

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81101260.8

(51) Int. Cl.³: C 13 K 1/02

(22) Anmeldetag: 21.02.81

(30) Priorität: 23.02.80 DE 3006887

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.81 Patentblatt 81/37

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **Reitter, Franz Johann**
Grovestrasse 13
D-8000 München 50(DE)

(72) Erfinder: **Reitter, Franz Johann**
Grovestrasse 13
D-8000 München 50(DE)

(74) Vertreter: **Görtz; Dr. Fuchs; Dr. Harders Patentanwälte**
Schneckenhofstrasse 27 Postfach 70 03 45
D-6000 Frankfurt/M. 70(DE)

(54) Verfahren und Anlage zur kontinuierlichen Hydrolyse von cellulosehaltiger, pflanzlicher Biosubstanz zur Gewinnung von Zuckern.

(57) Verfahren und Anlage zur kontinuierlichen sauren Hydrolyse von pflanzlicher Biosubstanz zu Zuckern für die Vergärung zu Alkohol. Eine Horizontalröhrenkoche wird verwendet in den die zerkleinerte Biosubstanz mittels einer Füllschnecke eingetragen wird. Die Hydrolysatabtrennung wird vorgenommen nach dem plötzlichen Entspannen des Reaktionsgemisches.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die mehrstufige Gegenstromhydrolysatabtrennung nach der Hydrolyse in einer ersten Stufe in einem mit dem Kocher (11) unter Druckabschluß stehenden Schneckenseparator (13), der gleichzeitig als Kocheraustragsorgan dient. Nach der Entspannung (16) erfolgt eine zweistufige Hydrolysatwäsche in einer Doppelsiebpresse (93). Im Austragsende des Kochers (11) wird bereits eine Neutralisation (114) des sauren Hydrolysats vorgenommen.

EP 0 035 679 A1

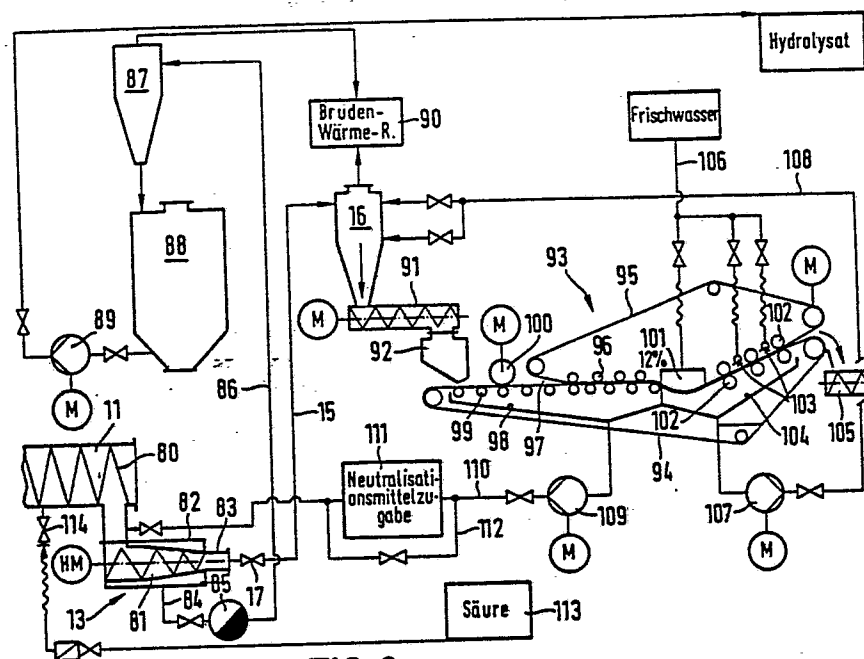


FIG. 3

Verfahren und Anlage zur kontinuierlichen Hydrolyse von
cellulosehaltiger, pflanzlicher Biosubstanz zur Gewinnung
von Zuckern

