1918
TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Puidutöötlemise õppetool

Rein Reiska

Bioetanool puidust

Põhineb projektil : Polümeermaterjalide instituudi ja ettevõtete koostöö väljakujundamine magistriõppekava KAOM02/09 « Materjalitehnoloogia » alusel läbiviidava taseme- ja täiendkoolituse õpiväljundite süsteemi ellurakendamisel ja täiustamisel.
Õppeaine : KMM0210 « Puiduteadus »

SISUKORD

SISSEJUHATUS 3

1 ETANOOL MOOTORKÜTUSENA 4

2 HÜDROLÜÜSIPIIRITUS 7

2.1 Ajaloost 7
2.2 Tooraine 8
2.3 Hüdrolüüsiprotsess 9
2.4 Hüdrolüüs lahja väävelhappega 10
2.4.1 Perkolatsioonhüdrolüüs 10
2.4.2 Hüdrolüsaadi koostis ja puhastamine 14
2.4.3 Etüülpiirituse tootmine 15
2.4.4 Saagised 17
2.4.5 Kaheastmeline perkolatsioonhüdrolüüs 17
2.4.6 Reovee kogused hüdrolüüsil lahja väävelhappega 18
2.5 Hüdrolüüs kontsentreeritud väävelhappega 19
2.5.1 Üldist 19
2.5.2 Arkenoli protsess 19
2.5.3 Arkenoli protsessi tehnoloogilised etapid 20

3 ENSÜMAATILINE HÜDROLÜÜS 21

3.1 Üldiseloomustus 21
3.2 Ensümaatilise hüdrolüüsi tehnoloogilised variandid 23
3.3 Ensüümid 24
3.4 Eeltöötlus 25
3.5 SunOpta tehnoloogia 25

4 ETANOOL PUIDUST GASIFITSEERIMISE TEHNOLOOGIAGA 26

4.1 Üldist 26
4.2 Katalüütiline meetod 27
4.3 Bioloogiline meetod 29
4.4 Süngaas 29
4.4.1 Carbo-V protsess 29
4.4.2 Gaasistamine plasmakaarega 31
4.4.3 Katalüütiline gaasistamine 31

5 KVALITEEDINÕUDED BIOETANOOLILE 31

6 TOOTMISE MAJANDUSLIKUD ASPEKTID 31

7 MUUD VEDELKÜTUSED PUITTOORMEST 34

8 KOKKUVÕTE 35

KIRJANDUS 37

LISA. Lignotselluloossel toormel bioetanooli projektid maailmas 38

Bioetanool puidust

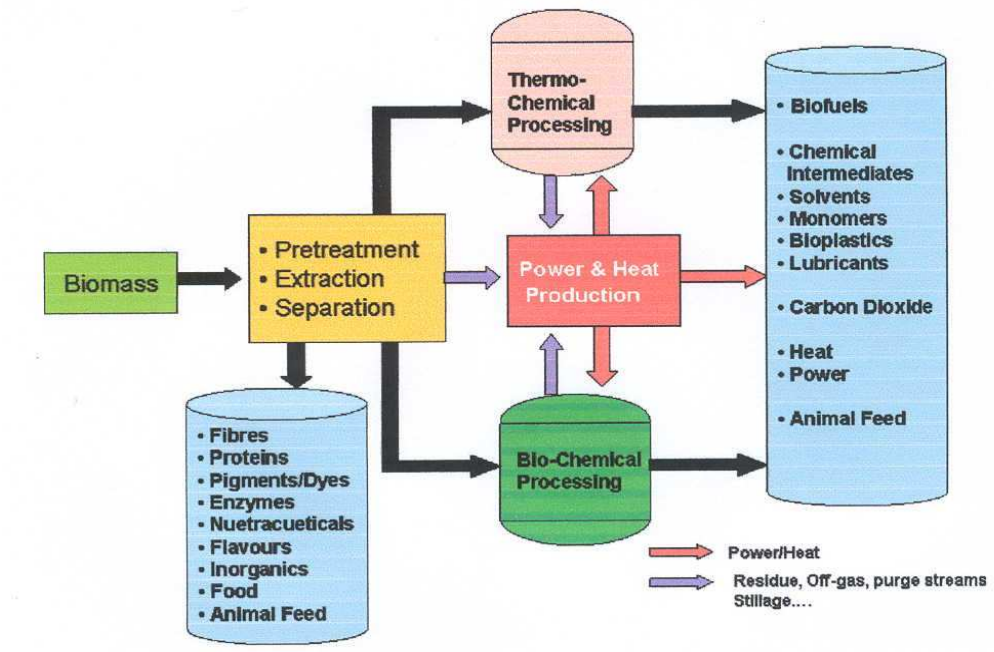
Sissejuhatus

Transpordis kasutatavatest kütustest on tänapäeval selgelt domineerival positsioonil naftasaadused, mille varusid jätkub prognoosi kohaselt veel 40 aastaks [1]. Naftasaaduste kasutamine on vaatamata uute sõiduvahendite täiustamisele üha suureneva CO_2 emissiooni allikaks. Transpordist tulenev CO_2 emissioon on ajavahemikul 1990. a kuni 2008. a suurenenud 24% ja moodustas 19,5% kogu kasvuhoonegaaside emissioonist Euroopa Liidus. Eesmärgiks on seatud vähendada 2050. aastaks CO_2 emissiooni 80-95% võrra võrreldes 1990. aasta tasemega [2]. Alternatiivideks selle eesmärgi realiseerimisel on peamiselt:

- Elektrienergia
- Vesinik
- Biokütused

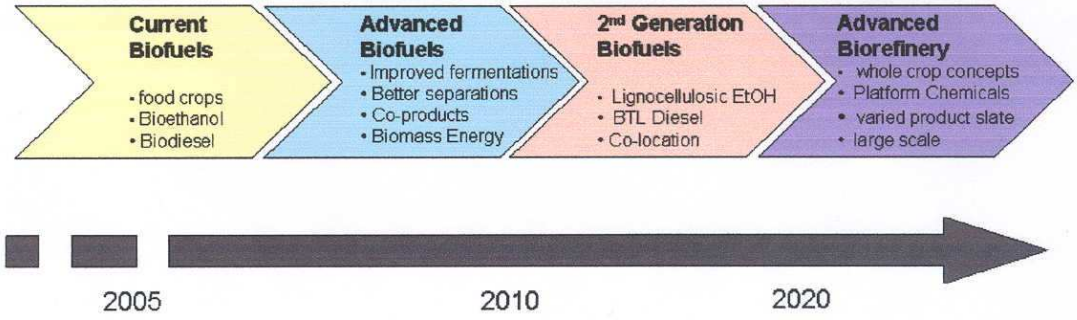
Kasutusel olevad esimese generatsiooni biokütused baseeruvad peamiselt teraviljal. Arengustaadiumis olevate teise generatsiooni biokütuste (bioetanool, biodiisel, biometaan jt) perspektiivseks toormeks on lignotselluloosne materjal.
Alternatiivkütuste evitamise kohta on Euroopa Komisjoni ekspertgrupp koostanud 2011. a jaanuaris ettekande tuleviku transportkütustest, milles oluline roll on bioetanoolil [3].

Biokütuste arendamisega seoses on maailmas esile kerkinud biorafineerimise kontseptsioon, millel on ühised jooned nafta rafineerimisega. Biorafineerimiskompleksi all mõeldakse suurt kõrgeltintegreeritud ettevõtet, milles on ühendatud erinevad protsessid biomassist toorme muundamiseks energiaks, biokütusteks ja lisaväärtust andvateks kemikaalideks. Skemaatiliselt on sellist kompleksi kujutatud järgneval joonisel.



Joonis 1. Biorafineerimiskompleksi skeem

Biorafineerimise areng on suunatud nn teise generatsiooni biokütustele, mille toormeks on lignotselluloosne materjal, esmajoones puit (vt joonis 2). Seni on maailmas vaid üksikud puitu kasutavad tehased, kuid valdkonnas on lähiaastatel oodata kiiret arengut.



Joonis 2. Biorafineerimise prognoositav areng

1 Etanool mootorikütusena

Etanooli kasutamise idee sisepõlemismootori kütusena on kaunis vana idee. Henry Fordi auto Mudel T oli disainitud etanooli kasutamiseks. 1921 aastal tutvustas Thomas Midgley Autoinseneride Ühingus oma ideed etanooli ja bensiinisegu kasutamiseks kõrge oktaanarvuga mootorikütusena.

Nende varasemate ideede reaalseks kasutuseks andis tõuke 1970 aastate energiakriis, mille Araabiamaad põhjustasid poliitilistel motiividel. Eriti valusalt puudutas see kriis Brasiiliat, kus puuduvad oma naftamaardlad, mis ajendas bensiini asendama suhkruroo baasil toodetava etanooliga. Etanooli tootmine suhkruroost osutus Brasiilias sedavõrd edukaks, et 2006 aastal võidi deklareerida riigi majanduse sõltumatust bensiini tarnest.

Mootorikütuseks sobivas etanoolis peab selle veesisaldust täiendavalt alandama. Tavalise destillatsiooni käigus saadakse 96 %-line etanool, milles on 4 % vett. Mootorikütusena kasutamisel tohib etanool sisaldada maksimaalselt 0,5 % vett. Veesisalduse täiendav alandamine saavutatakse vett siduvate mineraalsoolade abil, mis on korduvkasutuses peale kristallvee eraldamist kuumutamise teel.

Etanooli energeetiline väärtus on bensiini omast 33 % madalam, vastavalt 23321,79 kilodžauli ja 34783,80 kilodžauli liitri kohta. Seetõttu väidetakse, et paagitäie bensiiniga saab enam kilomeetreid läbida võrreldes etanooliga. Tänu etanooli kõrgemale oktaanarvule aga suureneb mootori võimsus võrreldes bensiini kasutamisega.

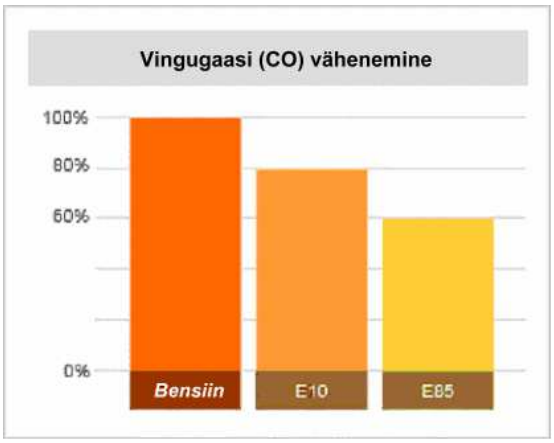
Puhast etanooli mootorikütusena ei saa inimlikel ja majanduslikel põhjustel kasutada. Ameerikas, näiteks, on kasutusel “E10” ja “E85” mootorikütused, mis sisaldavad vastavalt 10 % ja 85% etanooli (99,5 %-list) ja pliivaba bensiini 90 % või 15 %.

Mõõtmistulemused on näidanud, et näiteks turbomootoriga Rootsi automudelil Saab 9-5 BioPower suureneb E85 kasutamisel mootori võimsus 160 kilovatini võrreldes puhta bensiini kasutamisel saavutatud 130 kilovatiga. Hoolimata E85 bensiini 28 % võrra madalamast energiasisaldusest vähenes Saab 9-5 paagitäie E85 kütuse kasutamisel suurenenud mootorivõimsuse arvel läbitud kilometraaž vaid 18 % võrra.

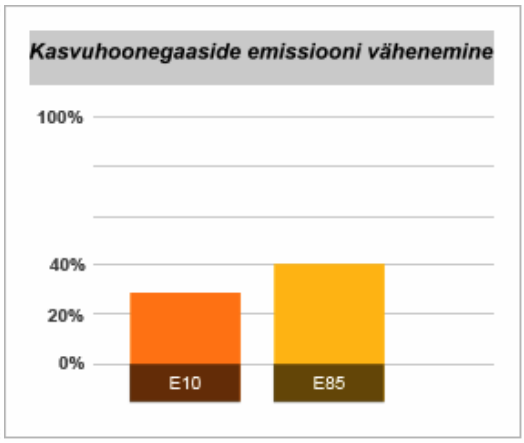
Kui turbolaadimisega Saab 9-5 BioPower mootor oleks olnud optimeeritud E85 kasutamisel 130 kW peale, võinuks läbitud kilometraaž olla teoreetiliselt 30 % parem – vaid 5 % väikesem võrreldes puhta bensiini kasutamisega. E85 bensiin talub kompressiooniastet 15 või enamgi, kuid bensiini kompressiooniaste jääb alla 10.

Võrdluseks olgu toodud, et diiselmootorite kompressiooniaste on 13 piires ning see on üheks teguriks, miks diiselmootoritega autodel on kütusekulu väiksem võrreldes bensiinil töötavate autodega.

E85 bensiini kasutamise oluliste eeliste hulka tuleb arvestada ka vingugaasi CO ja kasvuhoone efekti põhjustavate gaaside väiksemat emissiooni (joonis 3 ja 4).



Joonis 3. Vingugaasi vähenemine heitgaasides etanooli kasutamisel



Joonis 4. Kasvuhoonegaaside vähenemine heitgaasides etanooli lisamisel

Mootorikütuse E10 kasutamisel väheneb heitgaasides vingugaasi sisaldus võrreldes puhta bensiiniga 20 % ja E85 kasutamisel 40 % võrra. Kasvuhoone efekti põhjustavate gaaside sisaldus langeb E10 kasutamisel ligi 30 %, ning E85 puhul 40 %. Veel on leitud, et E85 alandab heitgaaside NO_x sisaldust 10 % ja sulfaatide emissiooni 80 %. Etanooli lisamine bensiinile vähendab ka tahmaosakeste arvu heitgaasides. E10 puhul väheneb uutes autodes tahmaosakeste emissioon 36 % võrra ja vanematel autodel kuni 22 %.

Etanooli kõrval peetakse ökoloogiliselt ohutuks tulevikukütuseks ka gaasilist vesinikku. Võrreldes naftasaaduste või etanooliga on vesiniku kasutusel enam riskitegureid. Tabelis 1 on toodud riskifaktorid naftasaaduste, vesiniku ja etanooli kohta.

Tabelist 1 järeldub, et etanooli kasutamisel mootorikütusena on riskifaktorid tervikuna kõige madalamal tasemel. Tehnoloogiline ja teostuslik risk on naftasaaduste puhul madalamad kui etanooli puhul, mis on mõistetav selle produkti kasutuse sajandipikkuse kogemuse tulemusena. Vesinikkütuse puudused seostuvad eelkõige selle hoidmises kõrge surve all, spetsiaalsete tankimisjaamade rajamise ning tootmise kõrge energeetilise kuluga. Vesiniku tootmiseks kasutatavast elektrienergiast kulub vaid 30 % vesiniku saamiseks.

Tabel 1

Naftasaaduste, vesiniku ja etanooli riskivõrdlus mootorikütusena

	Nafta	Vesinik	Etanool
Energiavarustuse risk	Kõrge	Madal	Madal
Hind kilomeetri kohta	Ajas tõusev	Kõrge?	Madal
Infrastruktuuri maksumus	Madal	Väga kõrge	Madal
Tehnoloogiline risk	Väga madal	Väga kõrge	Madal
Risk keskkonnale	Väga kõrge	Madal-kõrge?	Madal
Teostuse risk	Väga madal	Väga kõrge	Madal
Huvigruppide vastuseis	Väga kõrge	Kõrge	Madal
Poliitilised raskused	?	Kõrge	Madal
Rõhu all hoidmise vajadus	Määratlemata	Väga kõrge	Madal

Etanooli tootmiseks on seni kasutatud peamiselt mitmesugust taimset toorainet, mis sisaldavad tärklist või suhkrut. Tabel 2 annab ülevaate etanooli saagise kohta erinevast taimsest toorainest.

Tabel 2

Alkoholi (99,5 %-line) saagis tonni tooraine kohta

Tooraine	Saagis liitrites	Tooraine	Saagis liitrites
Nisu	321,8	Kartul	86,7
Mais	318,0	Suhkrupeet	83,6
Riis (töötlemata)	300,9	Suhkruroog	57,5
Oder	299,8	Õunad	54,5
Rukis	298,3	Ploomid	41,3
Kaer	240,8	Pirnid	43,5

Etanooli tootmise maksumus USA-s traditsiooniliselt kasutatavast maisist on ligikaudu võrdne bensiini tootmise maksumusega. Brasiilias on suhkruroost toodetava etanooli maksumus ligikaudu poole väiksem.

Tabelis 2 toodud etanooli saagised tooraine tonni kohta ei väljenda siiski ühe või teise tooraine kasutamise otstarbekust. Olulisteks teguriteks on ka hektarisaagis, toorme kuivainesisaldus, transpordikulu ja säilituskaod aastaringseks tootmiseks. Suhkrupeedist ja kartulist oleks võimalik hektari põllumaa kohta toota enam piiritust kui maisist ja teistest teraviljadest. Siinjuures tuleb aga ka arvestada kartuli ja suhkrupeedi suure veesisaldusega, mis suurendavad nende transpordikulu ning ümbertöötlemisel tekkiva reovee kogust. Samuti peab arvestama, et kõik põllukultuurid ei sobi parasvöötme kliimas aastaringse tootmise korraldamiseks.

USA-s toodetava E85 mootorikütus maksumus on oluliselt odavam, kui puhtal bensiinil. Paraku on seal registreeritud 240 miljonist autost võimelised sellist bensiini kasutama vaid 5 miljonit autot.

Etanooli tootmisel tärklist ja suhkrut sisaldavatest põllukultuuridest on 2 olulist puudust. Esiteks on enamik põllukultuure tähtsad toiduainena. Teiseks põllukultuuride puuduseks on see, et neis sisalduvad kiudained tselluloos, hemitselluloos ja pektiin ei ole traditsiooniliste biotehnoloogiliste kääritamismeetoditega etanooliks konverteeritavad. Etanooli tootmiseks kasutatava teravilja puhul on põldudelt koristatud terade saagis tonnides (või tsentrites) sama suur või isegi väiksem, kui põhu ja aganate mass.

Tselluloos on planeedil Maa enim levinud taastuv tooraine, mis tekib fotosünteesi tulemusena vegetatsiooniperioodi vältel. Nimetatud põhjusel on viimasel ajal pööratud suurt tähelepanu tselluloosi sisaldava toorme töötlemise tehnoloogiatele, mis võimaldaks asendada fossiilset vedelkütust naftat ja naftasaadusi etanooli või teiste vedelkütustega.

