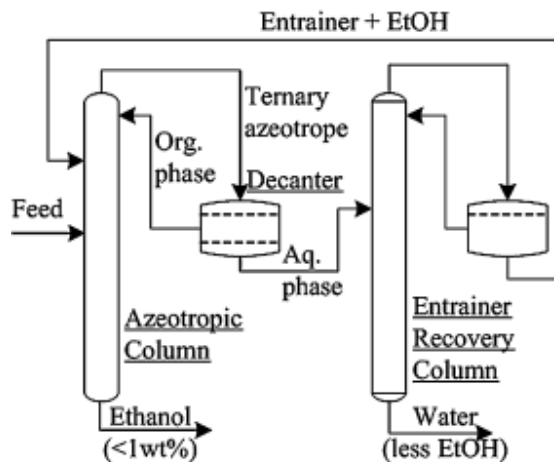
3.8.1 Tislauks

Perinteinen tislauks (OD) on yleisesti käytetty prosessi kahden tai useamman aineen erotuksessa. Erotus perustuu aineiden suhteellisiin eroavaisuuksiin kiehumislämpötiloissa. Etanoli-vesi -aseotrooppi voidaan rikkoa vedettömän etanolin tuottamiseksi alentamalla käyttöpainetta alipainetilaan, esimerkiksi 0,11atm. Tämä menetelmä ei kuitenkaan ole taloudellisesti kannattava. Näin ollen biojalostamoissa perinteistä tislaukskolonnia käytetään etanoliliuosten väkevöimiseen 92,4 p-%. [7]

3.8.2 Aseotrooppinen tislus

Aseotrooppinen tislus (AD) sisältää kolmannen epävakaan komponentin lisäämisen tislusprosessiin. Tämä kolmas epävaka elementti muodostaa tislusprosessiin kolmiazeotroopin kahden muun komponentin kanssa ja muuttaa näin ollen suhteellisia epävakaisuuksia ja vaikuttaa niiden erottamistekijöihin tislusprosessissa. Kahden erotettavan komponentin kiehumispisteet tai azeotrooppiset ominaisuudet ovat yleensä hyvin läheiset. Eli azeotrooppista tislausta käytetään läheisen kiehumispisteen tai aseotroopin omaaville aineille. Aseotrooppinen menetelmä sisältää yleensä kaksi tisluskolonnia: väkevöinti- ja tisluskolonnin.

Väkevöintikolonnissa etanoli (>99 p- %) poistuu alitteena, kun vesihöyry ja pieni määrä etanolia poistuu ylitteenä. Ylitevirta johdetaan erottimeen, joka jakaa ylitteen etanolierotus- (orgaaninen faasi) ja vedenerotusvirtoihin. Etanolivirta refluksoidaan takaisin ensimmäiseen väkevöinti kolonniin, kun vesi johdetaan palautuskolonneihin. Prosessin virtauskaavio on esitetty kuvassa 12. [7]



Kuva 12. Aseotrooppinen tislus [7]

Yleisesti käytettyjä erottimia heterogeenisellä aseotrooppisella tislauksella ovat bentseeni, tolueni ja sykloheksaani. Lisäksi voidaan käyttää myös liuosseoksia

(bentseeni ja n-oktaani). Bentseeni on perinteinen erotin heterogeenisessä aseotrooppisessa tislauksessa. Sitä on kuitenkin yritetty korvata jo monien vuosien ajan sen karsinogeenisten ominaisuuksien johdosta. Sykloheksaani on yksi käytetyimmistä erottimista aseotrooppisessa tislauksessa. Sykloheksaanin huonona ominaisuutena on kuitenkin sen herkkä syttyvyys. Kahden kolonnin aseotrooppisen systeemin haittapuolena on sen korkea energian tarve, korkeat pääomakustannukset sekä terveys- ja turvallisuus haitat varastoinnissa. Tästä syystä aseotrooppinen tislauks on vähemmän käytetty menetelmä etanolin tuotannossa. [7]

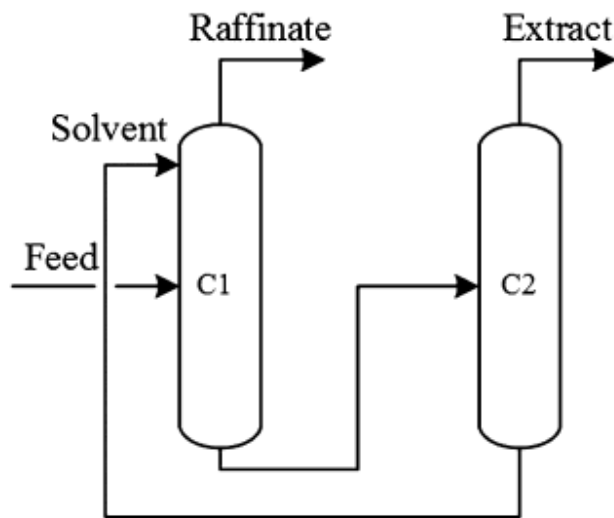
3.8.3 Uuttotislauks

Uuttotislauks on AD-tislauksen tavoin höyry-neste erotusprosessi, jossa kolmannen komponentin lisäys nostaa erotettavien komponenttien suhteellista haihtuvuutta. Uuttotislauksessa selektiivinen korkealla kiehuva liuos käytetään aktiivisuuskertoimien muuttamiseen ja näin saadaan nostettua erotustekijöitä. Tätä menetelmää käytetään yleisesti kemianteollisuudessa erottamaan läheisen kiehumispisteen tai azeotrooppin omaavat seokset. Kolmantena komponenttina lisätty erotinagentti uuttotislauksessa voi olla joko nesteliuos, ioninen liuos, liuotettu suola, haihtuvien liuosten seos ja liotettu suola tai monihaarainen polymeeri. Näistä viidestä uuttotislauks menetelmästä kerrotaan seuraavaksi tarkemmin. [7,10]