1 Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von pentosanhaltigen Hemicellulosen, Cellulose
5 und entsprechenden Verbindungen in pflanzlicher Biosubstanz zu Zuckern, bei dem die in geeigneter Weise vorzerkleinerte Biosubstanz
in einer ersten Stufe unter Anwesenheit von verdünnter Säure Temperatur- und Druckbedingungen unterworfen wird,
10 bei denen im wesentlichen die Hemicellulosen und nur teilweise die Cellulose während einer ersten Reaktionszeit zu Pentosen und teilweise Hexosen hydrolysiert werden, worauf das Reaktionsgemisch einerseits plötzlich entspannt und
- andererseits das Hydrolysat von der Biosubstanz abgetrennt
15 wird,
in mindestens einer weiteren Stufe unter Anwesenheit von verdünnter Mineralsäure und unter verschärften Temperatur- und Druckbedingungen Cellulose in der Biosubstanz während einer weiteren Reaktionszeit zu Hexosen hydrolysiert wird,
20 worauf erneut einerseits das Reaktionsgemisch plötzlich entspannt und andererseits das Hydrolysat von der Restbiosubstanz abgetrennt wird,

1 und bei dem das neutralisierte Hydrolysat zur Gewinnung
der Zucker in geeigneter Weise weiterverarbeitet wird.
Die Erfindung betrifft ferner eine Anlage zur Durchfüh-
rung eines solchen Verfahrens.

5

Die industrielle Erzeugung von Zucker aus cellulosehalti-
gen Rohmaterialien, insbesondere aus Holz in Hackschnit-
zelform, ist während des letzten Krieges jahrelang durch-
geführt worden, bis durch die günstigeren wirtschaftli-
10 chen Verhältnisse nach dem letzten Krieg die Holzver-
zuckerung mit den herkömmlichen Anlagen unrentabel wurde.
Die kürzlichen Preissteigerungen auf dem Weltrohölmarkt
haben wieder Überlegungen in den Vordergrund gerückt,
welche alternativen Rohstoffquellen zur Erzeugung von
15 Brennkraftstoffen für Verbrennungskraftmaschinen herange-
zogen werden können. In diesem Zusammenhang rückt auch
die aus wirtschaftlichen Gründen in der Zwischenzeit
aufgegebene Verzuckerung von cellulosehaltiger, pflanz-
licher Biosubstanz wieder in den Blickpunkt des Inter-
20 esses, da sich die so erzeugten Zucker zumindest teil-
weise zu Äthylalkohol vergären lassen, der als Anteil in
Kraftstoffen oder unmittelbar als Kraftstoff verwendet
werden kann.

25

Stand der Technik

Die während des Krieges betriebenen Holzverzuckerungs-
anlagen arbeiteten weitgehend nach dem bekannten Perco-
30 lationsverfahren nach Scholler, welches in dem deutschen
Patent 640 775 beschrieben ist. Bei dem rein diskonti-
nuierlich arbeitenden Percolationsverfahren nach Scholler
werden etwa 100 m³ große Apparate verwendet. In der
flüssigen Kochphase wird das Holz mit verdünnter Schwe-
35 felsäure über mehrere Stunden bei 160/180°C gekocht und
dann die dabei entstehenden Xylosen und Glykosen ausge-
waschen. Die Auswaschung erfolgt nach bestimmten Prin-

1 ziption, die unter dem Begriff "Percolyse" bekanntgeworden
sind.