Tselluloossest toorainest etanooli tootmise tehnooogiad:

- Hüdrolüüsil põhinev tehnoloogia
  - hüdrolüüs lahja väävelhappega
  - hüdrolüüs kontsentreeritud väävelhappega
  - ensümaatiline hüdrolüüs
- Gaasistamisel põhinev tehnoloogia

2 Hüdrolüüsipiiritus

2.1 Ajaloost

1819 aastal avastas prantsuse keemik ja farmatseut Henry Braconnot (1780-1855), et puidu koostise suurimat komponenti tselluloosi on võimalik tugevate hapete toimel konverteerida suhkruteks, millest saab valmistada etanooli. 1896-1918 toodeti USA-s tööstuslikult tselluloosist lahjendatud väävelhappega hüdrolüüsil saadud suhkrutest etanooli Lõuna-Carolinas Georgetownis ja Louisianas Fullertonis. 1926-1932 alustati hüdrolüüsipiirituse tootmist Saksamaal. Teise Maailmasõja ajal töötasid puidu toormel töötavad hüdrolüüsitehased Saksamaal, Šveitsis ja Leningradis.
Peale Teist Maailmasõda töötati Nõukogude Liidus välja puidu ja puidujäätmete hüdrolüüsi seadmed ja tehnoloogia etanooli, furfurooli, puskariõlide, süsihappegaasi ja söödapärmi kombineeritud tootmiseks. See tehnoloogia nägi ette puidu hüdrolüüsil saadud

viieaatomilistest suhkrutest (pentoosidest) pärmi tootmist ja kuueaatomilistest suhkrutest (heksoosidest) piirituse tootmist.

2.2 Tooraine

Tooraineks võivad olla erinevad puidujäätmed. Metsatööl moodustub jäätmeid 15-25% (oksad, kännud, ladvad, koor jm). Lisaks tekib ca 10-12% pehmeid jäätmeid (saepuru) ja 20% kõvu jäätmeid (tükkjäätmed) saetööstuses. Potentsiaalne tooraine on õled.

Hüdrolüüsiks sobib: laast pikkusega 5-35 mm, koore sisaldus kuni 12%, mädanikku mitte üle 6%, mineraalseid lisandeid mitte üle 1%. Saepuru, höövlilaast ja ekstraktsioonilaast sobivad ilma igasuguse lisatöötluseta. Puidu ja üheaastaste taimede keemiline koostis on esitatud tabelites 3 ja 4.

Tabel 3

Puittooraine keemiline koostis, %

Komponendid	Puiduliigid		Üheaastased taimed
	Okaspuit	Lehtpuit	
Tselluloos	40 - 50	35 - 45	40 - 44
Ligniin	28 - 30	18 - 25	15 - 20
Pentosaanid	7 - 11	20 -30	20 - 30
Heksosaanid	5 - 15	5 - 10	5 - 10
Ekstraktiivained	2,5 – 6,5	1,5 - 3,0	1,5 – 3,0

Tabel 4

Puittooraine keemiline koostis, %.

Keemilised komponendid	Kuusk	Haab
Polüsahhariidid	65,3	64,3
- kergelthüdrolüüsuvad	17,3	20,3
- raskelthüdrolüüsuvad	48,0	44,0
Pentosaanid+uroonhapped	9,2	24,3
Heksosaanid	58,7	45,4
Tselluloos	46,1	41,8
Ligniin	28,1	21,8
Vaik (eetriekstrakt)	0,9	2,8
Tuhk	0,3	0,3

Perspektiivseks toormeks bioetanooli tootmisel võib olla energiavõsa. Energiavõsa on lühikese raieringiga (3 – 7 aastat) kütuste tootmiseks rajatud kiiresti kasvavate puuliikide (paju, hall lepp, pappel) istandused. Energiavõsa kasvatamine on ka üheks põllumajanduse alternatiivseks vormiks.

Energiavõsa kasvatamisega seonduvalt on tehtud uurimistöid mitmes Euroopa riigis. Populaarseks on energiavõsa kasvatamine (peamiselt paju) saanud Rootsis. Kasvandusi on rajatud ka Ameerika Ühendriikides, Hollandis, Suurbritannias, Saksamaal jm. Eestis alustati koos Rootsi Põllumajandusülikooli teadlastega teadusliku uurimisprojektiga 1993.aastal. Programmi raames rajati kokku seitse pajuvõsa istandust, kogupindalaga 2 hektarit.

Järgnevas tabelis on toodud arvutus energiavõsa orienteeruvast vajadusest Eestis üleminekul biokütuse kasutamisele transpordis, lähtudes kütuse ja energiamajanduse riiklikust arengukavast aastani 2015 ja biokütuse tootmisest puidu gaasistamise meetodiga.

Tabel 5

Energiavõsa vajadus biokütuste tootmiseks

Vedelkütuse vajadus 2010, tonni	Lisatav biokütuse kogus, tonni	Biokütuse saagis tonnist puidust, liitrit	Vajalik kuiva energiavõsa, tonni	Vajalik pindala võsa kasvatamiseks, hektarit
Bensiin 328000	278800	258	1 080 620	90050 – paju või 168850 - leppa
Diiselkütus 208000	208000	258	806 200	67200 – paju või 126000 - leppa
Kokku				157250 – paju või 294850 - leppa

Bensiini asendamiseks on arvutus tehtud mootorikütusele E85, etanooli sisaldusega 85%. Energiavõsa saagiseks hektarilt on võetud aastas 12 tonni paju ja 6,4 tonni leppa.

Lisaks saadavale vedelkütusele vabaneb tootmisprotsessis hulgaliselt soojust, mis on kasutatav elektrienergia tootmiseks või linnade soojamajanduses.

2.3 Hüdrolüüsiprotsess

Polüsahhariidide hüdrolüüs toimub veega happe osalusel katalüsaatorina. Katalüütilist toimet omavad hüdroksooniumioonid H_3O^+, mis tekivad happe prootonite H^+ mõjul veemolekulidest. Hüdrolüüsiprotsess kulgeb astmeliselt üha väiksema polümerisatsiooniastmega vahesaaduste moodustumisega.

Polüsahhariidid jagunevad kergelthüdrolüüsuvateks ja raskelthüdrolüüsuvateks. Kergelthüdrolüüsuvate hulka kuuluvad hemitselluloosid ja osa väikese polümerisatsiooniastmega tselluloosist. Raskelthüdrolüüsuv on tselluloos, kuid ka osa hemitselluloosidest, mis hüdrolüüsuvad vaid kõrgetel temperatuuridel 160-190 ^oC
Temperatuur ja happe kontsentratsioon mõjutavad oluliselt hüdrolüüsiprotsessi kiirust.

Hüdrolüüsireaktsiooni võib iseloomustada järgnevalt:

Tselluloos ja heksosaanid $(C_6H_{10}O_5)_n + n\ H_2O \rightarrow n\ C_6H_{12}O_6$

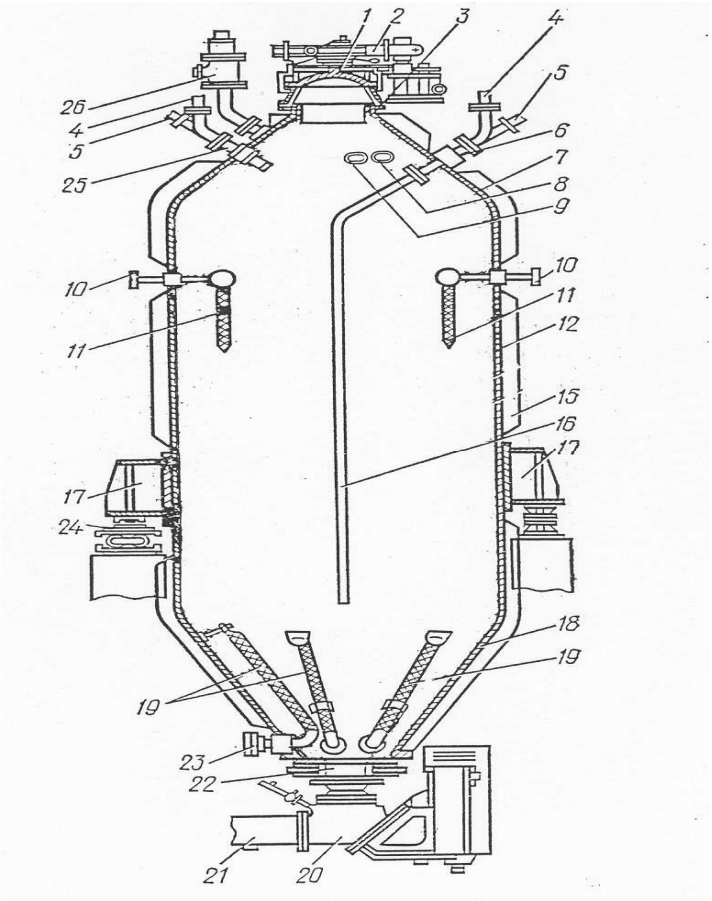
Pentosaanid $(C_5H_8O_4)_n + n\ H_2O \rightarrow n\ C_5H_{10}O_5$

Hüdrolüüsiga samaaegselt toimub ka moodustunud monosahhariidide lagunemine, mille tulemusena tekib furfurooli, sipelghapet jt ühendeid.

2.4 Hüdrolüüs lahja väävelhappega

2.4.1 Perkolatsioonhüdrolüüs

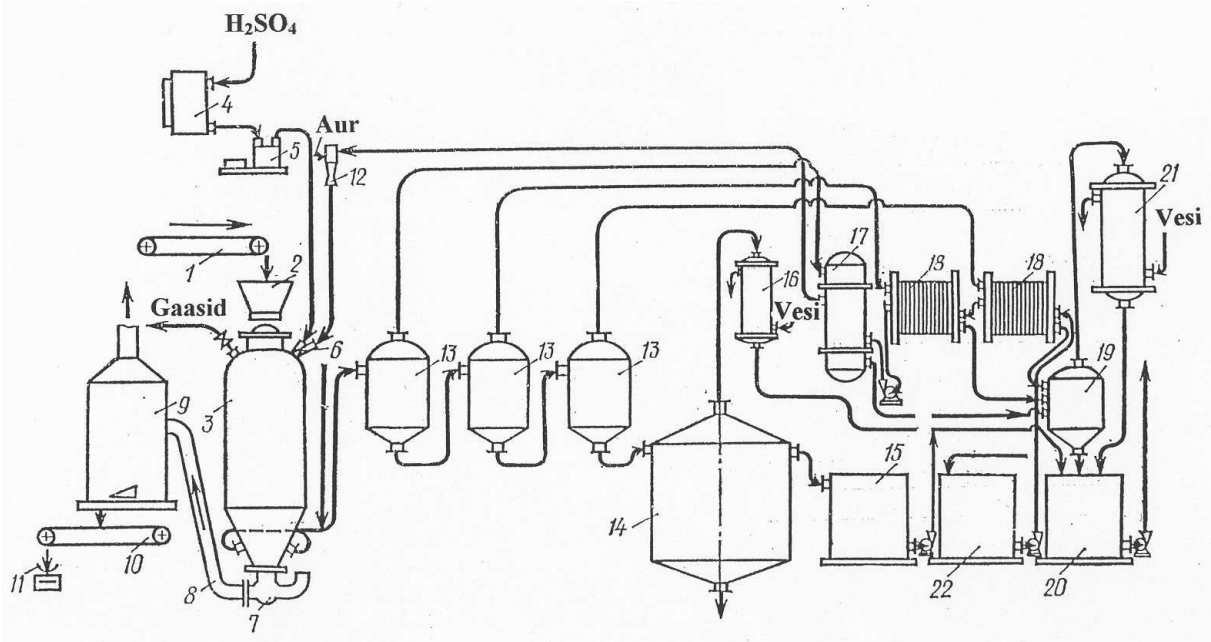
Lahjal väävelhappel (konts. 0,2 – 1,0%) põhinevatest tehnoloogiatest on perkolatsioonhüdrolüüs efektiivseim. Hüdrolüüsitavat puitu laaditakse hüdrolüüsiaparaati perioodiliselt, lahjendatud väävelhape filtreerub aga pidevalt läbi peenestatud materjali, mille käigus pidevalt lahustuvad hüdrolüüsisaadused ja eralduvad koos hüdrolüsaadiga. Hüdrolüüs toimub surve all töötavates statsionaarsetes happekindlast metallist hüdrolüüsiaparaatides 20 – 160 m^3
Hüdrolüüsiaparaat (joonis 5) kujutab endast keeviskonstruktsiooniga vertikaalset silindrilist mahutit sfäärilise ülemise ning koonilise alumise osaga. Ülemises osas on kaanega suletav toiteava ning torujätkud happe sissejuhtimiseks, gaasimiseks ja mõõteandurite sisestamiseks. Alumisest osast toimub ligniini eraldamine.



Joonis 5. Hüdrolüüsiaparaat

1 – kaas 2 – sulgurmehhanism 3 –täiteava 4 – kuumavee toru 5 - kontsentreeritud happe toru 6 – segisti 7 – aparaadi sfääriline osa 8 – gaasimisava 9 – kontroll-andurite ava 10 – hüdrolüsaadi väljumistoru 11 – filtratsioontorud 12 – aparaadi

silindriline osa 15 – soojusisolatsioon 16 - tsentraalne toitetoru 17 – tugikronšteinid 18 – alumine koonus 19 – filtratsioonitorud 20 – kiirklapp 21 – väljapuhumistoru 22 – väljalaskeava 23 – hüdrolüsaadi väljumistoru 24 – kaaluandur 25 – segisti 26 – kaitseklapp



Joonis 6. Perkolatsioonhüdrolüüsi tehnoloogiline skeem

1 – lintkonveier 2 – täitekolu 3 – hüdrolüüsiaparaat 4 – happe mõõtpaak 5 – pump 6 – segisti 7 – kiirklapp 8 – väljapuhumistoru 9 – tsüklon 10 – kaabitskonveier 11 – lintkonveier 12 – veekuumuti 13 – auruti 14 – inverter 15 – hüdrolüsaadi kogumispaak 16, 21 – kondensaatorid 17 – torusoojusvaheti 18 – plaatsoojusvaheti 19 – kondensaadi auruti 20 – kondensaadi kogumispaak 22 – ringvee paak

Tehnoloogiline protsess:

- peenestatud materjali sisselaadimine
- happe sissepumpamine
- kuumutamine
- perkolatsiooniprotsess
- ligniini pesemine veega
- hüdrolüsaadi jäägi väljapressimine
- ligniini eemaldamine

Materjali sisselaadimisest ja omadustest sõltub ta paiknemistihedus hüdrolüüsiaparaadis, mis mõjutab seadme tootlikkust. Tabelis 6 on esitatud andmed paiknemistiheduse kohta.

Tabel 6

Materjali paiknemistihedus hüdrolüüsiaparaadis

Puiduliik	Paiknemistihedus, kg/m^3		
	Saepuru	Laast	60% laastu, 40% saepuru
Niisutamata			
Kuusk	75	112	114
Haab	80	114	116
Niisutamisega			
Haab	132	142	160

Tabelist on näha, et paiknemistihedus suureneb erinevate mõõtmetega lähtematerjali kooskasutamisel ja materjali niisutamisel. Niisutamiseks doseeritakse hapet ja lähtematerjali samaaegselt.

Hüdrolüüsiaparaadi sisu *kuumutamine* ja surve tõstmine vajalikule tasemele toimub otseauruga läbi torujätku hüdrolüüsiaparaadi allosas. Kuumutamise staadiumis teostatakse 2 - 3 gaasimist õhu ja kergestilenduvate ühendite eemaldamiseks. Temperatuur tõstetakse kuni 140-160 ºC 30-60 minutiga. Algab hüdrolüüsiprotsess ja enamus hemitselluloosidest lahustub.

Etteantud protsessi parameetrite saavutamisel alustatakse *perkolatsiooniga*.

Hüdrolüüsiaparaati juhitakse pidevalt etteantud koguses väävelhapet ja vett ning aparaadist eemaldatakse pidevalt hüdrolüsaati. Hape antakse vastavalt programmile läbi mõõtpaagi pumbaga segistisse.

Perkolatsiooniprotsessi kestel muudetakse vastavalt etteantud režiimile vee, happe ja hüdrolüsaadi kogust ning temperatuuri. Režiimi pideva reguleerimise vajadus on tingitud süsivesikute pidevast vähenemisest lähtematerjalis ja lähtematerjali vajumisest. Eraldatava hüdrolüsaadi kogus väljendub hüdromooduliga, mille all mõistetakse eraldatud hüdrolüsaadi mahu ja hüdrolüüsiaparaati laaditud toorme absoluutkuiva massi suhet (m^3/ t). Hüdrolüsaati eraldatakse kuni hüdrolüüsiaparaadi mass on langenud etteantud väärtuseni.

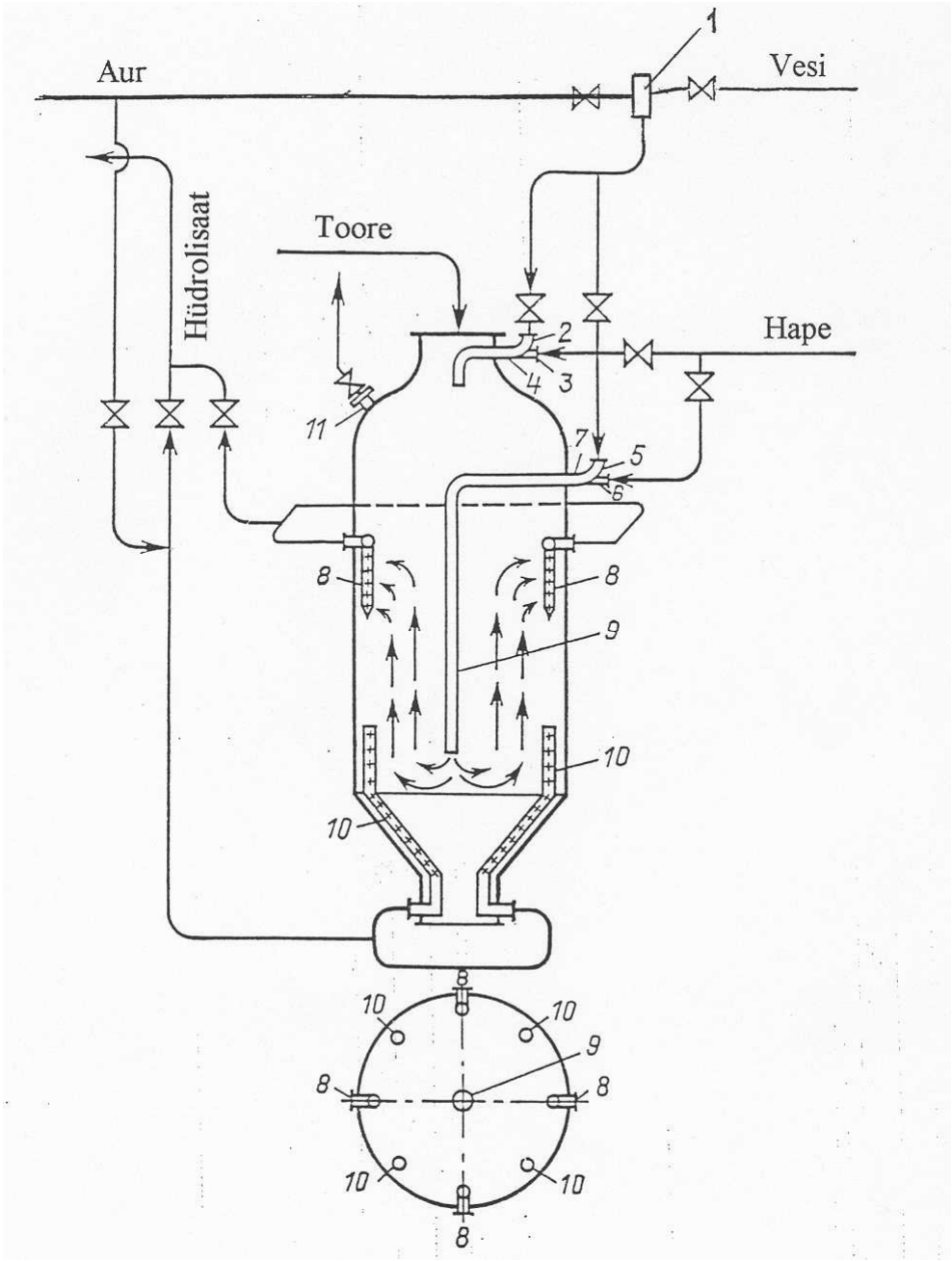
Hüdrolüsaat kogutakse ja suunatakse aurustusjahutusele, mis toimub astmeliselt kahes või kolmes järjestikuses aurustis. Survet aurustites reguleeritakse selliselt, et viimases aurustis on temperatuur langenud kuni 100 ºC ja surve atmosfäärirõhu väärtuseni.