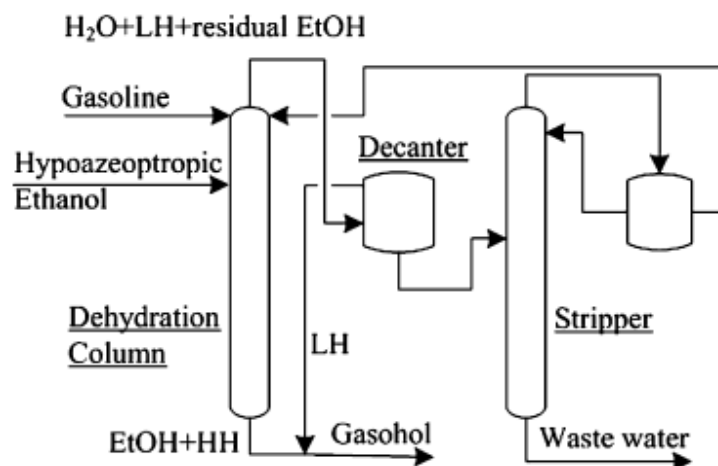
3.8.4 Uuttotislauks nesteliuottimella

Uuttotislauksessa käytettävillä liuottimilla on perinteisesti korkeat kiehumispisteet. Kuvassa 13 on esitetty perinteinen uuttotislauksprosessi etanolin väkevöimiseksi, jossa sopiva määrä epäideaalia liuotinta syötetään kolonnin yläosasta syötön yläpuolelta. Yksi käytetyimmistä liuottimista uuttotislauksessa etanolin väkevöimiseksi on etyleeniglykoli, jolla vedetöntä etanolia pystytään tuottamaan liemen käymisreaktiolla kolonnissa vain 18 teoria-askeleella, matalalla refluksointisuhteella 1,5 ja matalalla liuottimen syöttösuhteella 0,27. Meirelles et al. ovat todistaneet tämän prosessin olevan ideaaliolosuhteissa kilpailukykyinen azeotrooppisen tislauksen kanssa. [7]

Bensiini on hyvä liuotin uuttolislauksessa tuottaessa etanolia polttoaineeksi. Kuvassa 14 nähdään pelkistetty virtauskaavio ”gasoholin” -tuotannolle, jossa etanolivesiliuoksen haihtuvuus saadaan käännettyä lisäämällä bensiiniä, joka sisältää suuren määrän hiiliatomeja. Tämä aiheuttaa veden vetäytymisen ylitteenä etanoli jäännöksestä ja keventää näin ollen hiilivetyjä ja alitteessa olevaa etanoliliuotinsesta. Alitevirta sekoitetaan tämän jälkeen orgaanisella faasilla dekantterista lopputuotteen (gasoholin) saamiseksi. [7]



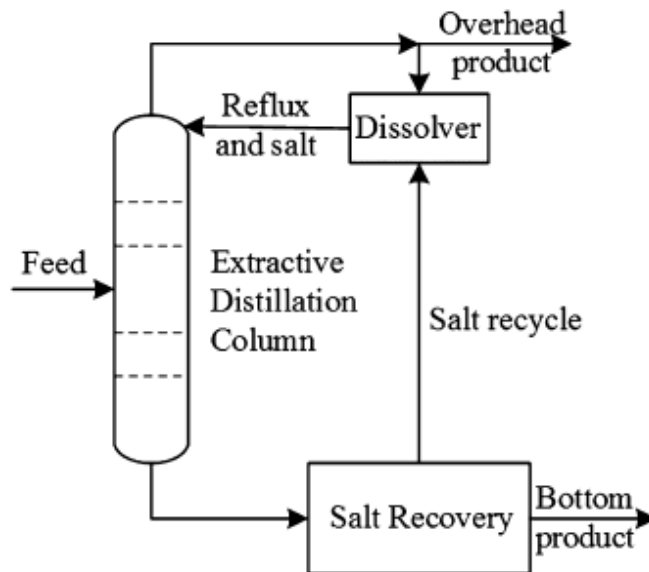
Kuva 13. Uuttotislaus, jossa C1 = uuttotislaus kolonni ja C2= liuottimen palautuskolonni [7]



Kuva 14. Pelkistetty virtauskaavio etanolin väkevöinnistä bensiinillä (HH= painavampi hiilivety ja LH= kevyempi hiilivety) [7]

3.8.5 Uttotislaus liukenevalla suolalla

Etanoli-vesi -systeemeissä liennut suola voidaan lisätä erotusagentiksi uuttotislaukseen, jossa suola liukenee nesteeseen niin, että se lisää huomattavasti suhteellista haihtuvuutta erotettavien haihtuvampien komponenttien seoksessa niin sanotun suolavaikutuksen avulla. Kuvassa 15 on esitetty perinteinen virtauskaavio tällaiselle prosessille. Käytetyimmät liuotusuolat uuttotislauksessa etanolin väkevöimiseksi ovat kaliumasetaatti, natriumasetaatti ja kalsiumkloridi. Cook ja Furter⁵ ovat tutkineet uuttotislausprosessia käyttäen erotusagenttina kaliumasetaattia pilottimittakaavan kellokolonnissa. He havaitsivat, että etanoli-vesi -aseotrooppi voidaan poistaa hyvin pienellä määrällä suolaa. He vertailivat myös liukenevien suolojen ja perinteisten nesteliuottimien hyötyjä sekä haittoja ja havaitsivat, että uuttotislaus suolalla on huomattavasti tehokkaampaa etanoli-vesi erotuksessa. [5,7]