Dieses bekannte Verfahren besitzt die Nachteile, daß es
5 einerseits sehr lange Kochzeiten erfordert und nicht die
Verwertung von voluminösen Abfallstoffen, wie Resten von
Einjahrespflanzen, Altpapier und anderen Abfällen zuläßt,
da die für die Umwälzung der Kochsäure im Kocher einge-
bauten Siebe dabei verstopfen und die Percolyse undurch-
10 führbar machen. Außerdem erfordern die langen Kochzeiten
sehr große Kochvolumina, weswegen die seinerzeit im Ge-
biet der Bundesrepublik Deutschland betriebenen Anlagen
etwa 30 bis 40 Percolatoren mit je 60 m³ Inhalt besaßen,
was einerseits zu erheblicher Kapitalbindung im Anlage-
15 vermögen führt und andererseits einen unvertretbaren
Energieaufwand für das Aufheizen der großen Flüssigkeits-
volumina erfordert. Nicht zuletzt aus diesen Gründen
mußten die seinerzeit betriebenen Anlagen wegen Unwirt-
schaftlichkeit stillgelegt werden.

20

Ein auf der Grundlage des Scholler-Verfahrens weiterent-
wickeltes Verfahren ist von Eickemeyer in dem deutschen
Patent 15 67 335 beschrieben. Durch das weiterentwickelte
Verfahren sollen bei diskontinuierlich betriebenen Perco-
25 latoren die anfängliche Imprägnierung der Biosubstanz
verbessert und der Dampfverbrauch zum Zwecke der Energie-
einsparung und der Erreichung einer höheren Zuckerkon-
zentration im Hydrolysat vermindert werden.

30 In Anbetracht der wirtschaftlichen Nachteile der diskon-
tinuierlichen Hydrolyseverfahren sind in der Literatur
auch schon kontinuierliche Verfahren vorgeschlagen wor-
den. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, diese Verfahren
in die Praxis umzusetzen, weshalb sich bis heute keine
35 kontinuierlich betriebene Verzuckerungsanlage in Betrieb
befindet.

1 Weitere, verbesserte Hydrolyseverfahren sind auch in der
US-Patentschrift 2 801 939 und in der US-Patentschrift
3 212 932 beschrieben. Der Schwerpunkt dieser beiden
Patentschriften liegt auf den Reaktions- und übrigen
5 Verfahrensbedingungen. In beiden Patentschriften wird
zwar erwähnt, daß sich die Verfahren auch kontinuier-
lich durchführen ließen, es ist den Patentschriften im
einzelnen aber nicht zu entnehmen, wie dies mit wirt-
schaftlichen Mitteln durchgeführt werden soll. Lediglich
10 aus dem US-Patent 2 801 939 geht hervor, daß die Biomasse
derart zerkleinert und mit einem hohen Flüssigkeitsüber-
schuß vermischt werden soll, daß sie pumpfähig wird. Eine
hohe Verdünnung führt jedoch zu hohen Energiekosten und,
was noch entscheidender ist, zu einer geringen Zucker-
15 konzentration im Hydrolysat, die hohe Eindampfenergien
erfordert.

Darstellung der Erfindung

20

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,
ein Verfahren der eingangs genannten Art, wie es sich
im Hinblick auf die chemisch-physikalischen Verfahrens-
bedingungen in etwa aus dem US-Patent 3 212 932 ergibt,
25 technisch derart weiterzuentwickeln, daß sich auch volu-
minöse pflanzliche Abfallprodukte, zu denen beispiele-
weise Bagasse und Stroh gehören, und zu denen im wei-
testen Sinne auch Altpapier zu rechnen ist, auf wirt-
schaftliche Weise hydrolytisch verzuckern lassen, wobei
30 in erster Linie geringe Anlagekosten, kurze Reaktions-
zeiten und eine minimale überschüssige Flüssigkeitsmenge,
bezogen auf das Rohmaterial, angestrebt werden, um einer-
seits eine hohe Celluloseausbeute und andererseits ein
Hydrolysat mit möglichst hoher Zuckerkonzentration zu
35 erhalten. Die wesentliche Aufgabe der Erfindung liegt
jedoch darin, ein technisches Verfahren vorzuschlagen,
mit dem sich Verfahrensbedingungen, wie sie in etwa in
dem US-Patent 3 212 932 vorgeschlagen sind, im prakti-

- 1 schen Betrieb und unter Wirtschaftlichkeitsgesichtspunkten realisieren lassen.