Aurustumisel tekkivad aurud juhitakse soojusvahetisse, kus nad kondenseerudes annavad soojuse hüdrolüüsiaparaati mineva vee soojendamiseks. Sisenevat vett on selliselt võimalik kuumutada kuni temperatuurini 145 ºC. Temperatuuri tõus kuni 180-190 ºC saavutatakse kuumutamisega järgnevates soojusvahetites.

Hüdrolüsaadi eraldamise lõpetamise järel katkestataks happe andmine ja *pestakse* hüdrolüüsiaparaadi sisu kuuma veega. Pärast pesu lõpetamist toimub jääkligniini *pressimine*, mida nimetatakse kuivatamiseks.

Ligniini eemaldamiseks alandatakse survet aparaadis kuni 0,6 – 0,7 MPa , avatakse aparaadi allosas kiirklapp ja ligniin eemaldub aparaadis valitseva jääksurve mõjul tsüklonisse. Protsess kestab mõnikümmend sekundit. Tsüklonis eralduvad surve langusest moodustunud aurud, mis juhitakse atmosfääri. Ligniin koguneb tsükloni põhja, kust ta eraldatakse väljalaadimismehhanismiga.

Perkolatsiooni kulgemise skeem hüdrolüüsiaparaadis on esitatud joonisel 7.



Joonis 7. Perkolatsiooni skeem

1 – kuumuti 2, 5 – vee sissevool 3, 6 – kontsentreeritud väävelhappe sissevool
4, 7 – segistid 8 – külgfiltrid 9 – tsentraalne sisestustoru 10 – alumised filtrid

2.4.2 Hüdrolüsaadi koostis ja puhastamine lisanditest

Hüdrolüsaadid kujutavad endast monosahhariidide madala kontsentratsiooniga lahuseid, mis sisaldavad erinevaid lisandeid:

-süsivesikute mittetäieliku hüdrolüüsi saadused (tselludekstriinid, ksülodekstriinid, oligosahhariidid, tsellubioosid)

- suhkrute lagunemise saadused (furfurool, oksümetüülfurfurool, sipelghape, humiinühendid)

- taimede mittesüsivesikulised komponendid (äädikhape, metüülpiiritus, tärpentin, formaldehüüd, madalamolekulaarne ligniin)

- katalüsaator (väävelhape ja tema reaktsioonisaadused)

Tabelis 7 on antud ligikaudne hüdrolüsaadi koostis.

Tabel 7

Puiduliik	Hüdro-moodul	RA, %	Hüdrolüsaadi koostis, g/100 ml							
			RA	Deks-triin	Furfurool	Oksümetüül-furfurool	Form-aldehüüd	Äädik-hape	Sipelg-hape	Mitte-lenduvad
Kuusk	15,0	47,5	3,16	0,18	0,04	0,06	0,008	0,26	0,03	0,15
Kask	16,7	48,0	2,88	0,15	0,08	0,09	0,006	0,40	0,05	0,24
Haab	16,8	47,8	2,86	0,15	0,08	0,09	0,006	0,05	0,06	0,24

Hüdrolüsaatide põhiomadus on redutseerivate ainete sisaldus (RA), mille all mõeldakse kõigi redutseerivate omadustega orgaanilise ainete sisaldust. Kuna RA väärtuse määravad peamiselt monosahhariidid, on ta tootmiskontrolli üheks põhiparameetriks. Olenevalt toorainest ja hüdrolüüsi tehnoloogilisest režiimist võib RA kontsentratsioon hüdrolüsaadis olla piirides 2,5 – 3,5%.

Erinevate monosahhariidide sisaldus sõltub puiduliigi polüsahhariidide sisaldusest (tabel 8).

Tabel 8

Puiduliik	Monosahariidid hüdrolüsaadis, %				
	Glükoos	Galaktoos	Mannoos	Ksüloos	Arabinoos
Kuusk	70,0	1,7	18,5	8,5	1,4
Kask	54,0	2,2	3,6	38,7	1,5

Glükoosist, galaktoosist ja mannoosist saab kääritamisel etüülpiiritust. Okaspuidu hüdrolüsaadis on neid 75-90%.

Lisandid hüdrolüsaadis avaldavad ebasoodsat mõju pärmirakkudele, seetõttu tuleb hüdrolüsaati puhastada. Dekstriinide (tsellu- ja ksülodekstriinid, oligosahhariidid, tsellubioosid) sisaldust vähendatakse inversiooniga, mis muudab dekstriinid monosahhariidideks. Inversiooniprotsessis väheneb osaliselt samuti teiste lisandite sisaldus (tabel 9).

Tabel 9

Komponendid	Sisaldus, g/100 ml		Muudatus, %
	Enne inversiooni	Pärast inversiooni	
RA	3,14	3,20	+2
Monosahhariidid	2,72	2,92	+8
Dekstriinid	0,22	0,05	-77
Bromeeritavad ained	0,42	0,37	-12
Furfurool			
Oksimetüülfurfurool	0,06	0,06	0
Sade	0,16	0,11	-28
Piiritus pärast	-	0,55	-
kääritamist	1,20	1,26	+5

Inversiooni teostatakse hüdrolüsaadi läbijuhtimisega pideva toimega inverteritest, milles viibimise aeg on 8 tundi temperatuuril 100 ºC. Inverterid on 500 – 1000 m^3 terasest mahutid.

Peale inversiooni pumbatakse kuum happeline hüdrolüsaat 1. astme neutralisaatorisse, kuhu lisatakse vajalikus proportsioonis lubjapiima ja pärmiseente elutegevuseks vajalikke toitesooli.
Tavaliselt neutraliseeritakse hüdrolüsaadis sisalduv vaba väävel- ja sipelghape lubjapiimaga kuni hüdrolüsaadi pH-ni 3,0 – 3,2. Neutraliseerimine toimub pidevmeetodil vertikaalsetes silindrilistes neutralisaatorites mahuga 30 – 100 m^3.

Pärmiseente optimaalseks elutegevuseks on vaja hüdrolüsaat neutraliseerida pH väärtuseni 4,0 – 5,6. Neutraliseerimine viiakse lõpuni ammoniaakveega, mis toimub 2. astme neutralisaatoris.

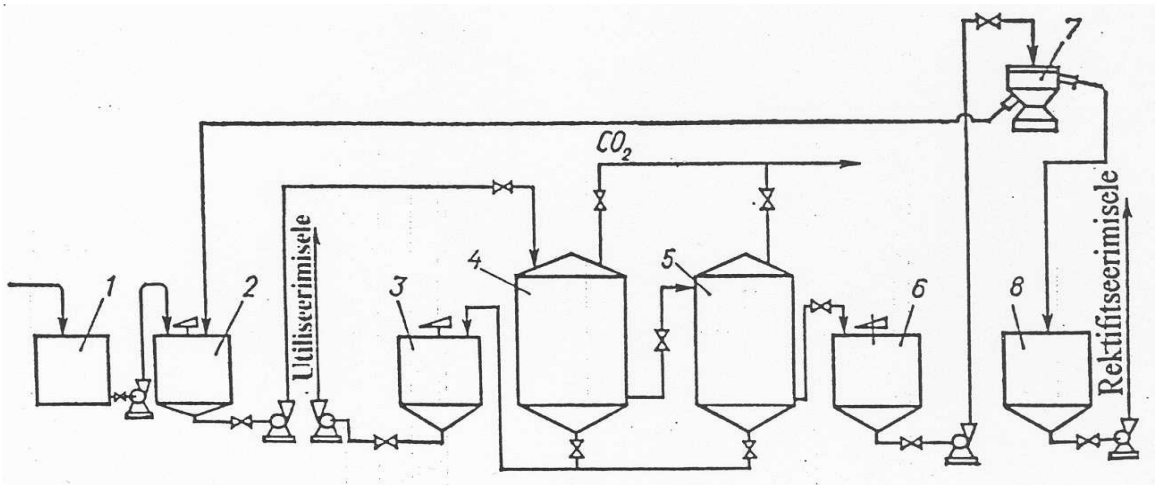
Edasi suunatakse hüdrolüsaat hõljuvainetest vabastamiseks selgitisse, millest ta voolab ülevoolutoru kaudu kogumismahutisse. Kogumismahutist pumbatakse 85 – 95 ºC temperatuuriga hüdrolüsaat vaakum-jahutusseadmesse, kus ta temperatuur viiakse väärtuseni 30 – 35 ºC. Jahutatud hüdrolüsaat suundub edasi aeraatorisse, kus läbipuhutava õhu toimel toimub osa lisandite koaguleerumine. Moodustunud helbed sadestatakse selgitis ning puhastatud hüdrolüsaat kogutakse mahutisse. Selliselt ettevalmistatud hüdrolüsaati nimetatakse virdeks, mis suunatakse biokeemilisele töötlusele.

2.4.3 Etüülpiirituse tootmine

Etüülpiiritust saadakse hüdrolüsaadist, mis sisaldab heksoose. Suhkrute kääritamine piirituseks toimub pärmseente abil 6-aatomiliste suhkrute lagundamisega piirituseks ja süsihappegaasiks. Teoreetiliselt võiks saada 110 kilogrammist heksoosidest 51,14 kg etüülpiiritust ehk 69,34 liitrit (tihedusega 0,792 g/cm^3 temperatuuril 15 ºC). Reaalne tulemus aga ei ületa kõrvalreaktsioonide tõttu 61 liitrit. Seetõttu on meskis ka 4 – 7% metüülpiiritust. Käärimine toimub pidevmeetodil temperatuuril 32 – 35 ºC kahes paralleelselt töötavas käärimistõrres ja ühes järelkäärimistõrres. Iga tõrre maht on ca 300 m^3. Esimesed tõrred on süsihappegaasi kogumiseks hermetiseeritud. Kääritamiseks antakse virret pidevalt käärimistõrde, kus ta

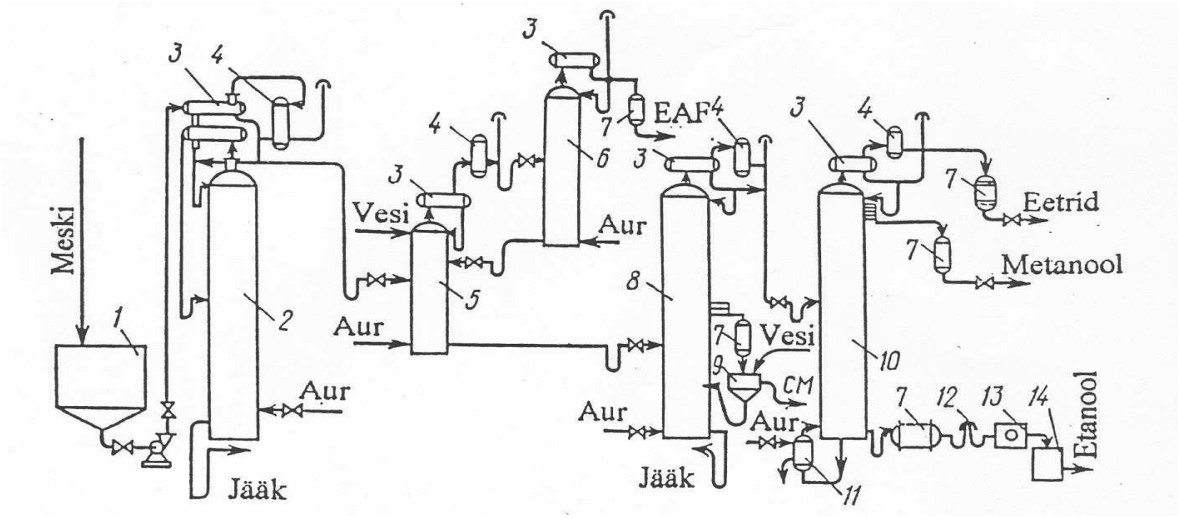
seguneb sinna pidevalt juhitava pärmisuspensiooniga. Pärmi kontsentratsioon käärimistõrtes on 15 – 20 g/l. Kääritamise kestus on 6 – 8 tundi.

Separaatorites eraldatakse pärm, mis süsteemis retsirkuleerib. Meski, milles on piirituse kontsentratsioon 1 – 1,3%, läheb rektifitseerimisele. Meski kolonnis toimub kõigepealt veeaurudestillatsiooniga piiritusefraktsiooni (etüülpiiritus ja metüülpiiritus) eraldamine. Piirituse kontsentraat suunatakse epüratsioonikolonni estrite ja aldehüüdide eraldamiseks ja seejärel rektifikatsioonikolonnidesse, kus eraldatakse üksteisest etüül- ja metüülpiiritus, puhastatakse ning saadakse kaubatoodang.



Joonis 8. Etüülpiirituse tootmine hüdrolüsaadist

1 – hüdrolüsaadi mahuti 2 – pärmitõrs 3 – surnud pärmirakkude kogumise mahuti
4 – käärimistõrs 5 – järelkäärimistõrs 6 – meski mahuti 7 – separaator
8 – separeeritud meski mahuti



Joonis 9. Piirituse eraldamine ja rektifitseerimine

1 – meski mahuti 2 – meski kolonn 3 – deflegmaator 4 – kondensaatorid
5 – epüratsioonikolonn 6 – estrikolonn 7 – kondensaatorid 8 – piirituse kolonn
9 – puskariõli dekantaator 10 – metanooli kolonn 11 – soojusvaheti 14 – etanooli paak

Kõrvalsaadusena saadakse veeldatult või tahkena süsihappegaasi mille teoreetiline kogus on 96% piiritusest, kuid tegelik saagis on 50 – 60% teoreetilisest.
Süsihappegaas kogutakse gaasihoidlasse, seejärel puhastatakse, komprimeeritakse ja kondenseeritakse. Gaasi puhastamiseks juhitakse ta läbi kolonnide, milles $KMnO_4$ lahja lahusega oksüdeeritakse temas sisalduvad lenduvad orgaanilised lisandid, pestakse veega, puidusöe kihis eraldatakse vesi ning aktiivsöega eemaldatakse halvastilõhnavad ühendid.

Puhastatud gaas allutatakse 3-astmelisele kompressioonile survel 490, 1770 ja 7000 kPa, samaaegselt jahutades ja täiendavalt puhastades pärast iga astet. Survel 7290 kPa jahutatakse kuiva süsihappegaasi veega ja kondenseeritakse kriitilisel temperatuuril 31 ºC vedelikuks, millega täidetakse balloonid.

2.4.4 Saagised

Okaspuude puidust võib happelise hüdrolüüsi meetodiga saada 150 – 180 kg 100 %-list etüülpiiritust 1 tonni absoluutselt kuiva puidu kohta.

Allpool on orienteeruvad saagised 1 tonni absoluutselt kuiva puidu kohta piirituse-pärmi segatootmise puhul, kg

Etüülpiiritus (absoluutalkohol)	175
Metüülpiiritus	2,0
Pärm (abs. kuiv)	29
Furfurool (94%)	5,6
Vedel süsihappegaas	70
Puskariõli	0,3
Ligniin (abs. kuiv)	380
Sade (abs. kuiv)	225
Invertori jääk	40

Piirituse saagis 100 kg heksoosidest on tavaliselt 55 - 62 l.

2.4.5 Kaheastmeline perkolatsioonhüdrolüüs

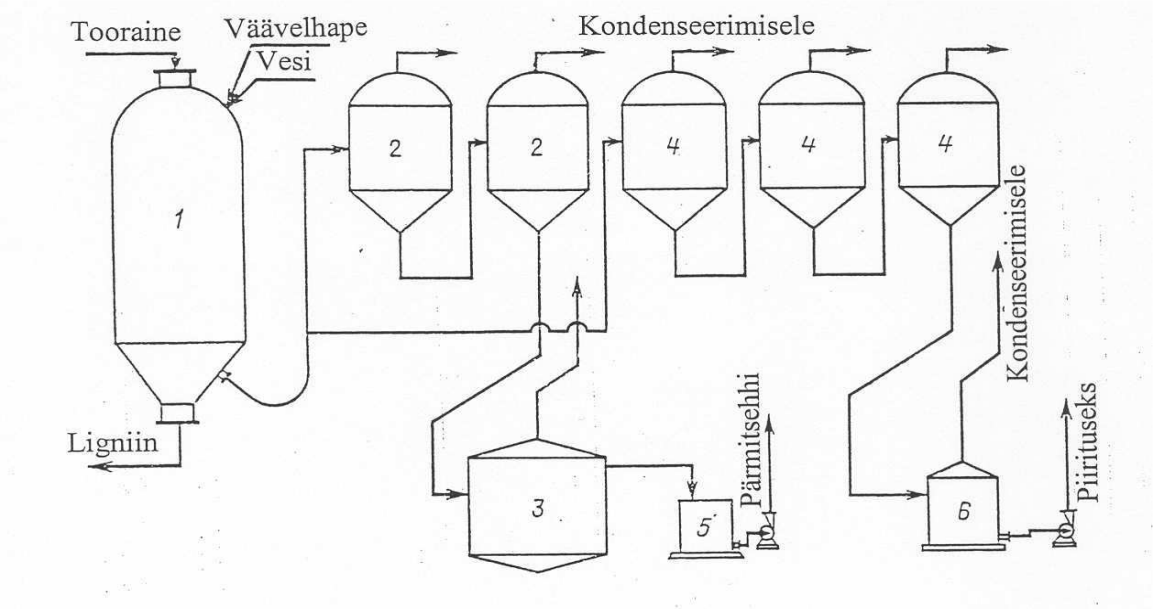
Põhiline kogus hemitselluloosidest hüdrolüüsub temperatuuril 145 – 160 ºC. Kui hüdrolüsaati ei eemaldata, toimub edasise hüdrolüüsi käigus juba moodustunud monosahhariidide lagunemine. Kaheastmelisel hüdrolüüsil toimub esimeses astmes kergestihüdrolüüsuvate polüsahhariidide hüdrolüüs pehmetes tingimustes ning järgnevalt intensiivsematel töötlusparameetritel raskestihüdrolüüsuvate polüsahhariidide hüdrolüüs.