Kuva 15. Uttotislaus liuenneella suolalla [7]

3.8.6 Uttotislaus nesteliuottimen ja liukenevan suolan seoksella

Samalla tavoin kuin käytettäessä nestettä tai liuennutta suolaa uuttoaaineena, myös näiden kahden seosta voidaan käyttää erotusagenttina uuttotislauksessa etanolin puhdistamiseen. Seoksessa tarvitaan kuitenkin vain hyvin pieni määrä suolaa.

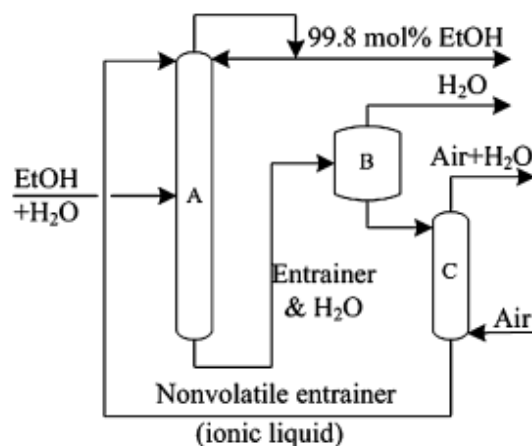
Uuttotislaus kahden komponentin seoksella on tehokkaampi tapa etanolin erottamiseen kuin pelkän liuottimen käyttö.

3.8.7 Uuttotislaus ioniliuoksella

Uuttotislaus käyttäen erotusagenttina ioniliuosta on uusi menetelmä etanoli-vesiseosten erotuksessa. Tämän menetelmän hyötyinä ovat korkea erotuskyky, helppo käytettävyys ja liuottimen helppo poistettavuus kolonnin ylitteestä. Erotusagenttina ioniliuos voi huomattavasti lisätä suhteellista haihtuvuutta etanolin ja veden välillä.

Ioniset liuokset ovat lupaavia erotusagentteja etanoli-vesiseosten uuttotislaukseen niiden suotuisten ominaisuuksien: matalan viskositeetin, lämmönkestävyyden, hyvän liukenevuuden ja matalamman korroosion ansiosta. Kaupallisesti erotusagentteiksi käyviä ionisia nesteitä uuttotislaukseen on 1-butyylimidazolium tetrafluoroboraatti ([BMIM]-[BF₄]-), 1-etyylimidazoliumi tetrafluoroboraatti ([EMIM]-[BF₄]-) ja 1-butyylimidazoliumikloridi ([BMIM]-[Cl]-).

Seiler et al.¹⁶ ovat tutkineet ionisten nesteiden mahdollisuuksia erotusagentteina etanolin tuotantoon uuttotislauksella. Kuvassa 16 on esitetty ionisten nesteiden uuttotislausprosessi. Tutkimuksissa todettiin, että ioniset nesteet lisäävät huomattavasti etanolin haihtuvuutta veteen seuraavassa järjestyksessä: [BMIM]-[Cl]- > [EMIM]-[BF₄]- > [BMIM]-[BF₄]-. Tutkimuksissa huomattiin myös, että [BMIM]-[Cl]- ja [EMIM]-[BF₄]- vaikutus suhteelliseen haihtuvuuteen oli suurempi kuin perinteisellä erotusagentilla 1,2-etaaniglykolilla. Lisäksi prosessia simuloitaessa huomattiin, että [EMIM]-[BF₄]-prosessissa kokonaislämmöntarve tippui 24% verrattuna perinteiseen uuttotislaukseen. [7,10]



Kuva 16. Uuttotislaus ionisoidulla nesteellä (A=pääkoloni, B=erotussäiliö, C=srippaus kolonni) [7]

3.8.8 Uuttotislaus monihaarisilla polymeereillä

Monihaariset polymeerit ovat ionisten liuosten tavoin uusia erotusagentteja etanolin tuottamiseksi uuttotislauksessa. Monihaariset polymeerit voidaan valmistaa helposti yksivaiheisilla reaktioilla, jonka vuoksi ne ovat suotuisia erotusagentteja suuren mittakaavan teollisiin käyttökohteisiin. Toisin kuin ketjupolymeerit, monihaarisilla polymeereilla on huomattavat selektiivisyys- ja kapasiteettiominaisuudet, matala viskositeetti ja lämmönkestävyys. Tästä johtuen niitä on ehdotettu uuttotislaukseen erottamaan azeotrooppisia seoksia. Eri vedenpoistomenetelmien hyödyt ja haitat uuttotislauksessa on esitetty kuvassa 17. [7, 16]