5 Diese Aufgabe wird für ein Verfahren der eingangs bezeichneten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Einschleusung der Biosubstanz in den unter Druck befindlichen Reaktionsraum mittels einer einen Druckabschluß bildenden, kontinuierlich arbeitenden Füllschnecke erfolgt, in der in der Biosubstanz enthaltene Luft und
10 überschüssige Flüssigkeit weitgehend entfernt werden, die Hydrolyse in einem kontinuierlichen Horizontalröhrenkocher als Reaktionsraum in der Dampfphase durchgeführt wird und das Hydrolysat in mehreren Trennstufen aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

15 Unter dem Begriff kontinuierlicher Horizontalröhrenkocher sollen hier Kocher verstanden werden, wie sie beispielsweise von der Firma American Defibrator Inc., New York, N.Y., USA und von der Firma Black-Clawson Co., Pandia
20 Division, Middletown, Ohio, USA für den Einsatz bei der Zellstoffherstellung geliefert werden. Solche Kocher sind beispielsweise beschrieben von W. Herbert in TAPPI, Vol. 45 (1962) No. 7, S.207A-210A und von U. Lowgren in TAPPI, Vol.45 (1962), No.7, S.210A-215A. Solche Kocher werden
25 ihrem generellen Aufbau nach als bekannt vorausgesetzt.

Unter dem Begriff "Füllschnecke" soll hier eine Vorrichtung verstanden werden, wie sie allgemein auch unter der Bezeichnung "Schneckenpresse" an sich bekannt ist. Es
30 handelt sich dabei um eine Vorrichtung mit einem konischen, gegen hohen Druck widerstandsfähigen Gehäuse, in dem eine ebenfalls konische, mit einem Rotationsantrieb versehene Schnecke angeordnet ist. Das Gehäuse ist an seinem Ende größeren Durchmessers mit einer im allgemeinen radialen Beschickungsöffnung versehen und mündet
35 an seinem Ende geringeren Durchmessers in einen im allgemeinen zylindrisch ausgebildeten, axial verlaufenden

1 Austrittsrohrstutzen. Das am Ende größeren Durchmessers
in das Gehäuse eingegebene Material wird durch die
Schnecke unter starker Verdichtung und hohem Druck zum
Ende kleineren Durchmessers hin bewegt, wo es als ver-
5 dichteter Propfen aus dem Austrittsrohrstutzen oder
Pfropfenrohr hinausgepreßt wird. Das Pfropfenrohr kann
derart gewählt werden, daß der Pfropfen bei kontinuier-
licher Einspeisung des Materials in einen unter Druck
befindlichen Behälterraum einen ausreichenden Druckab-
10 schluß bildet. Insoweit das konische Gehäuse mit Durch-
trittsöffnungen versehen ist, kann während der Verdich-
tung Flüssigkeit aus dem Material ausgepreßt werden.

Schneckenpressen der bezeichneten Art sind ebenfalls in
15 den in Verbindung mit dem Horizontalröhrenkocher genann-
ten Literaturstellen beschrieben.

Wenn vorliegend von einem kontinuierlichen Verfahren die
Rede ist, so soll sich das Wort "kontinuierlich" in
20 erster Linie auf den Verfahrensablauf innerhalb einer
Hydrolysierstufe beziehen. Das mindestens zweistufige
Hydrolysierverfahren gemäß der Erfindung kann daher not-
falls auch mit einer einstufigen Anlage durchgeführt wer-
den, indem diese intermittierend als erste Stufe oder
25 Folgestufe betrieben wird. Bei größeren Anlagen sollte
jedoch auch die Anlage mehrstufig ausgeführt werden, da
gewisse schaltungstechnische Vorteile gemäß der Erfin-
dung nur mit einer mehrstufigen Anlage verwirklicht wer-
den können.