Hemitsellulooside hüdrolüüsi optimaalseks temperatuuriks 0,5% H_2SO_4 kasutamisel on 140 - 145 ºC. Tselluloosi hüdrolüüsi optimaalseks temperatuuriks on 185-190 ºC. Üks võimalikest tehnoloogilistest režiimidest näeb ette 1. staadiumis hemitsellulooside hüdrolüüsi temperatuuril 145 ºC kestusega 30 – 50 min, hüdrolüsaadi väljastamise hüdromooduliga 6 – 7. Seejärel pärast 15 min kuumutamist viiakse läbi protsessi 2. staadiumis raskestihüdrolüüsuvate polisahhariidide hüdrolüüs temperatuuril 185-190 ºC kestusega 100 min (koos ligniini pesemisega), hüdrolüsaadi väljastamise hüdromooduliga 10 – 12. RA summaarne

saagis sellisel režiimil on 46 – 50% abs. kuivast puidust, RA kontsentratsioon hüdrolüsaadis on 2,5 – 3,5%.

Optimaalsel režiimil võib kaheastmelisel hüdrolüüsil saada peaaegu teoreetilise monosahhariidide saagise kergesti hüdrolüüsuvatest polüsahhariididest ja ligikaudu 75% saagise raskesti hüdrolüüsuvatest polüsahhariididest. Kaheastmelise perkolatsioonhüdrolüüsi puuduseks võrreldes üheastmelisega on pikem kestus.

Joonisel 10 on esitatud tehnoloogilise skeemi variant.



Joonis 10. Kaheastmelise perkolatsioonhüdrolüüsi põhimõtteline skeem
1 – hüdrolüüsiaparaat 2 – 1. astme hüdrolüsaadi aurutid 3 – inverter
4 - 2. astme hüdrolüsaadi aurutid 5, 6 – hüdrolüsaadi kogumismahutid

2.4.6 Reovee kogused hüdrolüüsil lahjendatud väävelhappega

Perkolatsioonhüdrolüüsi tehnoloogia puhul on väävelhappe kontsentratsioon 0,2 – 1,0%, mis eeldab suurt veetarvet kogu protsessi vältel. Heitvett on 1 tonni absoluutselt kuiva tooraine kohta on 50-100 m^3, bioloogiline hapnikutarvidus (BHT_5) on 1100-2500 mgO_2/l ja keemiline hapnikutarvidus (KHT) 3000-6000 mg/l, mis on iseloomulikud tööstusreovetele. Hõljumi sisalduseks on mõõdetud 450-1200 mg/l.

Arvestades hüdrolüüspiirituse saagiseks 175 kg absoluutselt kuiva puidu tonni kohta, saame heitvee koguseks 285-570 m^3 tonni valmistoodangu kohta. 120 000 tonni bioetanooli koguse tootmisel aastas, oleks ööpäevas tekkiva reovee kogus 93 699 kuni 187 397 m^3/päevas.

Suur veetarve ja sellega kaasnevad probleemid reovee puhastamisel on peamised põhjused, miks kaasajal on loobutud puidutoorme hüdrolüüsimisest lahjendatud väävelhappega.

Hüdrolüüspiiritus sisaldab alati teatud osa metanooli, mille tõttu on selle kvaliteet halvem võrreldes teraviljast toodetud piiritusega. Hüdrolüüspiirituse käitlemine ja

säilitamine eeldab kõrget töökultuuri, mille puudumine on Irkutski oblastis ja mujal Venemaal põhjustanud massiliselt õnnetus- ja surmajuhtumeid. Venemaal töötanud hüdrolüüspiirituse tehased on pankrotistunud 1990 aastate teisel poolel ning Valgevenes Bobruiskis töötanud hüdrolüüsitehas viidi üle teravilja toormele 2004. aastal.

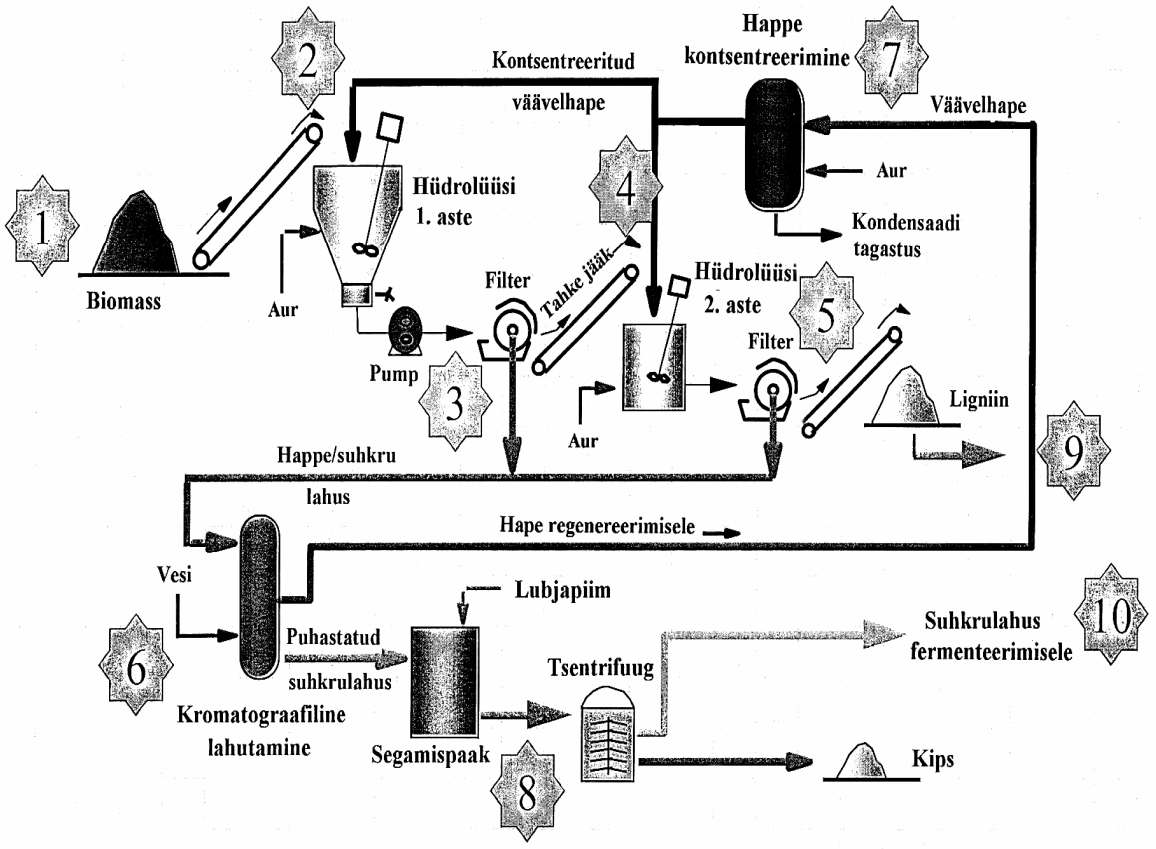
2.5 Hüdrolüüs kontsentreeritud väävelhappega

2.5.1 Üldist

Kontsentreeritud väävelhappega hüdrolüüsi kasutati esmalt suhkrute saamiseks maisitõlvikute südamikest II Maailmasõja ajal USA-s. 1948. a. võeti Jaapanis kasutusele kontsentreeritud väävelhappega hüdrolüüs tööstuslikus mastaabis. 1980-ndatel aastatel arendati välja väävelhappe ja suhkrute eraldamise protsess lahustest ning väävelhappe retsirkulatsioon hüdrolüüsi teostamiseks. 1989 a. lülitus Arkenol Inc. kontsentreeritud väävelhappega hüdrolüüsi tehnoloogia arendamisse, mis viis nn Arkenoli protsessi evitamisele.

2.5.2 Arkenoli protsess

Moderniseeritud tehnoloogia kohaselt Arkenoli protsessil hüdrolüüsi käigus reovett ei teki ning väävelhape regenereeritakse kuni 97 % ulatuses. Allpool on esitatud Arkenoli protsessi tehnoloogiline skeem.



Joonis 11. Arkenoli protsessi tehnoloogiline skeem

2.5.3 Arkenoli protsessi tehnoloogilised etapid

Tooraine ettevalmistus.
Tooraine valik on väga suur: erinevad puidujäätmed, kõrrelised, vanapaber jm polüsahhariide sisaldavad jäätmed. Tooraine tuleb peenestada ja kuivatada jääkniiskuseni mitte üle 10%.

Dekristallisatsioon ja 1. astme hüdrolüüs.
Biomassi töödeldakse esmalt kuni 50 ºC 70-77%-lise väävelhappega. Hapet lisatakse vahekorras 1,25 :1 (hape: tselluloos + hemitselluloos). Madala temperatuuri hoidmine selles faasis vabastab pika ahelaga tselluloosikiud hemitselluloosist ja väldib tekkinud suhkrute lagunemist. Kontsentreeritud happega töötlemise tulemusena tekib geelitaoline mass, mis järgnevalt lahjendatakse veega langetamaks happe kontsentratsiooni 20-30 %-ni. Happe lahjendamise järel tõstetakse 1 tunniks temperatuur 100 ℃ juurde suhk rustamise läbiviimiseks, mille tulemusena tekivad peamiselt ksüloos ja glükoos.

Vedela ja tahke faasi eraldamine.
Filterpressil eraldatakse vedel faas, mis sisaldab hapet ja suhkruid. Tahkesse faasi jäävad ligniin, hüdrolüüsumata polüsahhariidid, mikroelemendid.

Hüdrolüüsi 2. aste.
Tahket jääki keedetakse väävelhappega temperatuuril ca 85 ºC, lisatakse vett ning toimub raskesti hüdrolüüsuvate polüsahhariidide hüdrolüüs, mille käigus moodustub peamiselt tselluloosist glükoos.

Vedela ja tahke faasi eraldamine.
Filterpressil eraldatakse vedel faas, mis sisaldab hapet ja suhkruid. Tahkesse faasi jäävad ligniin ja veidi hüdrolüüsumata polüsahhariide.

Suhkrute kromatograafiline eraldamine happest.
Happe/suhkru lahus juhitakse läbi staatilise elektrilaenguga plastosakeste kolonni, kus toimub erinevate molekulide liikumise kiirenemine või aeglustumine. Happe ja suhkru eraldamise protsessi täiustamine on avanud võimaluse etanooli kasumlikuks tootmiseks tselluloosi sisalduvast toormest. Arkenoli protsess võimaldab happe-suhkrute segust eraldada vähemalt 98 % suhkruid.

Väävelhappe kontsentreerimine.
Lahjenenud väävelhappest aurustatakse välja vesi, mis suunatakse korduvkasutusele. Kontsentreeritud väävelhape läheb uuesti kasutusele 1. ja 2. astme hüdrolüüsis. Happe kadu tekib koos suhkrulahuse eemaldamisega ning see ei ületa 3 %.

Suhkrulahuse neutraliseerimine.
Suhkrulahusesse jäänud vähene kogus hapet neutraliseeritakse lubjaga, mille käigus moodustub kips, mis sadestatakse ja tsentrifuugitakse.

Ligniini tootmine.
Filterpressil saadud ligniini niiskus on 40 – 50%. Õhu käes kuivatamisega vähendatakse niiskust alla 25% ja selliselt sobib ta kütuseks.

Etanooli tootmine.
6 ja 5-aatomilised suhkrud fermenteeritakse etanooliks. Olenevalt 5-aatomiliste suhkrute kogusest võib protsess kesta 24 – 48 tundi. Mikroorganismi *Zymomonas mobilis* vahendusel toimub nii ksüloosi kui glükoosi fermentatsioon etanooliks, mille teoreetiline saagis on vastavalt 85% ja 92%.

Tooraine ja toodang.
120 000 tonni etanooli tootmise puhul aastas on ööpäevane absoluutselt kuiva tooraine vajadus 1297 tonni; väävelhappe osas 51,4 t; lubja osas 10,3 t. Ligniini (50% kuivainet) tuleb ööpäevas utiliseerida 1037 tonni; kipsi (60 % kuivainet) 85,7 t; presspärmi saab (20% kuivainet) 157 tonni või kuivpärmina 30 tonni. Süsihappegaasi moodustub 346 tonni ööpäevas, mille utiliseerimine täies ulatuses on problemaatiline.

Arkenol protsessil töötab alates 2002 aastast ka Izumi Biorefinery katsetehas (Kagoshima Prefectuur, Jaapan).

3 Ensümaatiline hüdrolüüs

3.1 Üldiseloomustus

Eelised:

- moodustunud monosahhariidid ei lagune, mis võimaldab saada suuremat saagist
- madal temperatuur 40 – 50 ºC, mis tähendab minimaalseid energeetilisi kulutusi
- ei teki toksilisi ühendeid, mis võimaldab käitlusvee ringlust peale heitvee bioloogilist puhastust
- saadakse biogaasi ja liigmuda tootmisprotsessi energeetilise vajaduste rahuldamiseks

Puudus: aeglane protsess, mis on tingitud peamiselt tselluloosimolekulide põhikoguse halvast ligipääsetavusest.

Tehnoloogilise protsessi staadiumid:

- tooraine mehaaniline peenestamine (ca 2 mm)
- happeline eelhüdrolüüs
- polüsahhariidide ensümaatiline hüdrolüüs
- monosahhariidide ensümaatiline muundamine piirituseks

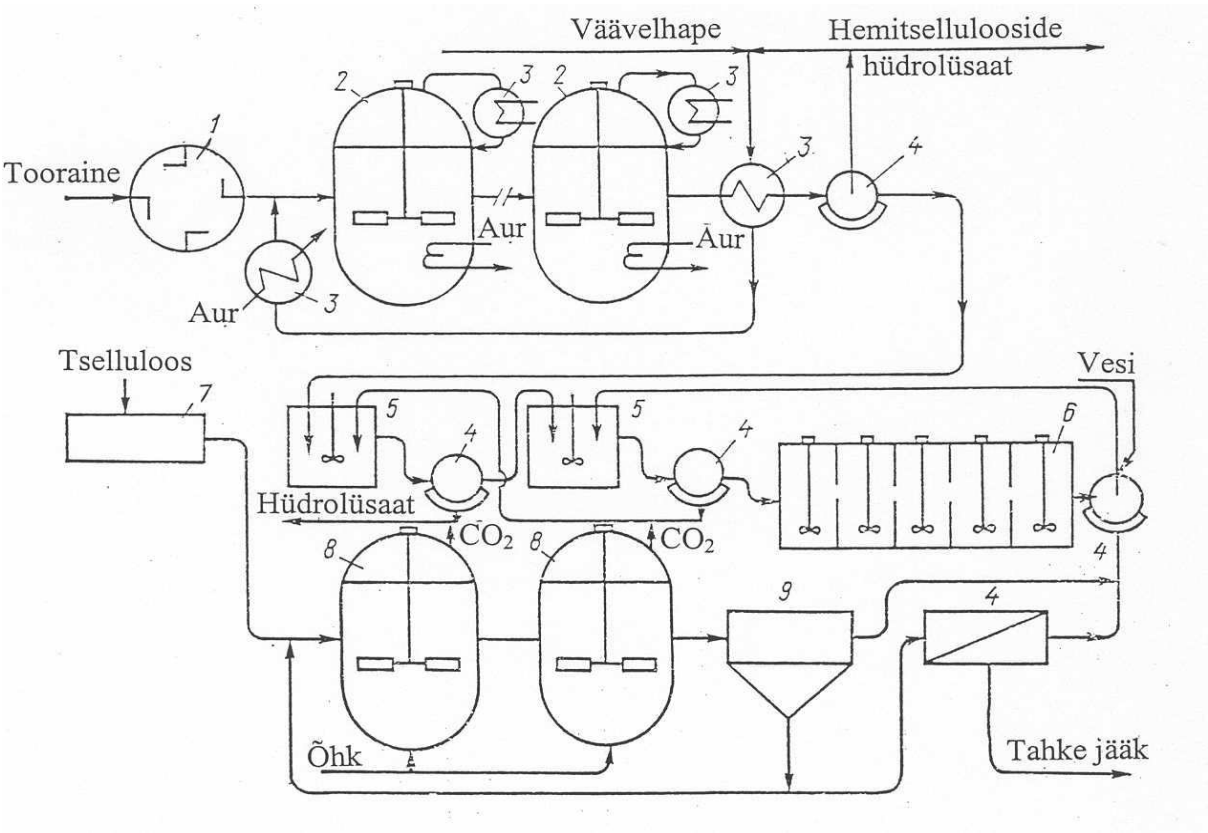
Peenestatud tooraine segatakse 0,9% väävelhappega ja saadakse 7,5% kontsentratsiooniga suspensioon. Temperatuur tõstetakse kuni 110 ºC ja teostatakse eelhüdrolüüs 5 järjestikuses segistitega varustatud reaktoris. Eelhüdrolüüsi kestus on 5,5 tundi. Monosahhariidide saagis on ca 75% hemitselluloosist. Edasi toimub seenekultuuri *Trichoderma viride* kultiveerimine 6,5 g/l kontsentratsiooniga tselluloosisuspensioonis temperatuuril 30 ºC ja pH 4,8 steriilsetes tingimustes.

Ensümaatiline hüdrolüüs toimub 5% kontsentratsiooniga suspensioonis temperatuuril 45 ºC 40 tunni kestel. Tehnoloogia näeb ette ensüümide korduvkasutamist, regenereerides neid 58% ulatuses algkogusest. Ensümaatiline hüdrolüsaat sisaldab 2,6% glükoosi, mille saagis on 40% lähtetselluloosist. Hüdrolüsaat aurutatakse RA kontsentratsioonini 11,2%, suunatakse kääritamisele ja edasi rektifitseerimisele. Etüülpiirituse (96%) saagis on alla 10% lähtetoorainest (96 l tonni kohta).