Technologies	Advantages	Disadvantages
Extractive distillation with liquid solvent	Less energy consumption than azeotropic distillation because of the high boiling point of the added solvent; flexible selection of the possible solvents.	Very high solvent/feed mass ratio, up to 5–8, leading to much consumption of energy.
Extractive distillation with dissolved salt	High production capacity and low energy assumption due to its smaller solvent ratio; does not contaminate the overhead product due to its non-volatility; environment-friendly and no any safety and health hazards.	Potential problems in dissolution, transport and recycle of salt; potential jam and erosion to equipment.
Extractive distillation with the mixture of liquid extractant and dissolved salt	Integrates the advantages of both liquid solvent (easy operation) and dissolved salt (high separation ability).	Less availability of suitable salts; potential corrosion of salts to the equipment; possible contaminant of the overhead product by liquid extractants.
Extractive distillation with ionic liquid (IL)	(1) IL cannot pollute the distillate due to their non-volatility; (2) considerable reduction of required heat duties because of their non-volatility, high selectivities and capacities, especially a larger variety of feasible IL regeneration options; (3) IL's properties (solubility, capacity, selectivity, viscosity and thermal stability) can be tailored; (4) Only one distillation column required, representing low energy consumption.	IL containing halogen anions is expensive and has insufficient stability to hydrolysis for long-term applications; small amounts of corrosive and toxic substance (HF) forms during the hydrolysis.
Extractive distillation with hyperbranched polymers	(1) Excellent separation efficiency and selectivity; (2) entrainers can not contaminate the top product.	

Kuva 17. Eri vedenpoistomenetelmien hyödyt ja haitat uuttotislauksessa

Uuttotislauksella ionisoidulla nesteellä tai ylihaarautuneilla polymeereillä on erinomainen erotustehokkuus ja selektiivisyys ilman että ne saastuttavat erotusagentteja, joka johtaa matalampaan energiakulutukseen. Viimeaikainen kehitys halogeenivapailta ja hydrolyysivakailta ionisoidulla nesteillä on ollut lupaavaa. Tästä syystä erotustislaus ionisoidulla nesteillä ja ylihaarautuneilla polymeereillä edustavat tulevaisuuden lupaavimpia erotusmenetelmiä. [7,16]

3.9 Adsorptio

On olemassa kahdenlaisia adsorptioita etanoli-vesi-erotuksessa:

- Veden nestefaasiadsorptio liemen käymisessä
- Veden höyryfaasiadsorptio tislaukolonnin ulostulevasta prosessivirrasta.[7]

3.9.1 Veden höryfaasi adsorptio

Potentiaalisimmat veden höryfaasiadsorptit etanoli-vesi -seoksissa sisältävät epäorgaanisia adsorbentteja kuten molekyyllisiä seuloja, litiumkloridia, silikageeliä, aktivoitua alumiinioksidia ja biopohjaisia adsorbentteja, kuten maissiryynettä. [1,7]

3.9.2 Epäorgaaniset adsorbentit

Epäorgaanisia adsorbentteja kuten zeoliittimolekyylliseuloja, litiumkloridia ja silikageeliä on käytetty laajasti etanoli-vesiseoksen erottamiseen ja vedenpoistamiseen etanolilaitoksissa. [7,10]

3.9.3 Biopohjaiset adsorbentit

Potentiaaliset biopohjaiset adsorbentit koostuvat maissijauhosta, maissirouheesta, tärkkelyksestä, maissintähkistä, vehnänoljista, sokeriruo'osta, selluloosasta, hemiselluloosasta ja muista jyvistä. Biopohjaiset adsorbentit voidaan jakaa tärkkelyspohjaisiin ja lignoselluloosasiin adsorbentteihin.

Ladish ja Dyck ovat tutkineet biomassan adsorptiota vedestä etanolin väkevöimiseen. He ovat osoittaneet, että tärkkelys- ja selluloosabiomassaa voidaan käyttää adsorbentteina adsorboimaan vesi selektiivisesti höyryseokseen, jotta saataisiin yli 99,5 p-% etanolia

Veden adsorbointia etanoli-vesi -seoksesta eri tärkkelyslajikkeilla on tieteellisesti mitattu 90 °C asteessa. Tärkkelyslajikkeilla oli eri partikkelikoot ja suhteelliset määrät amyloosia ja amylopektiinia. Tulokset osoittavat, että veden selektiivisyyttä etanolista voidaan nostaa amylopektiini-amyloosi -suhteella tärkkelyksissä. Viime aikoina on testattu menetelmää, jossa 92,4 p-% etanolin tislaushöyryjä syötetään maissiryynikerrokselle, jolloin lähes kaikki vesi adsorboituu maissiryynettäin ja vedetön etanoli saadaan talteen. Tämä menetelmä on käytössä jo monissa etanolin väkevöintilaitoksissa.

Hu ja Xie⁶ ovat tutkineet kiintoaineadsorptiota käyttäen adsorbenttina kiinalaista maissijauhoa ja leijukerros regeneroitumista. Tutkimuksissa etanoli-vesi -aseotrooppi rikottiin vedettömän etanolin saamiseksi. Tutkimuksessa selvisi tekijät, jotka

vaikuttavat veden adsorbtiokapasiteettiin. Vaikuttavat tekijät olivat: höyryn pintanopeusvirrat kiintoainekerroksen läpi, kerrosämpötila ja partikkelien kokojakauma. Veden adsorbtiokapasiteetti määritettiin 0,14–0,025 g vettä g/g adsorbenttia. Regenerointi menetelmää kehitettiin leijupetikerroksen sijaan perinteisellä kiintoainekerroksella pedin kanavoitumisen tehokkuuden kontrolloinnin ja nopeamman operoinnin takia. Regenerointi lämpötila oli 105 °C:ta.