30

Die Verwendung eines kontinuierlichen Röhrenkochers mit
Füllschnecke bietet erhebliche Vorteile für die techni-
sche Durchführung einer kontinuierlichen Verzuckerung
von Biosubstanz. Durch die Füllschnecke ist es möglich,
35 das vorzerkleinerte Material weitgehend frei von über-
schüssiger Flüssigkeit, und was noch entscheidender ist,
weitgehend frei von Lufteinschlüssen, die sich nachteilig

1 auf den Chemismus der Hydrolyse auswirken, in den unter
Druck befindlichen Reaktionsraum im Kocher einzuschleusen.
Bei fast allen praktischen Verfahrensvarianten kommt die
Biosubstanz vor Eintritt in den Reaktionsraum mit Flüssig-
5 keit in Berührung. Bei Verfahrensvarianten mit nicht sehr
kurzen Reaktionszeiten wird die Biosubstanz zweckmäßiger-
weise vor Eintritt in die erste Hydrolysierstufe unter
intensivem Mischen mit der mineralsäurehaltigen Aufschluß-
flüssigkeit vorimprägniert. Für eine einwandfreie Impräg-
10 nierung muß dabei mit einem bestimmten Flüssigkeitsüber-
schuß gearbeitet werden, der ohne weiteren Verfahrenss-
schritt mittels der dem Kocher vorgeschalteten Füll-
schnecke wieder auf das für die Hydrolyse vorgesehene
Maß vermindert werden kann. Aber auch, wenn mit extrem
15 kurzen Hydrolysezeiten gearbeitet werden soll, bei denen
es zweckmäßig ist, die wässrige mineralsaure Katalysator-
lösung erst unmittelbar in den Kocher einzuspritzen, wird
die Biosubstanz im allgemeinen vorher einer Naßreinigung
und eventuell auch einer Vorerwärmung unterzogen, wobei
20 sie mit Flüssigkeit in Berührung kommt, deren Überschuß
dann auf einfachste Weise in der Füllschnecke des Kochers
wieder beseitigt werden kann.

Der Röhrenkocher selbst bietet die Möglichkeit, die Hydro-
25 lyse bei kürzesten Reaktionszeiten und mit geringstmög-
lichem Flüssigkeitsüberschuß in der Dampfphase durchzufüh-
ren, wobei sich erhebliche unmittelbare Energieeinspa-
rungen bei der Kochung und sekundäre Energieeinsparungen
dadurch ergeben, daß das Hydrolysat in verhältnismäßig
30 hoher Konzentration anfällt.

Der Austrag des Reaktionsgemisches aus dem Kocher kann
mittels eines bekannten Blasventiles über eine Blaslei-
tung in einen zyklonartigen Blastank erfolgen. In diesem
35 Fall der Verfahrensführung schließt sich die Abtrennung
des Hydrolysates von dem Reaktionsgemisch an das plötz-
liche Entspannen, nämlich das Ausblasen des Reaktionsge-

1 misches aus dem Kocher an. Die mehrstufige Abtrennung des
Hydrolysates aus dem Reaktionsgemisch erfolgt zweckmäßi-
gerweise im Gegenstrom des Hydrolysates, wobei unter Ab-
trennung hier praktisch eine Gegenstromwäsche mit mög-
5 lichst geringer Hydrolysatverdünnung verstanden werden
soll, bei der in der letzten Trennstufe im allgemeinen
mit Frischwasser zum Auswaschen der Biosubstanz gearbei-
tet wird und das der Weiterverarbeitung zuzuführende,
konzentrierte Hydrolysat allein aus der ersten, sich an
10 den Kocher anschließenden Trennstufe abgeführt wird. Als
Trenn- oder Separiervorrichtungen finden vorteilhafter-
weise Separierschnecken und/oder Doppelsiebpressen Ver-
wendung. Im allgemeinen ist eine dreistufige Hydrolysat-
abtrennung für das Verfahren ausreichend.