Joonisel 12 on esitatud protsessi põhimõtteline tehnoloogiline skeem.

Tehnoloogia oluliseks eeliseks on energeetiliste kulutuste puudumine, kuna tehnoloogilist auru ja elektrienergiat saab tahke jäägi ja reovee anaeroobsel töötlemisel eralduva metaani põletamisega.

Protsessi parameetreid saab parandada ensümaatilise hüdrolüüsi ja kääritamise teostamisega samas reaktoris temperatuuril 45 ºC. Protsess toimub vaakumis, moodustuvat etüülpiiritust destilleeritakse pidevalt.



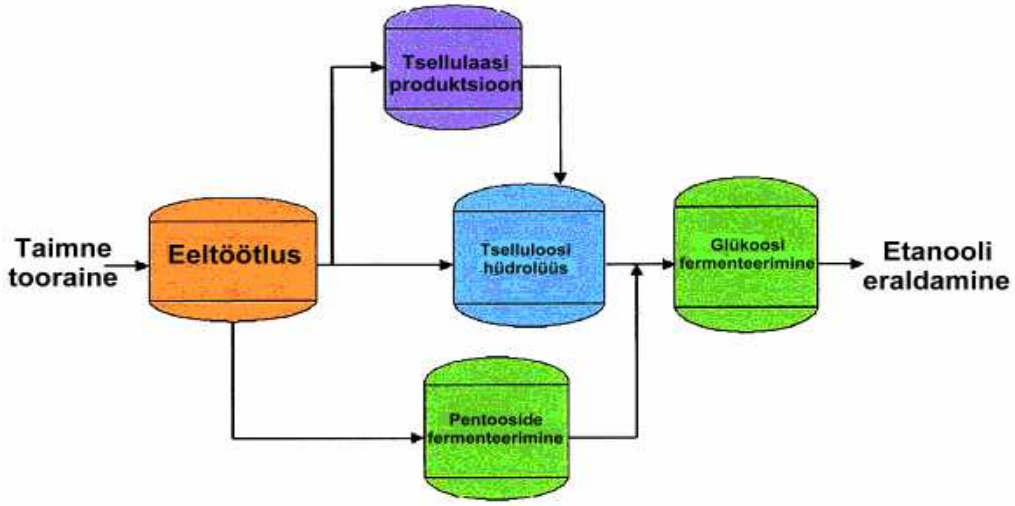
Joonis 12. Ensümaatilise hüdrolüüsi põhimõtteline tehnoloogiline skeem

1 – tooraine peenestamise seade 2 – eelhüdrolüüsi reaktorid 3 – soojusvahetid 4 – filtrid 5 – segistiga mahutid ensüümide regenereerimiseks 6 – ensümaatilise hüdrolüüsi reaktor 7 – sterilisaator 8 – ensüümide biosünteesi mahutid 9 - tsentrifuug

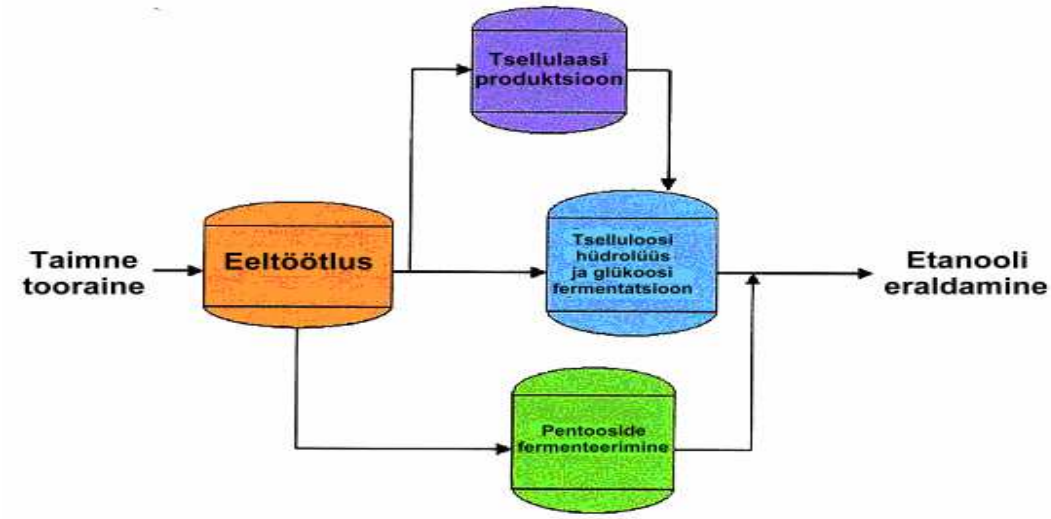
Praktikas võib kasutada erinevaid tehnoloogilisi variante.

3.2 Ensümaatilise hüdrolüüsi tehnoloogilised variandid

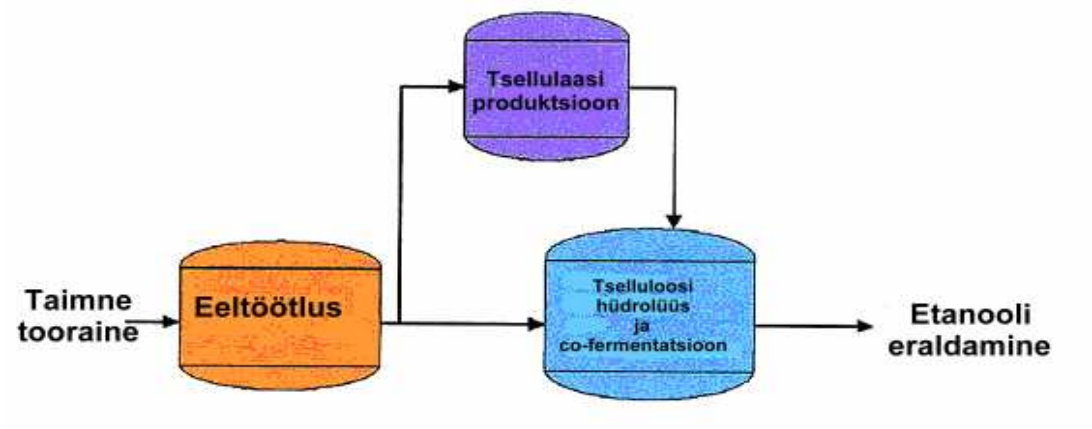
Skeemi 1 kohaselt (Joonis 13) suunatakse happelisest eeltöötlusest umbes 5 % hüdrolüsaati tsellulaasi produtseerivate mikroorganismide kultiveerimiseks. Happelise eeltöötluse käigus lagundatakse peamiselt pentoosaane.Tekkinud pentoose sisaldav hüdrolüsaat fermenteeritakse eraldi mikroorganismide vahendusel, kes erinevalt tavalistest pärmseentest on võimelised viieaatomilisi suhkruid fermenteerima etanooliks. Eeltöötluse tahke jääk sisaldab peamiselt tselluloosi ja ligniini. Tehases produtseeritud tsellulaasiga toimub tselluloosi lagundamine glükoosiks, mis eraldi reaktoris fermenteeritakse etanooliks.
Skeemi 2 kohaselt (Joonis 14) toimub tsellulaaside produktsioon eraldi mahutis, tselluloosi hüdrolüüs ja glükoosi fermenteerimine aga samas mahutis. Pentooside fermentatsioon toimub eraldi mahutis nagu skeemi 1 puhul.
Skeemi 3 kohaselt (Joonis 15) toimub tselluloosi hüdrolüüs, pentooside ja glükoosi etanooliks fermenteerimine samas mahutis.
Skeemi 4 kohaselt (Joonis 16) toimub eraldi vaid toorme eeltöötlus. Kõik teised protsessid toimuvad koos.



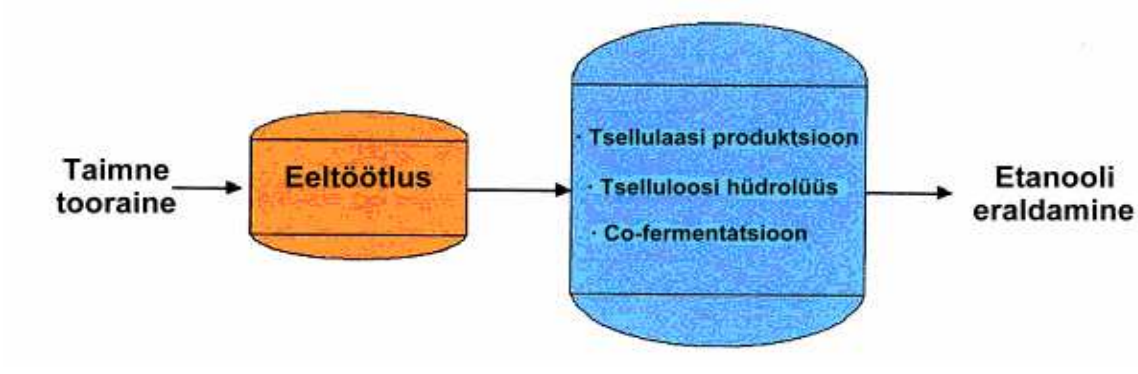
Joonis 13. Skeem 1



Joonis 14. Skeem 2



Joonis 15. Skeem 3



Joonis 16. Skeem 4

Ensümaatilise hüdrolüüsi eelised on protsessi pehmemad tingimused, vähesem kõrvalsaaduste moodustumine ja mittekorrodeeriv keskkond.

3.3 Ensüümid

Uuringud on keskendunud peamiselt aeroobsete seente nagu *Trichoderma reesei* poolt toodetavatele ensüümidele. Firma *Iogen* kasutab geneetiliselt modifitseeritud *T. reesei* tsellulaasi. Anaeroobsete bakterite süsteemid nagu *Clostridium* võimaldavad nii tselluloosi hüdrolüüsi kui ka glükoosi fermenteerimist. Tsellulaasi hinnad on olnud väga kõrged ($1,3 liitri etanooli tootmiseks). Firmad Genencor ja Novozymes on loonud ensüümid, mis maksavad $0,03-0,06 liitri etanooli kohta, kuid selleks, et tootmine oleks majanduslikult tasuv ei tohiks hind ületada $0,008 liitri etanooli kohta. VTT-s ja Lundi Ülikoolis on loodud termofiilsed tsellulaasid, mis kiirendavad protsessi ja suurendavad saagist.

Tsellulaaside arendamisega tegelevad firmad:

- Novozymes ja SunOpta
- Diversa, Syngenta ja Celunol
- Dyadic International ja Royal Nedalco

Tootmise efektiivsuse tõstmiseks on vajalikud ensüümid, mis suudaksid fermenteerida nii glükoosi kui ka pentoose. UK firma Agrol Ltd on loonud termofiilse

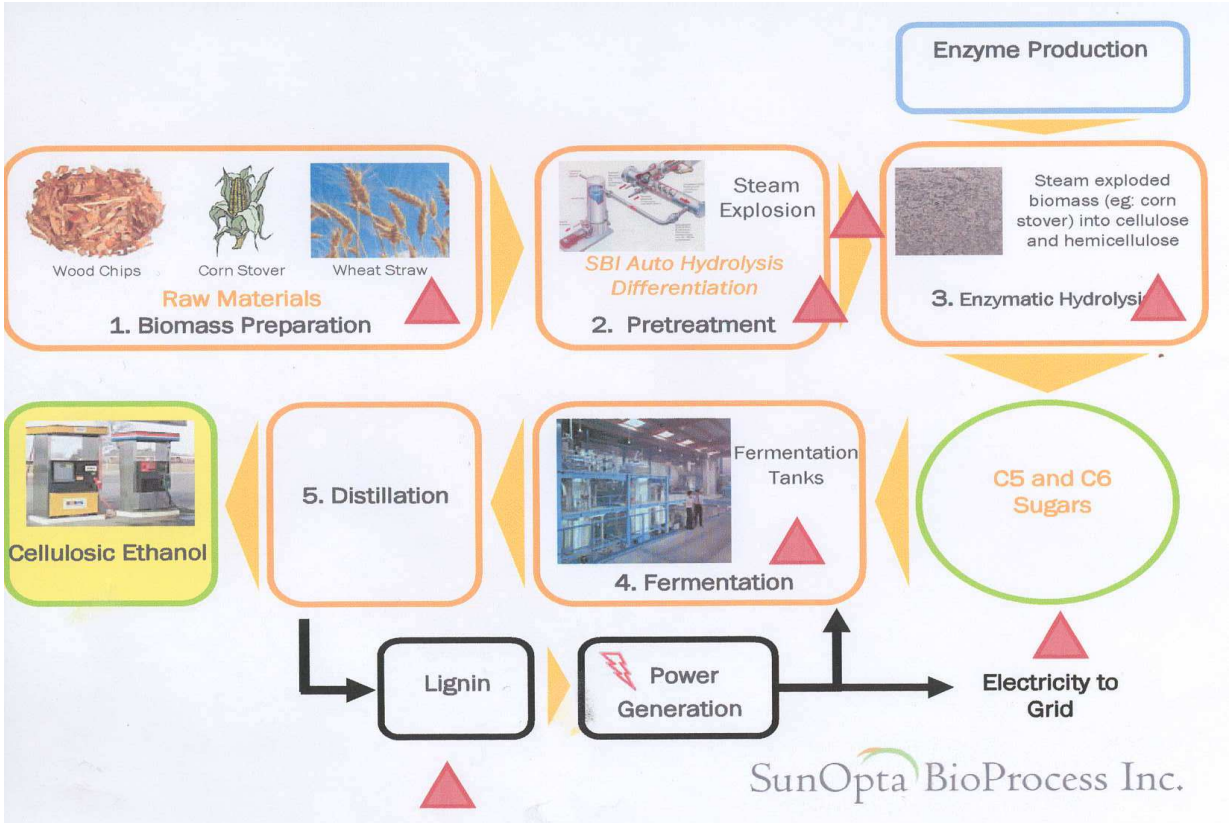
bakteri *Bacillus stearothermophilus*, mis fermenteerib nii 6- kui ka 5-aatomilisi suhkruid ja on rida teisi, kuid nende efektiivsuse kohta puudub tööstuslik tõendus.

3.4 Eeltöötlus

Tselluloosi ensümaatiline hüdrolüüs eeldab ligno-tselluloosse toorme eeltöötlust. Käesoleval ajal on eeltöötluse tuntud meetodid happeline hüdrolüüs, auruplahvatus kõrgel temperatuuril rõhu järsu alanemisega, ülikuumutatud veega temperatuuril 180-230 ºC juures, ammoniakaalne töötlus 90 ºC juures 30 minuti vältel – nn AFEX (Ammonia Fibre Explosion Pretreatment) eeltöötlus ligniini ja hemitseluloosi vaheliste sidemete lõhkumiseks ja leeliseline eeltöötlus ligniini osaliseks lahustamiseks analoogiliselt tselluloositööstuses kasutusel oleva Kraft protsessiga. Ükski nimetatud eeltöötluse moodus ei ole muutunud universaalselt kasutatavaks. Arvatakse, et uute eeltöötluse meetodite väljatöötamine omaks suurt tähtsust bioetanooli tootmiskulude alandamiseks.

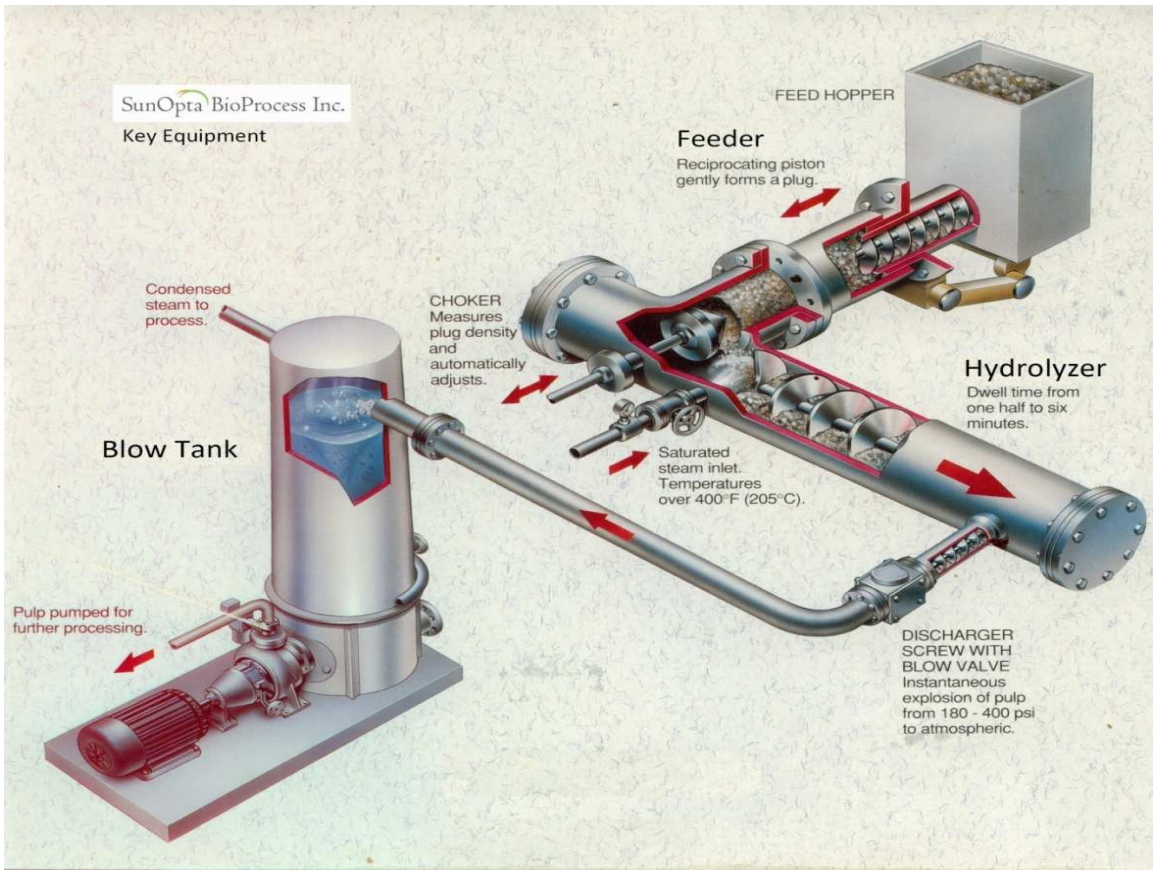
3.5 SunOpta tehnoloogia

Etanooli tootmine ensümaatilise protsessi vahendusel on kasutuse Kanadas Iogen Korporatsiooni katsetehases. Toorainena kasutatakse peamiselt teraviljapõhku. Puittooret kasutava efektiivseima tehnoloogia võttis kasutusele Kanada firma SunOpta BioProcess Inc., mis aastast 2011 kuulub Mascoma Corp. omandusse. SunOpta tehnoloogia teeb efektiivseks peamiselt tooraine ettevalmistuses auruplahvatus-autohüdrolüüsi pidevprotsessi edasiarendus. Tootmistehnoloogiat on kujutatud järgneval joonisel.