Chang et al.³ ovat tutkineet maissijauhon adsorbtiokapasiteettia ja selektiivisyyttä veden poistamiseksi etanolista pilottiluokan kiintokerrosadsorperissa 82–100 °C:n lämpötilassa. Tulokset osoittavat, että 93,8 p-% etanolia sisältävän höyryn läpimurtopiste veden selektiivisyydelle etanolin adsorbenttina on noin 0,5–0,6 lämpötilassa 91 °C astetta. Koetuloksia sovitettiin myös adsorbtiotasapainomalleihin ja huomattiin, että koetulokset vastaavat tasapainomalleja hyvin.

Lignoselluloosa-adsorbentteja: sokeriruokoa, riisiolkia ja mikrokristalliselluloosajauhetta on tutkittu veden adsorptioon 80–90 %:ssa etanolin höyryseoksissa vedettömän etanolin tuottamiseksi. Lignoselluloosasten materiaalit ovat riippuvaisia hiilihydraattien hydroksyyliyhmistä ja ligniinistä. Al-Asheh et al.¹ ovat tutkineet etanoli-vesi -seoksia käyttäen luonnollisia maissintähkiä, luonnollisia ja aktivoituja palmua ja tammea. Kolmea muutakin lignoselluloosaan perustuvaa adsorbenttia (valkaistu sellu, tammisahanpuru ja kenafhampun ydin) on tutkittu veden poistamiseksi konsentroidusta etanolista, joka sisältää 90, 95 ja 97 p-% etanolia lämpökäsittelyllä adsorbtiokolonnissa. Tutkimuksissa havaittiin, että vesi adsorboituu selektiivisesti ja tuotteena saadaan vedetöntä etanolia. [1,3,6,7]

3.9.4 Veden nestefaasi adsorptio

Aikaisemmin A-tyyppiset zeoliitit omasivat korkean kapasiteetin ja selektiivisyyden erottaa vesi etanoli-vesi -seoksesta. Nykyään useita eri tärkkelys- ja selluloosapohjaisia materiaaleja on testattu ja eroteltu veden nestefaasiadsorbtiioon. On osoitettu, että tärkkelyspohjaiset adsorbentit pystyvät erottamaan nestefaasiveden 1–20 p-% välillä etanolista ilman, että adsorbentit liukenee. Veden adsorbtiokapasiteetti kasvaa ja samalla veden määrää kasvaa etanoli-vesi -liuoksessa.

Verrattuna silikageeleihin ja molekyylihihteihin, tärkkelyspohjaisilla adsorbenteilla on matalampi epätasapainoinen adsorptiokapasiteetti, kun veden konsentraatio on alle 10 p-%. Konsentraatiooltaan yli 10 p-% tärkkelyspohjaisilla adsorbenteilla on yhtä epätasapainoiset adsorptiokapasiteetit kuin epäorgaanisilla adsorbenteilla samoissa olosuhteissa. Tärkkelyspohjaiset adsorbentit adsorboivat veden muodostaen vetysiteitä hydroksyyliyhymien välille, adsorbenttien pinnalle ja vesimolekyyleihin.

On myös julkaistu tutkimuksia termodynaamiseen ja kineettiseen nestefaasiadsorptioon vedestä etanoli-vesiseoksista käyttäen tärkkelystä adsorbenttina. Biopohjaisten adsorbentteista vain maissiryynit ovat soveltuneet teollisuuteen, vaikkakin muilla biopohjaisilla materiaaleilla, kuten selluloosalla ja hemiselluloosalla on myös adsorpoivat ominaisuudet. [7,10]

3.9.5 Adsorption edut ja haitat

Höyryfaasi adsorptio kuluttaa vähemmän energiaa kuin tislauk, koska siinä tarvitaan vain yksi vaihe. Zeoliittimolekyylihihdit ovat todella selektiivisiä ja vesi on todella vahvasti adsorboituvaa, joka vaatii korkeissa lämpötiloissa tai matalissa paineissa regenerointia. Biopohjaisilla adsorbenteilla on matalampi erotuskapasiteetti kuin molekyläärisillä sihdeillä, mutta niiden regeneroitumislämpötila on huomattavasti korkeampi kuin molekyläärisillä sihdeillä. Tämän lisäksi molekylääriset sihdit ovat kalliimpia kuin biopohjaiset adsorbentit. [6,7]

3.10 Membraanierotus

Muutamien vuosikymmenien ajan on ajateltu, että välikalvon läpi tapahtuva membraanihöyrystyminen (PV) on tehokkain ja energiaa säästävin prosessi aseotrooppisten seosten erotuksessa. Yli sata tehdasta maailmanlaajuisesti käyttää tätä PV-tekniikkaa alkoholin väkevöinnissä. Periaatteessa välikalvon läpi tapahtuva höyrystyminen perustuu liuos-diffuusio -menetelmiin. Ajavana voimana on kemiallisen potentiaalgradientin syötin ja kalvojen läpäisyvuolien välillä. On olemassa kaksi eri höyrystymismenetelmää välikalvon läpi: alipaine- ja ”sweep gas” -

höyrystyminen välikalvon läpi tapahtuvassa alipaine höyrystymisprosessissa, erotettu liuos kiinnittyy membraaneihin syöttöpinnalta. Sen sijaan läpäisevällä puolella, PV:n osittaispaine on laskettu alipainepumpun avulla. ”Sweep gas” -höyrystymisessä välikalvon läpi käytetään inerttiä kaasua kuten typpeä N_2 läpäisevällä puolella, vähentämään läpäisevää osittaispainetta. Membraanit voivat olla joko hydrofiilisiä tai hydrofobisia. Usein membraanit ovat hydrofiilisiä tai vedelle permselektiivisiä, veden pienemmän molekyylikoon vuoksi, kun taas muutamat membraanit ovat hydrofobisia tai etanolille permiselektiivisiä. Membraanien valmistamiseen on olemassa kolme eri menetelmää: epäorgaaninen, polymeerinen tai komposiittimenetelmä. [7,9,10]