15

Unter "Separierschnecken" sollen im Rahmen der vorliegen-
den Anmeldung Schneckenpressen verstanden werden, die
den Füllschnecken dem Prinzip nach ähnlich sind. Sie
sind für die Flüssigkeitsabtrennung mit einem perforier-
20 ten Mantel versehen, brauchen aber, sofern sie nicht zum
Arbeiten gegen einen Behälterdruck benötigt werden, kei-
nen druckabschließenden Pfropfen zu bilden und können
je nach Bedarf auch mit geringerer Verdichtung betrieben
werden.

25

Unter Doppelsiebpressen (double wire presses) werden im
Rahmen dieser Erfindung Vorrichtungen verstanden, wie sie
unter dieser Bezeichnung von der Maschinenfabrik Andritz
Actiengesellschaft in Graz, Österreich, hergestellt und
30 vertrieben werden. Ausführungsformen solcher Doppelsieb-
pressen sind von F. Wultsch in "Das Papier" (1968) No. 12,
S.908-914 beschrieben.

Die Doppelsiebpresse besteht im Prinzip aus zwei keilför-
35 mig zusammenlaufenden endlosen Sieben, wobei die Entwäs-
serung auf rein mechanischem Wege ohne Vakuum erfolgt.
Die von einer Pumpe in den Stoffauflauf geförderte Stoff-

1 suspension wird in einer im wesentlichen horizontalen
Keilzone vorentwässert. In der anschließenden schräg an-
steigenden Vorpressenpartie wird durch mechanische Pres-
sung der Entwässerungsvorgang fortgesetzt. Aufgrund der
5 ansteigenden Siebführung ist es möglich, im Obersieb hin-
ter den einzelnen Preßstellen Wasserabföhrinnen anzu-
ordnen und das ins Obersieb entweichende Preßwasser ab-
zuleiten, ehe es wieder von der Stoffbahn aufgenommen
wird. Auf diese Weise wird eine Rückbefeuchtung weitge-
10 hend vermieden.

Bei einer sehr vorteilhaften Verfahrensausgestaltung fin-
det die Hydrolysatabtrennung zumindest in der ersten
Trennstufe noch unter dem Druckabschluß des Reaktions-
15 raumes statt, wobei das plötzliche Entspannen des Reak-
tionsgemisches in den Blastank hinein erst nach dieser
ersten Trennstufe vorgenommen wird. In diesem Fall be-
steht die erste Separiervorrichtung aus einem Schnecken-
separator, der unmittelbar an das Austragsende des Röh-
20 renkochers angeschlossen ist und mit dem Kocher eine
unter Druckabschluß befindliche Einheit bildet. Zu die-
sem Zweck ist der Schneckenseparator außerhalb seines
konischen, perforierten Mantels mit einem im Abstand
vom Mantel angeordneten, druckfesten Gehäuse versehen,
25 durch welches lediglich das Pfropfenrohr am Ende des
Schneckenmantels hindurchgeführt ist. In dem druck-
festen Gehäuse sammelt sich die abgetrennte Flüssig-
keit an, die über eine Austrittsleitung unter Druck
oder über ein Druckentspannungsventil abgezogen werden
30 kann. Aus dem Pfropfenrohr des Schneckenseparators
hinaus wird das Reaktionsgemisch bzw. die nach der
ersten Hydrolysatabtrennung verbleibende Masse über
eine Blasleitung in einen Blastank ausgeblasen. An den
Blastank können sich dann weitere Trennstufen für die
35 Hydrolysatabtrennung anschließen. Bei einer speziellen
Ausführungsform kann es zweckmäßig sein, das in diesem
Schneckenseparator abgetrennte Hydrolysat über ein Blas-

1 ventil in einen getrennten Blastank auszublasen. Soll für
die Hydrolysatabtrennung im vollständigen Gegenstrom des
Hydrolysates gearbeitet werden, so muß dieses für die
erste Trennstufe mittels einer Pumpe auf das entsprechen-
5 de Druckniveau des Kocherausganges angehoben werden.