Joonis 17. SunOpta tehnoloogiline protsess

Auruplahvatus-autohüdrolüüs järgneb toorme eelpeenestusele ja parandab oluliselt järgneva ensümaatilise hüdrolüüsi tulemust, kuna plahvatuslik survelangus lõdvendvendab puidu struktuuri ja lõhub puidu keemiliste komponentide vahelisi sidemeid, võimaldades ensüümidele protsessi järgnevas staadiumis paremat kontakti tselluloosi ja hemitselluloosidega. Autohüdrolüüsi katalüüsivad puidu enda happelised komponendid. Protsess toimub tavaliselt temperatuuril 190 – 220 ºC. Järgneval joonisel on kujutatud auruplahvatus-autohüdrolüüsi pidevtehnoloogia seadet.



Joonis 18. Auruplahvatus-autohüdrolüüsi pidevtehnoloogia seade

4 Etanool puidust gasifitseerimise tehnoloogiaga

4.1 Üldist

Puidu gasifitseerimise võimalus on tuntud aastast 1839 tänu saksa keemikule Karl Gustav Bischof. Puidugaasil pani esimese auto liikuma J. W. Parker 1901 aastal Šotimaal. Teise Maailmasõja ajal olid puugaasil töötavad autod kasutusel kõikjal Euroopas, ka Austraalias, Uus- Meremaal, Hiinas. 1942. aastaks oli puugaasil töötavate autode koguarv 920 000. Puugaasil töötavate autode puuduseks oli eelkõige gaasigeneraatori tülikas hooldus. Pärast Teist Maailmasõda tõrjuti puugaasil töötavad autod ja traktorid odava bensiini ja diiselkütuse saadavuse tõttu tootmisest välja.

Puugaasi kasutamise ja selle töötlemise vastu uuenes huvi 1970-ndatel aastatel Araabiamaade poolt tekitatud naftakriisi ajal. Puugaasi vedeldamiseks hakati

kasutama Fischer-Tropsch sünteesiprotsessi mis töötati välja 1920-ndate aastate paiku Keiser Wilhelmi Instituudis Saksamaal kivisöest vedelkütuse tootmiseks.

Puugaasi tooraineks sobivad kõik lignotselluloossed materjalid, mis on eelnevalt peenestatud ja kuivatatud. Tooraine gaasistatakse sünteesigaasiks (süngaas), millest võib saada etanooli 2 meetodil:

- katalüütiline meetod
- bioloogiline meetod

Süngaasi koostis on: H_2, CO, CO_2, CH_4. Lisaks gaasilistele ainetele on nn toores süngaasis vähesel määral tõrva, puidu happelisi laguprodukte ja väävliühendeid, millest on vaja vabaneda katalüsaatorite eluea pikendamiseks või süngaasist etanooli tootvate bakterite mürgitumise vältimiseks.

Gaasistamine on väga kapitalimahukas. Mõningatel juhtudel isegi üle 50% kogu vedelkütuse tehasest. Vajalikud on suured ja kõrgel survel (15-60 baari) töötavad reaktorid. Eelistatud on hapniku läbipuhumisega protsess, mille puhul on aga vajalikud märkimisväärsed kapitalimahutused puhta hapniku saamiseks.

4.2 Katalüütiline meetod

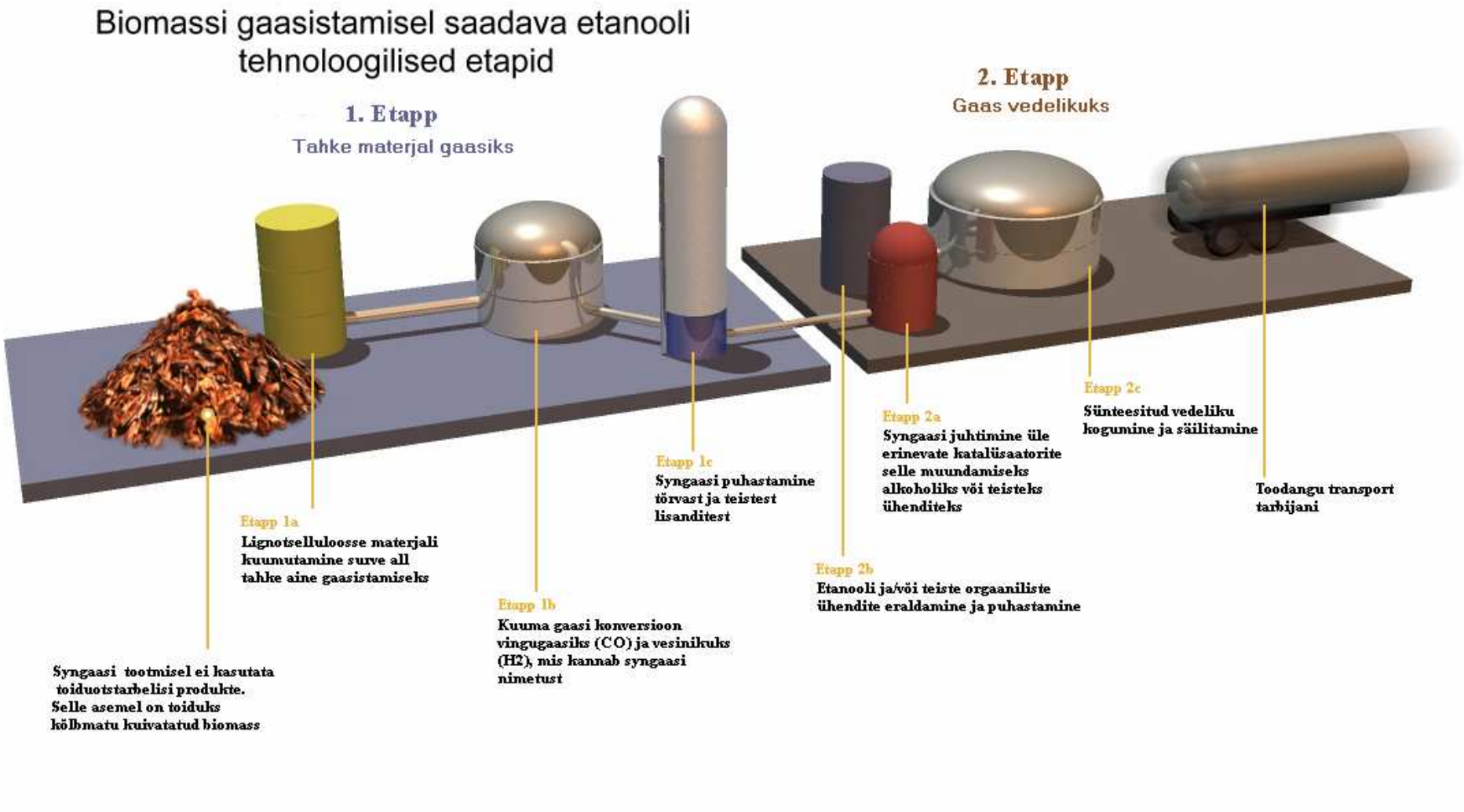
Vedelkütuse saamiseks kasutatakse Fischer-Tropschi reaktsiooni. Hästi tuntud on diiselkütuse ja metanooli saamine. Saada võib ka etanooli. Joonisel 19 on skemaatiliselt kujutatud lignotselluloossest materjalist vedelkütuse tootmise peamised etapid.

USA-s on käivitunud tselluloosist bioetanooli sünteesiv ettevõte *Range Fuels* tootlikkusega 120 000 t/a. *Range Fuels* süsteem (K2 süsteem) kasutab kaheastmelist termokeemilist protsessi, mille puhul tooraine gaasistatakse ning seejärel muudetakse katalüütiliselt etanooliks. Toorainеks võivad olla puidulaast, saepuru, põllumajandusjäätmed, munitsipaaljäätmed, vanapaber, seasõnnik jpm.

Range Fuels süsteem baseerub Robert Klepperi poolt konstrueeritud gaasigeneraatoril Gasifier (PSRG), mis töötab astmelise temperatuuri tõstmisega (STRP) ja Klepperi etanooli reaktoril.

Klepperi süsteem omab suurimat energeetilist efektiivsust ja suurimat süngaasi energiasisaldust võrrelduna teiste termokeemiliste meetoditega, mis on loodud biomassi kogusele alla 1000 t/ööp. Klepperi PSRG koos STRP-ga kasutab meetodit, kus gaasivoolu poolt kaasahaaratav peenestatud tooraine juhitakse läbi vahetu põlemistsooni, kuid seejuures läbib ta kahte reaktorit: aurustusreaktori ja konversioonreaktori.

Aurustusreaktoris tõuseb materjali temperatuur aeglaselt kuni 230 ºC (mille juures võib toimuda süttimine) kuni oluline kogus hapnikku on reageerinud reaktsioonivõimelisema osaga materjalist. Kui olemasolev hapnik on allpool põlemistemperatuuri reageerinud, tõuseb temperatuur näiteks väärtuseni 340 ºC enne töötlemist ülekuumendatud auruga (800 ºC) ja järgnevat temperatuuri tõstmist CO ja H_2 poolest rikka syngaasi saamiseks.



Joonis 19. Lignotselluloosest materjalist vedelkütuse tootmise etapid

Klepperi süsteem kasutab toodetud süngaasi ja auru tooraine juhtimiseks läbi eraldiasetseva aurukonversioonreaktori. Selline süsteem tõstab süngaasi kalorsust lahjendamata süngaasi lämmastikuga ja süsinikdioksiidiga, mis toimub õhuga töötavates gaasigeneraatorites. Samuti ei ole siin vajalik kulukas hapnikutoide ja kõrged temperatuurid nagu hapnikuga töötavates generaatorites.

Selline mitmeastmeline lahendus annab kõrge konversioonefekti, hoides gaasi tõrvasisalduse samal ajal äärmiselt madala. Oluline on Klepperi süsteemis veel asjaolu, et tsüklonid ja kondensaator on integreeritud ja sisalduvad biomassi gasifitseerimiskambris. See hoiab kokku pinda ja vähendab soojuskadusid.

Range Fuels süsteemis kasutusel olev tehnoloogia võimaldab etanooli tootlikkust 258 kg tonni absoluutselt kuiva tooraine kohta. Tulevikus loodetakse saavutada tootlikkuseks 328,5 kg/t.

4.3 Bioloogiline meetod

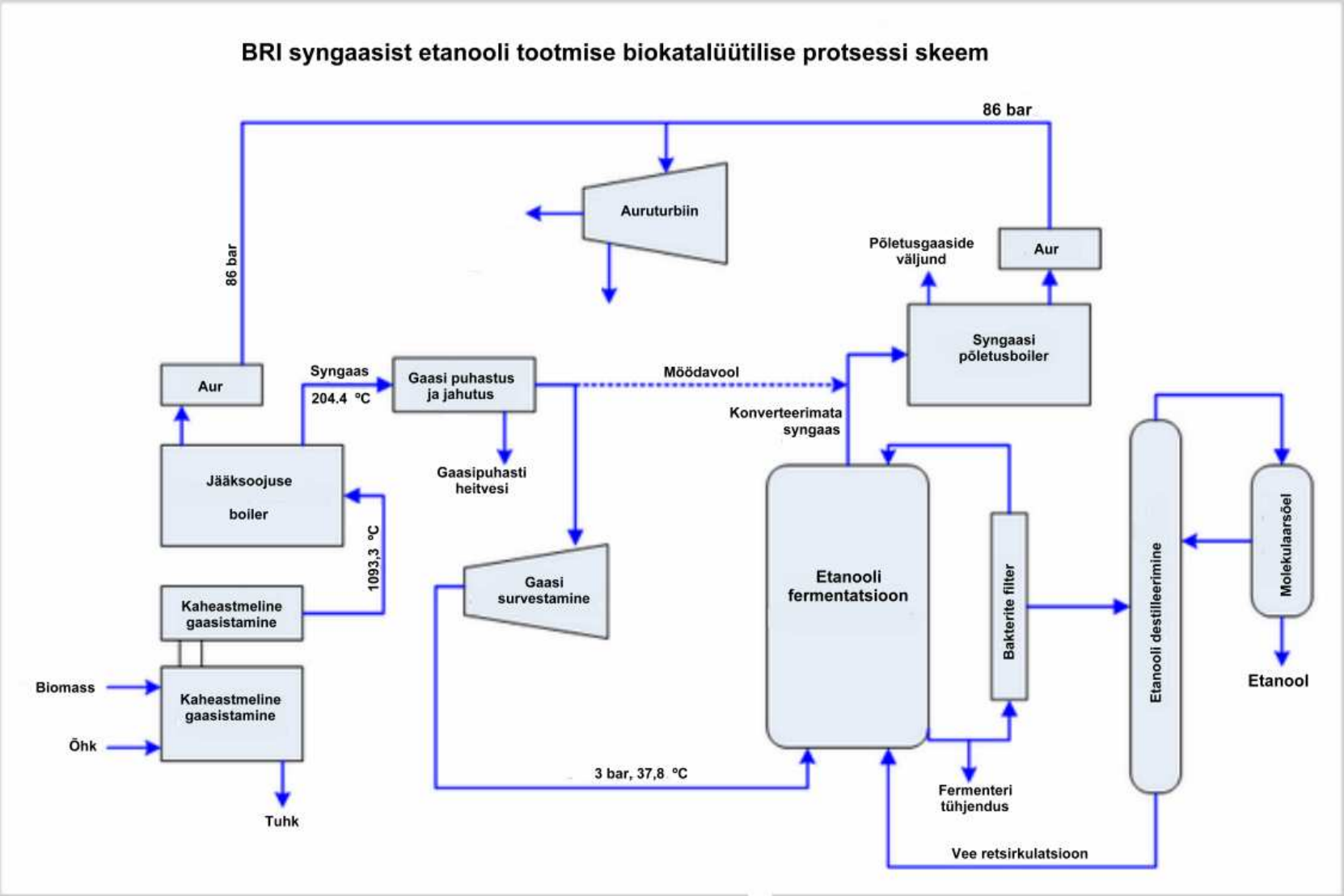
Puhastatud süngaasist on võimalik toota etanooli patenteeritud anaeroobsete bakterite *Clostridium ljungdahlii* (US Patendid No 5173429 ja 6136577) kultuuri vahendusel. Selle anaeroobse mikroorganismi vahendusel saadud etanooli saagis moodustab 224 kg/t absoluutselt kuiva puidu kohta. Etanooli tootmine *Clostridium ljungdahlii* vahendusel ei põhjusta keskkonnareostust ega ole ohtlik inimestele või teistele elusorganismidele. BRI Renewable Energy tehnoloogia on testitud Fayetteville'is, Arkansases. Selle tehnoloogia eeliseks on erineva puhtusastmega süngaasi kasutamise võimalus. Välja töötatud tehnoloogia kohaselt saadakse 149335 t (50 milj.galloni) etanooli tootmisel ligikaudu 35 MW elektrienergiat, milles umbes 21 MW suunatakse üldisesse vooluvõrku. Joonisel 20 on kujutatud etanooli ja elektrienergia integreeritud tootmise skeem süngaasist.

4.4 Süngaas

Süngaasi tootmine on võtmeküsimus biokütuse kui taastuvenergia saamise edasiarendamisel. Erinevalt tselluloosi hüdrolüüsist suhkrute saamiseks ja nende etanooliks kääritamisel ei teki süngaasi tootmisel kõrvalprodukte (nagu jääkpärm, ligniin, kips, puhastust nõudev reo- või ringlusvesi) peale tuha. Süngaasi saamiseks on välja arendamisel mitmeid erinevaid meetodeid.

4.4.1 Carbo-V® protsess

CHOREN Industries GmbH on välja töötanud Carbo-V® protsessi, mille kohaselt 500 °C juures lignotselluloosi kuumutamisel tekkinud gaasistunud tõrv koos jahvatatud puusõega suunatakse gasifitseerimiskambrisse, kus see muundatakse1600 °C juures süngaasiks. Saadud süngaas on piisavalt puhas Fischer-Tropsch katalüütilise reaktsiooni läbiviimiseks vedelkütuse ja orgaaniliste kemikaalide saamiseks. CHOREN Industries GmbH ehitab käesoleval ajal Carbo-V® protsessi kommertsiaalset tehast Freibergis Saksoonias Lõpptoodanguks on biodiisel, mille tootmise omahinnaks on planeeritud €0.70 liiter.



Joonis 20. BRI Renewable Energy poolt väljatöötatud tehnoloogiline skeem syngaasist etanooli tootmiseks bioloogilisel meetodil

4.4.2 Gaasistamine plasmakaarega

Tšehhis, Prahas, on välja töötatud süngaasi saamise meetod plasmakaare seadmega. Olenevalt töötlemise tingimustest sisaldab saadud süngaas 28−46 mahu % vesinikku, CO (44−68%), CO2 (2−8%) and Ar(0.2−8%). Komplekssete süsivesinike ja tõrva sisaldust saadud süngaasis ei leidunud.

4.4.3 Katalüütiline gaasistamine

Jaapani Tsukuba Ülikoolis töötati välja biomassi gaasistamise katalüütiline protsess, mis võimaldab süngaasi toota suhteliselt madala temperatuuri 550 – 700 ºC juures. Katalüsaatori toimel suurenes süngaasi kogus. Saadud süngaas ei sisaldanud tõrva.

5 Kvaliteedinõuded bioetanoolile

Mootorikütusena kasutatavale bioetanooli kvaliteedile kehtib Euroopa standard EN15376 Bioetanool. Spetsifikaadid. Kvaliteedinõuded on rangemad kui joogipiiritusele.