3.10.1 Epäorgaaniset kalvot

Epäorgaanisista membraaneista on tullut vasta viime aikoina kaupallisesti mahdollisia kemiallisessa reaktiotekniikassa niiden hyvän lämpöstabiilisuuden ja mekaanisen vahvuuden ansiosta. Esimerkiksi putkimaiset zeoliitti- ja silikakalvot ovat vakaita yli 300 °C:n lämpötiloissa ja yli 100 bar syöttöpaineessa. Putkimaista zeoliittia voidaan saada hyvin halpaan hintaan. Tämän lisäksi on havaittu, että zeoliitilla on tärkeä rooli veden saamisessa membraanin läpi. [7]

3.10.2 Polymeeriset kalvot

Nykyään tunnetaan monia polymeerisiä membraaneja kuten selluloosa-asetaatitbutyraatti-, polydimetyylisiloksaani(PDMS)- ja aromaattiset polyeetteri-imidi-membraanit. [7]

3.10.3. Komposiitti kalvot

Yhdistettäessä epäorgaanisten ja polymeeristen kalvojen hyödyt, saadaan hinta-laatu -suhteeltaan korkea-arvoisia kalvoja. Useita epäorgaanis-polymeerisiä tai polymeeri-polymeeri -membraaniyhdisteitä on tutkittu etanolin erottamiseen vesiseoksista höyrystymisellä välikalvon läpi. [7,10]

Tieke et al. ovat valmistaneet monikerrosmembraaneja kationien vaihtoadsorptioilla ja anoneiden polyelektrolyyteillä huokoisen tuen membraaneihin. He saavuttivat

korkeimman erotuskyvyn, kun polyelektrolyyttien varaus oli korkeimmillaan kun käytettiin polyeetteri-imidiä (PEI) ja polyvinyylisulfaattia (PVS).

Guan et al. valmistivat monikerrosseosmatriisi -membraaneja (MMMMs), jotka sisälsivät selektiivisiä seosmatriisimembraaneja (MMMs) ylimmässä kerroksessa, huokoisia poly(akryylinitriili-kometyyliakrylaattia)[poly(AN-co-MA)] keskimmaisessä kerroksessa ja polyfenyylisulfidia (PPS) kuitukangasta alimmaisessa kerroksessa. Tutkimuksessa huomattiin, että MMMs:n erotustehokkuus oli ylivertaista verrattuna monikerroksisiin homogeenisiin membraaneihin, jotka sisälsivät pelkästään zeoliittia. Tulokset osoittavat, että zeolitin lisäys vähentää veden ja etanolin aktivointienergiaa ja siten lisää erotusselektiivisyyttä. Hydrofiilinen PVA valitaan polymeetriseksi materiaaliksi, koska se on kaikkein kiinnostavin ja taloudellisesti kannattavin polymerimateriaali etanolin väkevöimiseen. [7,10]

3.10.4 Etanolin erotus hydrofobisella kalvolla

Kaikista potentiaalisimmat hydrofobiset kalvot ovat: hydrofobiset polymeeriset kalvot poly(1-trimetyylisilyl-1-propyyini)- ja poly(dimetyylisiloksaani) membraanit, hydrofobiset zeoliittikalvot ja potentiaaliset komposiittikalvot.

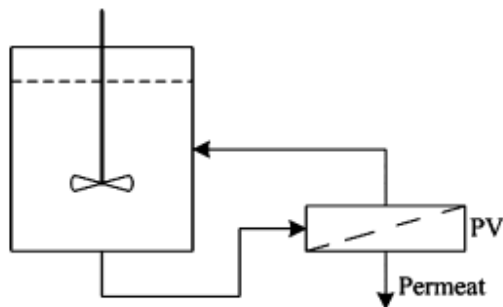
Teoreettiset etanoli-vesi -erotustekijät PDMS, PTMS, komposiittikalvoille ja zeoliitille ovat arvojen 4,4–10,8; 9–26; 7–59; 12–106 välissä. Kuitenkin käytännössä arvot saattavat poiketa kirjallisuusarvoista jonkin verran.

Yleisesti ottaen etanoli-vesi -erotustekijät voidaan kuitenkin asettaa seuraavanlaiseen järjestykseen: PDMS<PTMS<komposiittikalvot<zeoliittikalvot.

Nykyään hydrofiilinen zeoliittikalvo on kaupallisessa käytössä kun taas polymeerisia kalvoja (PDMS,PTMSP) ja komposiittikalvoja vielä tutkitaan. Zeoliittikalvot ovat kalliimpia kuin polymeeriset kalvot, mutta niiden erotustehokkuus on parempi kuin polymeerisilla kalvoilla. Tästä syystä zeoliittikalvot saattavat olla kustannustehokkaampia tuotettua etanoliyksikköä kohden. [7]

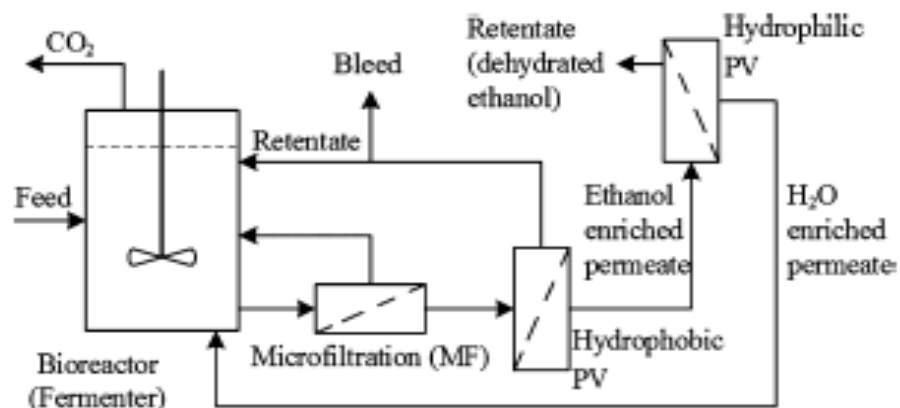
3.10.5 Välikalvon läpi tapahtuva höyrystyminen -bioreaktori

Liemen käyminen sisältää yleisesti etanolin estoaineita, aromeja (fenoleja) ja muita kemikaaleja. Tämä ongelma voidaan ratkaista yhdistämällä käyminen ja hydrofobinen höyrystyminen välikalvon läpi poistamaan inhibiittorit käymisliemestä. Prosessin kuvaus on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. Inhibiittoreiden poistaminen käymisliemestä välikalvon avulla. [7]

Näin ollen prosessi voidaan ajaa läpi jatkuvatoimisesti ja takaisin saadut orgaaniset VOCT (etanoli, aseton, butanoli, 2-propanoli) voidaan käyttää hyväksi muissa prosesseissa. Todellisessa käytössä mikro-suodatuskalvot lisätään ennen höyrystymistä välikalvon läpi, jotta välttyttäisiin hydrofobisen kalvon likaantumiselta. Lisäksi rikastettua etanoliliuosta voidaan väkevöidä edelleen kidevedettömän etanolin tuottamiseksi. Prosessin kuvaus on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Täydellinen membraani höyrystyminen välikalvon läpi-bioreaktori prosessi [7]

3.10.6 Alipainekalvotislaus

Membraanitislaus (MD) on sopiva prosessi vesipohjaisten seosten erottamiseen. On olemassa neljänlaisia kalvotislausmenetelmiä: suorakontakti kalvotislaus (DCMD), ilmarako kalvotislaus (AGMD), kaasunpuhdistus kalvotislaus (SGMD) ja alipainekalvotislaus (VMD). Alipainekalvotislaus on melko samanlainen välikalvon läpi tapahtuvan höyrystymisen kanssa, ainut eroavaisuus on syöttöliuoksen höyry-neste tasapainotilan erotustekijä, joka ei vaikuta käytettyyn kalvoon. Alipainekalvotislaus on samanlainen prosessi kuin välikalvon läpi tapahtuva höyrystyminen ja soveltuu tästä syystä hyvin etanolin- ja muiden ehkäisevien yhdisteiden erotusprosesseihin käymislietteistä. Alipainekalvotislaus on kaupallisesti kilpailukykyinen vaihtoehto sen korkean etanolin vesiselektiivisyyden, epävakaisuuden, korkean lämpötehokkuuden ja matalien energiakustannusten vuoksi. [7,10]

4. Johtopäätökset

Tämän työn tarkoituksena oli tarkastella eri erotusmenetelmiä ja niissä esiintyviä haasteita ja mahdollisuuksia biojalostamoissa. Biojalostamokonseptissa biopohjaisia raaka-aineita hyödynnetään kokonaisvaltaisesti ja mahdollisimman tehokkaasti biopolttoaineiden, energian ja kemikaalien tuotantoon. Jalostustuotteiden arvo pyritään maksimoimaan ja siten nostamaan koko jalostusketjun arvoa. Kiinnostus yhdistää bioetanolia bensiiniin on lisääntynyt polttoaineen hinnan nousun ja kasvihuoneilmiön myötä. Useat maat miettivät vaihtoehtoisia raaka-aineita etanolin tuottamiseen. Puupohjainen raaka-aine avaa uusia mahdollisuuksia, koska sen kustannukset ovat viljapohjaista raaka-ainetta alhaisemmat. Biojalostamo, biomassa, bioenergia, biopolttoaineet jne. ovat hyvin ajankohtainen aihe. Biomaailmaan panostaminen vaatii teollisuudelta tutkimusta, kehitystä ja investointeja, mutta se luo myös uusia mahdollisuuksia, parantaa kannattavuutta ja imagoa.

Biojalostamoiden erotusvaiheet tarjoavat erittäin mielenkiintoisia haasteita ja mahdollisuuksia. Ensimmäisenä mielenkiintoisena erotusvaiheena on käymisinhibiittoreiden erottaminen lignoselluloosa biomassasta. Tässä menetelmässä lupaavia erotustekniikoita ovat seuraavat myrkkujen poistoprosessit: uutto-käymis-, välikalvon läpi tapahtuva höyrystymis- ja alipainekalvotislausprosessi. Näissä menetelmissä pystytään poistamaan inhibiittorit ja tuotteita haittaavat yhdisteet, lisäämään käymissaantoa ja tuottavuutta sekä vähentämään veden kulutusta kierrätyksen ansiosta. Ioninvaihtohartsit ovat nykyään hyvin suosittu menetelmä myrkkujen poistoon sen helpon käsiteltävyyden ja mukautuvuuden ansiosta. Näin ollen sitä tullaan käyttämään myös tulevaisuuden biojalostamoissa.