Tabel 9

EN 15373

Näitajad	Nõuded
Etanooli sisaldus (mahu %), min	99,41
Metanooli sisaldus (mahu %), max	0,2
Lahustiga väljapestav vaik (mg/100 ml) max	1,0
Veesisaldus (mahu %), max	0,18
Anorgaaniliste kloriidide sisaldus (mg/l), max	10
Vase sisaldus (mg/kg), max	0,004
Happesus (CH_3COOH mg/l), max	0,001
pH	6,7
Välisilme	Selge ja hele
Tihedus 20 ºC (kg/l), max	0,790

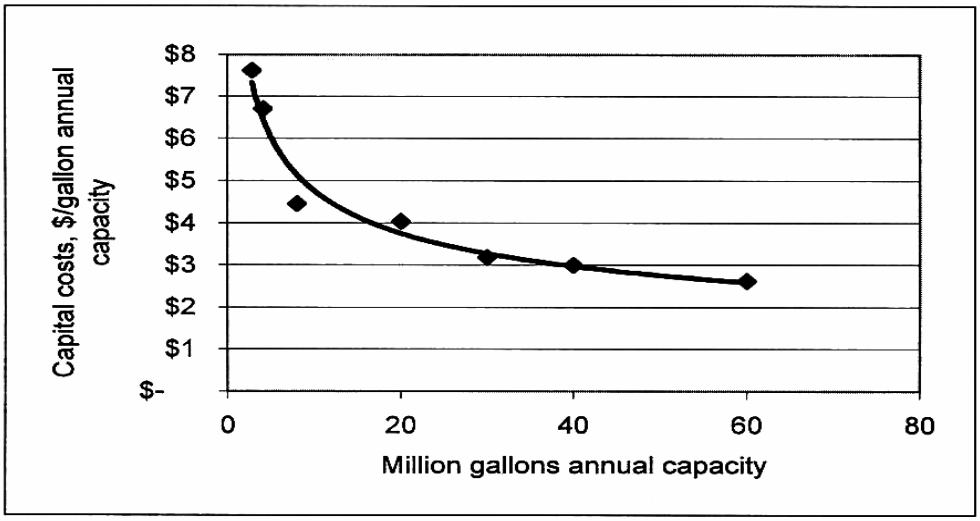
6 Tootmise majanduslikud aspektid

Eespool toodust järeldub, et okaspuude puidust võib hüdrolüüsi meetodiga saada 150 – 180 kg 100 %-list etüülpiiritust 1 tonni absoluutselt kuiva puidu kohta. Süngaasi katalüütilise töötlemisega on etanooli saagiseks saavutatud
258 kg/t kohta, maksimaalne võimalik saagis on katalüüsi kasutamisel 328,5 kg/t. Mikroorganismide vahendusel on saagiseks saadud 224 kg/t.

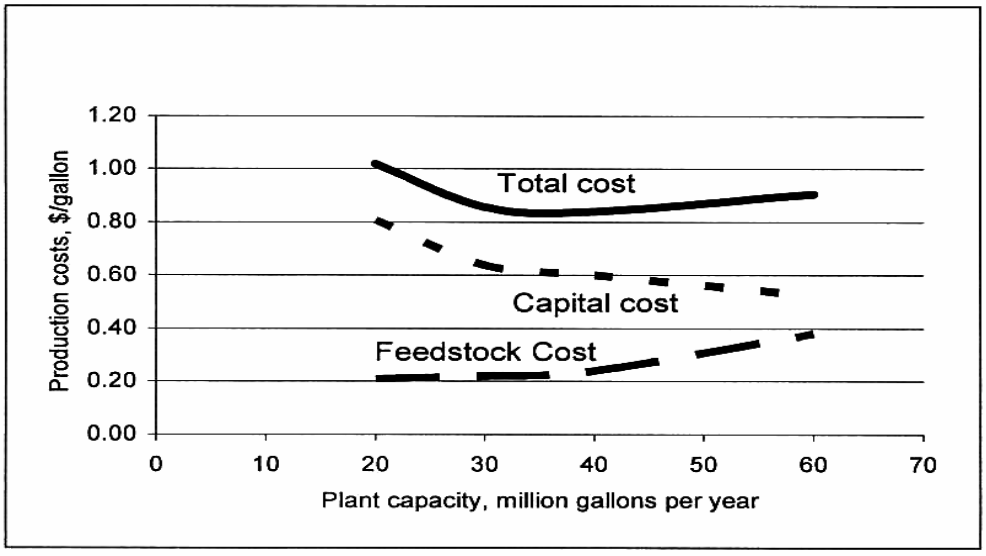
Puidu hüdrolüüsil saadava etanooli kogus võrreldes süngaasist toodetuga on väikesem eelkõige seetõttu, et ligniini osa jääb kasutamata. Hüdrolüüsitud puidust saadava etanooli kogus on väikesem ka seetõttu, et osa saadud suhkrutest kasutatakse mikroorganismide (pärmi) paljundamiseks ja nende ainevahetuse vajaduste katteks. Samal põhjusel on ka süngaasist etanooli bioloogilise tootmise korral saagis madalam, kuid seda kompenseerib osaliselt lisandite lubatavus puhastatud gaasis.

Etanooli tootmine puidu hüdrolüüsil on suured energeetilised kulutused, mida saab osaliselt kompenseerida ligniini põletamisega. Puidu gaasistamisel ja etanooli tootmisel tekib aga soojusenergia ülejääk, mida on võimalik muuks otstarbeks kasutada (näiteks elektrienergia tootmiseks). Süngaasist vedelkütuse tootmise seadmete kompleksi maksumus on suur, kuid tehnoloogia on kiirelt edasi arenev. Eestis puuduvad sel alal tehtud uuringud ja kogemused. Lähipiirkondadest on biomassi gaasistamise tehnoloogiaga tegeletud Soomes Lahti elektrijaamas.

Allpool on esitatud mõningate USA-s teostatud majanduslike analüüside andmeid.



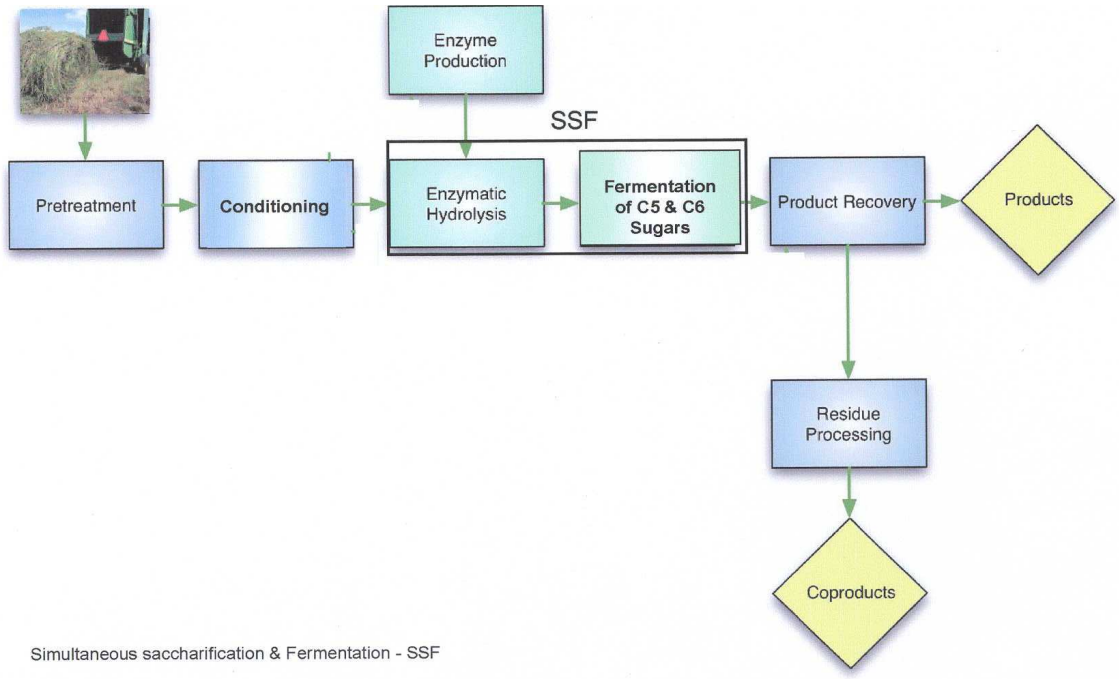
Joonis 21. Kapitalimahutused dollarites sõltuvalt aastatoodangust
Märkus: 1 US gallon = 3,785412 liitrit



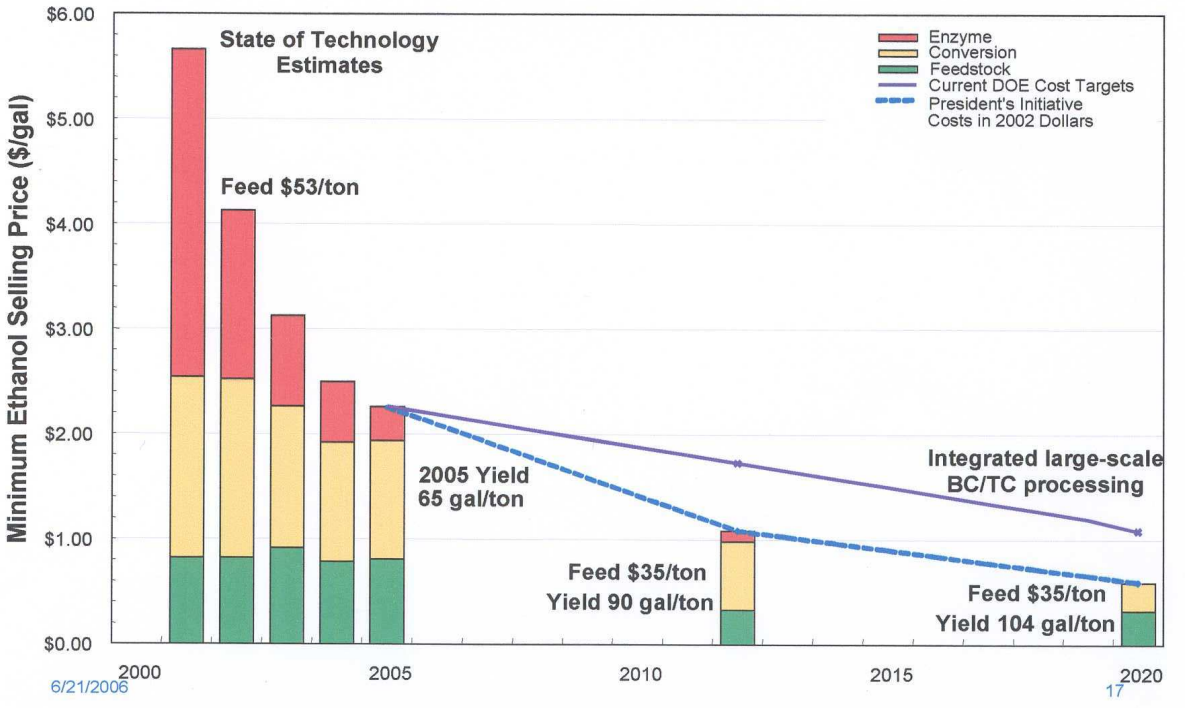
Joonis 22. Galloni toodangu omahinna sõltuvus dollarites sõltuvalt aastatoodangust

Esitatud andmete kohaselt on lignotselluloossest toorainest etanooli tootmise optimaalne maht ca 35 mln gallonit aastas (106000 t/a).

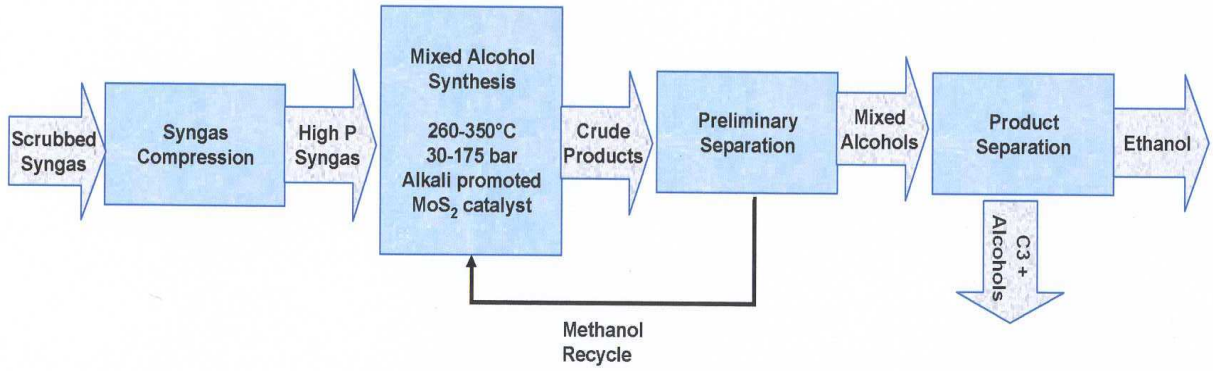
Allpool on toodud prognoosid ensümaatilise hüdrolüüsi ja biomassi gaasistamise tehnoloogiate arenduste mõju bioetanooli hinnale.



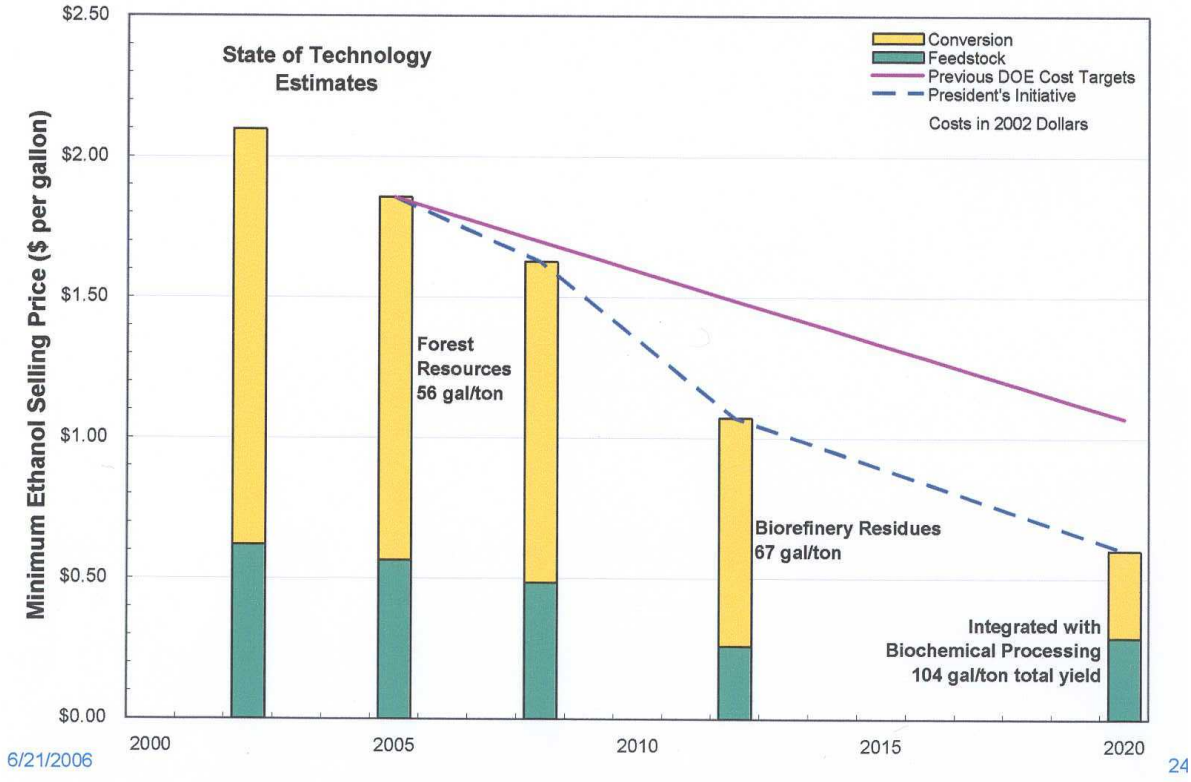
Joonis 23. Bioetanooli tootmise skeem ensümaatilise hüdrolüüsiga



Joonis 24. Hinnaprognoos joonisel 24 toodud ensümaatilise hüdrolüüsi tehnoloogiale



Joonis 25. Puhastatud süngaasist bioetanooli tootmise tehnoloogia



Joonis 26. Hinnaprognoos joonisel 26 toodud termokeemilisele tehnoloogiale

7 Muud vedelkütused puittoormest

Puit ja puidujäätmed on mahukad, nende säilitamine võtab palju ruumi ja transport kauge maa taha on kulukas. Sloveenia Josef Stefan Instituudis koostöös Sloveenia Ülikooliga on välja töötatud puidu veeldamise tehnoloogia kasutades erinevaid glükoole ja happelist katalüüsi. Veeldamise protsess toimub 150-180 ºC juures 0,5 kuni 2 tunni jooksul. Protsess veeldab enam kui 95 % puidu massist. Tulemuseks on oligomeersete laguproduktide moodustumine puidust. Saadud viskoosse vedeliku

energiasisaldus on 22 MJ/kg ja seda saab otseselt kasutada küttekollete põletites. Lahustatud puidu viskoossuse vähendamiseks võib kasutada etanooli.

Puidust saadud süngaasist on võimalik toota ka metanooli, propanooli, butanooli ja diiselkütust. Viimase puhul saadakse eriti väärtuslik väävlivaba vedelkütus, mida on kasutatud NASA aviotehnikas.

Viimase kümne aasta jooksul on diiselmootoreid oluliselt edasi arendatud ning käesoleval ajal ostetakse Lääne-Euroopas diiselmootoriga autosid enam kui bensiinimootoriga.

Kõrvuti diiselmootoriga autode lisandumisega on suurenenud ka nõudlus diiselkütuse järele. Nimetatud põhjusel on Euroopas hakatud enam tähelepanu pöörama puidu ja jäätmete toormest diiselkütuse tootmiseks. Kõige kaugemale on selles osas jõudnud CHOREN Industries GmbH, kes juba komplekteerib diiselkütuse kommertsiaalset tehast Saksoonias Freibergis.

Süngaasist saadud diiselkütuse puhul ei ole tarvis automootoreid ümber seadistada, neid sagedamini hooldusesse viia õlifiltrite vahetuseks või kütust eriliselt märgistada nagu tehakse seda etanooli lisandiga bensiiniga.

8 Kokkuvõte

Lignotselluloossest toorainest etanooli tootvad tehased eksisteerivad alates 2007. aastast peamiselt kas piloot- või demonstratsioonseadmete tasemel. 1990 aastatel Venemaal, Valgevenes ja Leedus töötanud lahja väävelhappe tehnoloogiat kasutanud etanooli tootvad hüdrolüüsitehased on pankrotistunud ilma riigipoolse toetuseta ja oma töö lõpetanud. Hüdrolüüsitehastes saadava etanooli omahind ja kvaliteet oli halvem kui põllumajanduslikku tooret kasutavate piiritusvabrikutes.

Põllumajanduslikust toorainest toodetava absoluutse (100 %) etanooli omahinnaks oli Eestis arvestatud 9,5 EEK/liiter (12,04 EEK/kg). Arvestades sööda kvaliteedis oleva teravilja kokkuostu hinda, mis oli keskmiselt 1,6 EEK/kg, kuluks 1 l etanooli tootmiseks teoreetiliselt 3,6 EEK eest toorainet. Eestis kasutusel oleva tehnoloogia kohaselt moodustavad suurema osa piirituse tootmise hinnast energeetilised kulutused tootmisprotsessile – virde steriliseerimine ja meskist etanooli destilleerimine. Teravilja omahind ja ka selle töötlemine etanooliks, sõltub naftasaaduste hinnast maailmaturul. Teravilja baasil töötav bioetanooli tehas võib anda püsivat tööd farmeritele ning võtta kasutusele sööti jäänud põllud, kuid see ei taga energeetilist sõltumatust.