Toisena erotushaasteena biojalostamoissa on etanoli-vesi -seosten aseotrooppisen luonteen aiheuttamat haasteet poistaa pienimmätkin vesimäärät tuotettaessa polttoainekelpoista etanolia. Matalan energiakulutuksen ansiosta etanoli-vesi aseotrooppisessa erotuksessa lupaavia erotusteknologioita ovat uuttotislaus ioninesteellä ja ylihaarautuneilla polymeereilla, adsorptio molekyyliseulalla sekä biopohjaiset adsorbentit.

Lisäksi muita tärkeitä erotusvaiheita biojalostamoissa ovat hemiselluloosan esierotus ja lisäarvoa tuottavien kemikaalien erottaminen. Tärkeimmät erotusteknologiat näille vaiheille ovat ”Quick Germ” -prosessi viljakuitujen ja -itujen palautukseen, zeinin erotus etanolilla ja tehokkaat esikäsitellyt hemiselluloosan uutossa. Membraanierotuksessa erityisesti nanosuodatus tulee olemaan lupaava erotusmenetelmä matalan energiankulutuksen ja erittäin hyvän erotustehokkuuden ansiosta. Tämän vuoksi siitä voi hyvinkin tulla tulevaisuudessa suosituin menetelmä hemiselluloosan erottamiseen lehtipuuhakkeesta.

LÄHDELUETTELO

- [1] S. Al-Asheh, F. Ganat, N. Al-Lagtah, Separation of ethanol–water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents, *Chem. Eng. Res. Des.* 82 (A7) (2004) 855–864.
- [2] S.G. Allen, D. Schulman, J. Lichwa, M.J. Antal, J.M. Laser, L.R. Lynd, A Comparison between hot liquid water and steam fractionation of corn fiber, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2934–2941.
- [3] H. Chang, X.-G. Yuan, H. Tian, A.-W. Zeng, Experimental study on the adsorption of water and ethanol by cornmeal for ethanol dehydration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3916– 3921.
- [4] A. Converti, J.M. Dominguez, P. Perego, S.S. Silva, M. Zilli, Wood hydrolysis and hydrolyzate detoxification for subsequent xylitol production, *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 1013–1020.
- [5] R.A. Cook, W.F. Furter, Extractive distillation employing a dissolved salt as separating agent, *Can. J. Chem. Eng.* 46 (1968) 119–123.
- [6] X. Hu, W. Xie, Fixed-Bed adsorption and fluidized-bed regeneration for breaking the azeotrope of ethanol and water, *Sep. Sci. Technol.* 36 (1) (2001) 125–136.
- [7] Hua-Jiang Huang, Shri Ramaswamy, U.W. Tschirner, B.V. Ramarao, A review of separation technologies in current and future biorefineries (2007)
- [8] M. Ibrahim, W.G. Glasser, Steam-assisted biomass fractionation. Part III: a quantitative evaluation of the “clean fractionation” concept, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 181–192.
- [9] B.Kamm, M. Kamm, Principles of biorefineries (2004), <http://www.springerlink.com/content/pjmlrkam0mgpykea/fulltext.pdf>, 20.2.2010
- [10] B.Kamm, M. Kamm, Biorefineries –Multi Product Processes (2007), <http://www.springerlink.com/content/3186081718v0077v/fulltext.pdf>, 28.2.2010
- [11] T.Lohi, Biojalostamo sellutehtaan näkökulmasta (2008), <https://oa.doria.fi/bitstream/handle/10024/36175/isbn9789522145406.pdf?sequence=1>, 15.3.2010

- [12] S. N'Diaye, L. Rigal, P. Larocque, P.F. Vidal, Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor: a feasibility study, *Bioresour. Technol.* 57 (1996) 61–67.
- [13] New Milling Methods Improve Corn Ethanol Production, <http://www.agclassroom.org/teen/arspdf/tech/2004/07milling.pdf>, 29.3.2010.
- [14] M. Saska, E. Ozer, Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicelluloses and production of xylose syrup, *Biotechnol. Bioeng.* 45 (1995) 517–523.
- [15] R. Schlesinger, G. Göttinger, H. Sixta, A. Friedl, M. Harasek, Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicelluloses from concentrated alkaline process liquors, *Desalination* 192 (2006) 303–314.
- [16] M. Seiler, C. Jork, A. Kavarnou, W. Arlt, R. Hirsch, Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids, *AIChE J.* 50 (10) (2004) 2439–2454.
- [17] K. Shimizu, K. Sudo, H. Ono, M. Ishihara, T. Fujii, S. Hishiyama, Integrated process for total utilization of wood components by steam explosion pretreatment, *Biomass Bioenergy* 14 (3) (1998) 195–203.
- [18] V. Singh, S.R. Eckhoff, Economics of germ pre-separation for dry-grind ethanol facilities, *Cereal Chem.* 74 (4) (1997) 462–466.
- [19] R.C. Sun, J.M. Fang, J. Tomkinson, Z.C. Geng, J.C. Liu, Fractional isolation, physico-chemical characterization and homogeneous esterification of hemicelluloses from fast-growing poplar wood, *Carbohydr. Polym.* 44 (2001) 29–39.
- [20] M.P. Tucker, K.H. Kim, M.M. Newman, Q.A. Nguyen, Effects of temperature and moisture on dilute-acid steam explosion pretreatment of corn stover and cellulase enzyme digestibility, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 105 (2003) 165–177.
- [21] C. van Zyi, B.A. Prior, J.C. du Preez, Acetic acid inhibition of d-xylose fermentation by *Pichia stipitis*, *Enzyme Microb. Technol.* 13 (1991) 82–86.