Arvestades etanooli saagiseks 180 kg 1 tonni absoluutselt kuiva puidu kohta, tuleks 120000 tonni etanooli tootmiseks kaasaegset hüdrolüüsiprotsessi kasutades varuda 670 000 absoluutselt kuiva hakkpuitu. BlueFire Ethanol Inc. 57000 tonni etanooli tootva kontsentreeritud happe hüdrolüüsi kasutava tehase maksumus on ligikaudu 100 milj. US$. Tootmise käigus tekib hulgaliselt kõrvalprodukte, mille utiliseerimine eeldab lisatöötlust sekundaarseteks toodeteks.

Ensümaatilise hüdrolüüsi variandis on edukas SunOpta tehnoloogia, kuid ainult lehtpuidust toorme kasutamisel. Energiavõsa kasutamise kohta ensümaatiliseks

hüdrolüüsiks andmed on puudulikud, kuid energiavõsa moodustubki lehtpuidust. Häid tulemusi on saadud ka Jaapanis 2005 aastast Chugocu tsentris tegutsevas Biomassi Tehnoloogia Uurimiskeskuses tselluloosi ensümaatilisel hüdrolüüsil 100 % glükoosi väljatulekuga peale hüdrotermilist töötlust 230-260 °C juures äädikhappe ja etanooli juuresolekul ning sellele järgnevat mehaanilist töötlust kuulveskis.

Saada olevail andmeil tundub kõige paljulubavam bioetanooli tootmisprotsess gaasistamisega. 120000 tonni etanooli tootmiseks aastas oleks vaja varuda 466000 t absoluutselt kuiva puitu. Range Fuels Inc. bioetanooli tehase rajamine Georgiasse võimsusega kuni 120000 t läks maksma 190 milj. US$.

Saksa firma CHOREN Industries GmbH poolt valmimisjärgus diiselkütuse tehas puidutoorme baasil. CHOREN kasutab syngaasi tootmiseks täiustatud tehnoloogiat, kus kasutatakse gaasistamisel tekkinud tõrva täiendava koguse süngaasi tootmiseks. Välja töötamisel on mitmeid puidu gaasistamise tehnoloogiaid, mille eeliste väljaselgitamine kuulub tulevikku.

Mootorikütuseks kasutatava etanooli või diiselkütte tootmise organiseerimisega puidu toormest võiks Eestis tõsiselt alustada pärast ehitusel olevate kommertsiaalsete bioetanooli ja biodiisli tehaste töötulemuste analüüsi.

Puidu gaasistamisel saadava vedelkütuse positiivse momendina tuleb esile tuua soojusenergia ülejääki, mida saab kasutada elektrienergia tootmiseks ja kaugküttena.

Märkimist väärib ka paberitööstustega seotud Soome firmade kasvav huvi vedelkütuse tootmiseks puidutöötlemise jääkide paremaks ärakasutamiseks.

Puidust vedelkütuse tootmise kaasaegsed tehnoloogilised seadmed on küll kallid, kuid puidu kompleksse kasutamise osas oleks riiklike vahenditega vaja sellele enam tähelepanu pöörata taastuva tooraine kasutusele võtul transpordi ja linnade energiamajanduse arendamiseks ning puidu töötlemisel tekkivate jäätmete utiliseerimisel.

Lisas on toodud maailmas lignotselluloossel toormel põhinevate käivitavate ja töötavate ettevõtete loetelu ja iseloomustus.

Kirjandus

1. BP Statistical Rewiew of World Energy, June 2010.
2. Conclusions of Council, October 2009
3. Future Transport Fuels. Report of the European Expert Group on Future Transport Fuels. January 2011.
4. Literature review: State of the art in Biorefinery development. Tamutech Consultancy, April 2007. http://www.york.ac.uk/res/sustoil/Pages/NNFCC07-008-report.PDF
5. I.N. Koverninski. Osnovõ tehnologii himitšeskoi pererabotki drevesinõ. Moskva, 1984.
6. B. Kavalov, S.D. Peteves. Status and perspectives of biomass-to-liquid fuels in European Union. European Commission. Joint Research Centre, 2005.

LISA

Lignotselluloossel toormel põhineva bioetanooli projektid maailmas

EC-funded projects on Cellulosic Ethanol

BABILAFUENTE - Project for the Production of 200 Million Litres of Bioethanol in Babilafuente (Salamanca) from Cereals and Lignocellulose (FP5 - NNE5 - 00685)
BIOCORE - Biocommodity refinery (FP7 BIOREFINE 241566)
BIO-HUG Novel bioprocesses for hemicellulose up-grading (FP5 - QLK3 - 00080) Further information
BIOLYFE Demonstrating large-scale bioethanol production from lignocellulosic feedstocks (FP7-239204)
DISCO Targeted DISCOvery of novel cellulases and hemicellulases and their reaction mechanisms for hydrolysis of lignocellulosic biomass (FP7)
FibreEtOH Bioethanol from paper fibres separated from solid waste, MSW (FP7 239341)
HYPE High efficiency consolidated bioprocess technology for lignocellulose ethanol (FP7 213139)
KACELLE Kalundborg Cellulosic Ethanol Project (FP7). The aim is to bring the patented Inbicon Core Technology from a pre-commercial level to a near-commercial level, making the technology available in the market and attractive to investors (see also Inbicon Biomass Refinery below)
LED (Lignocellulosic Ethanol Demonstration) - Industrial solutions from a global bioethanol player
NEMO - Novel high performance enzymes and micro-organisms for conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol
NILE- New Improvements for Ligno-cellulosic Ethanol (FP6 - 1982)

Inbicon Biomass Refinery for production of Cellulosic Ethanol

In March 2010, Great River Energy announced that it would use Inbicon technology in a $300 million biorefinery to produce cellulosic ethanol primarily from 480 000 tons of wheat straw (and other agricultural residues) from a 70 mile radius. The refinery will be operational by 2015. The lignin produced as a by-product will be used to increase the efficiency of a nearby power plant [Source: Great River Energy].
In Autumn 2009, Inbicon a subsidiary of DONG Energy started the construction of a demonstration plant in Kalundborg, Denmark to showcase the company's second-generation technology for large-scale production of ethanol from straw.
The Kalundborg plant (at the Asnæs Power Station) will also demonstrate energy integration with a power station. Steam from the power plant will cook the straw, and

residual biofuel from the ethanol plant will be burned by the power plant. Since the cellolosic ethanol plant produces more energy than it consumes to convert the biomass, the end result is an energy surplus that brings down the cost for both plants and demonstrates the efficiency and financial viability of the Inbicon process

The demonstration plant will use 4 tonnes of straw per hour, equivalent to 30,000 tonnes of straw per year. Danisco Genencor & Novozymes have been pre-qualified as suppliers of enzymes. The output will be 4300 tonnes / 5400 m^3 of ethanol per year. The plant will also produce 11,100 tonnes of molasses (65%DM) per year, which is currently used for feed, but could in future also be used for bioethanol or biogas production

DONG Energy has signed a contract with Statoil, who will purchase the first five million litres of Inbicon's bioethanol.

© Copyright Inbicon

Model of Inbicon demonstration plant for production of cellulosic ethanol from straw

View at larger size >>

BioGasol Demonstration Plant - BornBioFuel2

The BioGasol process converts straw and other lignoicellulosic agricultural residues into ethanol, biogas, hydrogen and solid fuel with minimum use of water and low production costs. The process features a thermochemcial pretreatment and a unique fermentation process based on proprietary microbes, which convert both C_6 and C_5 sugars to ethanol. A demonstration plant on Bornholm island, supported by grants from the Danish Energy Agency (EUDP), will begin operating in 2011, using 27000 tonnes of dry feedstock to produce 7 Mio litres of ethanol per annum.

Biogasol is also in partnership wth Pacific Ethanol Inc to build the West Coast Biorefinery, in which BioGasol's technology will be integrated with an existing corn-based bioethanol plant. The project is co-financed by the US DoE. Operation is scheduled for 2011. The plant capacity will be 5.8 tonnes of dry feedstock per hour (straw, hybrid poplar and cornstover), and will produce 10 Mio litres of ethanol per year.

Range Fuels Two-Step Process

Also in the US, the Range Fuels Inc process uses heat, pressure and steam to convert cellulosic feedstocks (e.g. wood, grasses and corn stover) into syngas. In a second step the gas is passed over a proprietary catalyst to produce ethanol or methanol.

Abengoa Commercial Demonstration Plant in Salamanca

Abengoa is providing its proprietary process technology and the process engineering design for a BCyL Biomass Plant in Babilafuente (Salamanca). The Plant will process 70 tonnes of agricultural residues, such as wheat straw, each day and produce over 5 million litres of fuel grade ethanol per year.
The initial production process involves:

Preparation of residues
Pretreatment with catalyst and steam
Cellulose hydrolysis and fermentation with enzymes and yeast
Distillation to produce ethanol and a solid co-product

In the second phase of the project, processed biomass will undergo fractionation (a technology currently under development) to extract lignin, pentose sugars, and manufacture feed products.
Abengoa's demonstration plant is partially supported under the **LED (Large Ethanol Demonstration)** project.

Chemopolis biorefinery for cellulosic ethanol

Chemopolis, Finland has invested €20m in a biorefinery to produce cellulosic ethanol (as well as biochemicals and fibres) from a wide range of non-food biomass, particularly straw and bagasse. The biorefinery was opened by the Finnish Prime Minister, Matti Vanhanen on 4 May 2010. The plant can process 25000 t/a of raw material, and will also be used for testing raw materials and producing samples of bioethanol. The biorefinery processes are designed to be self-sufficient (with virtually no GHG production) and low in water consumption [Source: Chemopolis].

Borregaard production of ethanol from spruce

Cellulose producer, Borregaard, is involved in the development of biorefineries for the production of value-added products from wood, including bioethanol. It currently

supplies ethanol derived from spruce for 20 buses in Oslo. Borregaard is a key partner in the FP7 biorefinery projects Supra-Bio and EuroBioRef

FibreEtOH Project

The €16.26m collaborative FibreEtOH project will run from 2010-2013, with €8.65m support under FP7. The project is coordinated by UPM-Kymmenne. Other partners include AB Enzymes GMBH, Skandinavisk Kimiinformation AB, Poyry Forest Industry ConsulatingOY, Sila & Tikanoja OYJ, ST1 Biofuels, Roal and Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus.
The innovative focus in the FibreEtOH project is to demonstrate for the first time globally in a commercial scale, a cost efficient paper fibre based ethanol production with high, > 70 % overall energy efficiency with high > 50 % green house gas reduction. 2nd generation ethanol production technology has been developed using mainly corn stover, straw or saw dust as raw material. So far reliable and cost efficient hydrolysis technology has been the bottleneck for large scale commercial success.

By using paper fibres separated from commercial and municipal solid waste or de-inking sludge at paper mills, the hydrolysis process will be significantly easier as no pretreatment and special fractionation process is needed. It is estimated that such raw material is available in quantities for more than one million t/a ethanol production capacity. The EtOH production cost will be highly attractive due to the low price of the waste based raw material and the distillation steam compared to typical straw and wood EtOH production plants. The proposed demonstration plan with 20 000 m3/a ethanol production capacity will be build using 250 000 t/a waste from Helsinki metropolitan area in Finland. Biogas, district heat and electricity will be produced from the by-products.

The site and environmental permits have already been granted. The ethanol will be used in Finland in dedicated E5 E85 blends optimising the ethanol fuels to cold climate conditions and tail pipe emissions reduction.

The FibreEtOH-proposal will demonstrate innovations in a novel 2G EtOH production chain using optimized and cost-effective enzymatic hydrolysis process taking advantage of the adjacent enzyme production and the whole production concept with high overall process integration.

Enzymes for Cellulosic Ethanol production

A number of companies are developing enzymes for cellulose hydrolysis including Novozyme, Denmark, which produces cellulase and hemicellulase.
In 2009, Syngenta entered into a collaboration agreement with Proteus, France to develop CE enzymes.
Codexis works closely with Shell and Iogen on enhacing the efficiency of enzymes for cellulosic ethanol production.
Dyadic optimises C1 Platform Technology for the development of novel enzymes to convert biomass into fermentable sugars to produce cellulosic ethanol and butanol as well as chemicals, polymers and plastics. Dyadic is currently a party to non-exclusive license agreements with Abengoa Bioenergy New Technologies, Inc. and Codexis, Inc.
Biométhodes has developed proprietary technologies within pretreatment and a unique enzyme solution for maximum cost reduction of ethanol production and valuation of all biomass compounds [Source: Biométhodes]. The company also aims to develop value-added applications for lignin. See also biohydrogen.

Petrobras Novozymes agreement on 2G ethanol from sugarcane bagasse

In October 2010, Petrobras and Novozymes entered an agreement to develop a new route to produce second generation biofuel from sugarcane bagasse. The agreement covers the development of enzymes and production processes to produce second generation lignocellulosic ethanol from bagasse in an enzymatic process.
"The commercial potential of cellulosic ethanol in Brazil is substantial due to the great amount of sugarcane bagasse, a fibrous residue of sugarcane production, available in the country. Brazil is the world’s largest sugarcane producer with an extraction capacity of approximately 600 million tons per year, currently yielding 27 billion liters (7 billion gallons) of ethanol. It is estimated that bagasse-to-ethanol technology can increase the country’s ethanol production by some 40% without having to increase the crop area" [Source: Novozymes].

TMO Process Demonstration Unit (PDU) for Cellulosic Ethanol

In September 2009, TMO Renewables Ltd celebrated the first year of operation of its Process Demonstration Unit (PDU), the UK's first Cellulosic Ethanol plant. The PDU has been in operation 24x7 since 2008 processing a wide range of cellulosic feedstocks, which demonstrates the commercial viability of TMO's unique pretreatment and fermentation technology based on a strain of bacteria found in compost heaps.

In Spain, IMECAL is working with CIEMAT and FORD Spain on the PERSEO pilot plant to demonstrate production of bioethanol from MSW. These partners, as well as AVEN, are also operating the ATENEA pilot plant to demonstrate the conversion of citrus wastes into cellulolsic ethanol.
View ATENEA presentation from SPM2
View PERSEO presentation from SPM2

US Companies developing Cellulosic Ethanol plants

In January 2011, the USDA announced that "Coskata, Inc. has received a letter of intent for a $250 million loan guarantee to construct and operate a cellulosic ethanol biorefinery facility. This 55-million gallon-per-year renewable biofuel project will use woody biomass to produce ethanol. In Pontotoc, Miss., Enerkem Corporation has been selected to receive an $80 million loan guarantee to build and operate a biorefinery that will be capable of producing 10 million gallons of advanced biofuel (cellulosic ethanol) per year by refining some 100,000 metric tons of dried and post-sorted municipal solid waste through a thermo-chemical cellulosic process. In Vero Beach, Fla., the INEOS New Planet BioEnergy, LLC. has been selected to receive a $75 million loan guarantee to construct and operate a biorefinery capable of producing 8 million gallons-per-year of cellulosic ethanol and gross electricity production capacity of 6 MW. The feedstock for the process will include primarily vegetative waste (citrus and agricultural wastes), yard wastes, wood waste, etc.." [Source: USDA].
In addition to the organisations listed below and mentioned above, a number of cellulosic ethanol plants and pilots operating or under construction in the US, were summarised by Gas2.0 in March 2009
Verenium (which has a $90m strategic alliance with BP - Vercipia)
Coskata
Range Fuels
POET
DuPont Danisco Cellulosic Ethanol LLC
Mascoma
ZeaChem
Qteros
BlueFire Ethanol
Abengoa Bioenergy

© Copyright POET
POET Cellulosic Ethanol Pilot Plant, Scotland, SD, US, producing 20,000 gallons per year using corn cobs as feedstock. The $8m pilot plant is a precursor to the $200 million Project LIBERTY, a commercial-scale cellulosic ethanol plant that will begin production in 2011.

View at larger size >>

Cellulosic Ethanol in Canada

Shell is working with Iogen (and Codexis) and the federal government to get Canada's first commercial scale cellulose ethanol facility into production. Sustainable Development Technology Canada (SDTC), has been actively engaged in the transition of Iogen technology from development to commercialization.

© Copyright Iogen
Minister John Baird's vehicle fueled with Iogen's cellulosic ethanol at GLOBE 2008, Vancouver

© Copyright Iogen
World's first filling station offering Cellulosic Ethanol - 10% blend from wheat straw.

Lignol Innovations ltd (a subsidiary of Lignol Energy Corporation, Canada) operates a Cellulosic Ethasnol Development Centre in Vancouver, and is commissioning a pilot plant to produce bioethanol from lignocellulose (softwood, hardwood, agricultural residues). The technology is based on an thanol-based organosolv process aquired from Repap Enterprises (bought by UPM Kymmene in 2000). Lignol has signed an agreement with the US DoE for construction of a commercial demonstration plant (up to $30m). The plant is being planned with Suncor Energy, and has a projected input capacity of 100 tonnes a day [Source: IEA Bioenergy].

Novel pathways to ethanol

In November, OSE0 (Strategic Industrial Innovation Programme), France awarded €8.9m to the €21.4m DEINOL project, which aims by 2014 to open up new pathways for lignocellulosic ethanol production in existing industrial installations, without the need for large additional capex. The OSEO award included Euro €6m to Deinove for the accelerated development of new biofuels production processes based on the bacteria *Deinococcus*. The other partners include CPBS (CNRS/University of Montpellier) and LISBP (INSA Toulose/CNRS/INRA),
Green Tech America is developing cellulosic ethanol technology using novel strains of yeast. The process is based on research by Laboratory of Renewable Resources Engineering (LORRE), Purdue University, which developed GM yeasts in the 1990s to convert glucose and xylose to ethanol.

In November 2009, Delft University published research on GM strains of *Saccharomyces cerevisiae* that have been engineered for use of acetic acid as an electron acceptor. The pathway would provide three major benefits for production of ethanol from lignocellulosic materials: elimination of glycerol, reduction of toxic acetic acid to ethanol, and increased ethanol yields. A patent has been applied for and industrial partners are reportedly being sought to further invetigate the potential of the process.

Consolidated bioprocessing

Consolidated bioporcessing aims to simplify biofuel production pathways by integrating the steps of pre-treatment, hydrolysis and fermentation as far as possible. Companies working in this technology include Mascoma and Qteros.
The Qteros CBP platform leverages the natural advantages of the Q Microbe®, which produces virtually all the enzymes required to digest biomass into fermentable sugars and contains all pathways required for biomass conversion into ethanol. The result is a single-step conversion process that dramatically reduces the cost and complexity of producing cellulosic ethanol at commercial scale from a broad variety of non-food feedstocks [Source: Qteros].