Diese Ausgestaltung des Verfahrens bzw. der zur Durch-
führung des Verfahrens vorgesehenen Anlage weist den Vor-
teil auf, daß auf ein getrenntes Blasventil für die Fest-
10 substanz am Kocher, welches u.U. eine gewisse Störanfäll-
lichkeit aufweist, verzichtet werden kann. Der austrags-
seitige Druckabschluß des Kochers wird allein durch die
Separierschnecke und deren konischen Mantel gebildet. Das
dosierte Austragen des Reaktionsgemisches aus dem Kocher
15 findet dabei durch eine entsprechende Drehbewegung der
Schnecke statt. Ein Auspressen des Hydrolysates in dem
Schneckenseparator ist nicht unbedingt erforderlich, da
eine Hydrolysatabtrennung bereits durch ein Druckgefälle
zwischen Kocherinnenraum und dem den Schneckenmantel um-
20 gebenden Gehäuse erfolgen kann. Ein weiterer Vorteil die-
ser Verfahrensführung besteht darin, daß beispielsweise
bei einem zweistufigen Verfahren das in der zweiten Stufe
abgetrennte Hydrolysat unter einem solchen Druck gehalten
werden kann, daß entweder der bei gewisser Entspannung
25 aus dem Hydrolysat entweichende Dampf zum Beheizen der
ersten Stufe verwendet werden kann, oder das Hydrolysat
selbst als säurehaltiges Aufschlußmittel unter Druck zum
gleichzeitigen Beheizen in der ersten Hydrolysierstufe
verwendet werden kann. Die letztere Möglichkeit ist nur
30 dann gegeben, wenn die Hydrolysate der einzelnen Hydro-
lysierstufen nicht jeweils unmittelbar der Weiterverar-
beitung zugeführt werden sollen.

Zum Erzielen eines minimalen Einsatzes an mineralsaurem
35 Katalysator ist es zweckmäßig, wie oben beschrieben vor-
zugehen und zumindest bei einer zweistufigen Hydrolyse
das Hydrolysat der zweiten Stufe, welches im allgemeinen
noch genügend mineralische Säuren enthält, unmittelbar

1 als Aufschlußflüssigkeit für die erste Hydrolysierstufe
zu verwenden. In diesem Fall würde das Hydrolysat nicht
nur in den sich an jede Hydrolysierstufe anschließenden
Hydrolysatabtrennstufen sondern durch die ganze Anlage
5 im Gegenstrom geführt, so daß nur das Hydrolysat der
ersten Trennstufe der ersten Hydrolysierstufe der Weiterverarbeitung zugeführt wird.

Auch wenn es einerseits die genannten Vorteile mit sich
10 bringt, die erfindungsgemäße Anlage vollständig im Gegenstrom des Hydrolysats zu betreiben, so können doch andere Gesichtspunkte dafür maßgebend sein, auf eine solche Hydrolysatführung zu verzichten und das Hydrolysat jeder Hydrolysierstufe unmittelbar der Weiterverarbeitung zuzuführen.
15

Dies ist insbesondere bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens der Fall, bei der das Hydrolysat hinter jeder einzelnen Hydrolysierstufe, und zwar
20 bereits im Austragsende des Kochers oder in der Blasleitung neutralisiert wird. Der außerordentliche Vorteil dieser Verfahrensvariante liegt darin, daß dem Reaktionsgemisch dadurch seine stark korrodierenden Eigenschaften genommen werden und die sich an die Blasleitung anschließenden Anlagenaggregate einschließlich des Blas-
25 tanks, vor allem aber die weiteren Separiervorrichtungen bzw. Gegenstromwascheinrichtungen für das Hydrolysat nicht aus säurebeständigen Materialien gefertigt zu werden brauchen. Dieser Umstand ist für den praktischen Betrieb der Anlage und für die erforderlichen Investitionskosten von Bedeutung.
30

Für den Fall, daß auf die Hydrolysatabtrennung hinter einer Hydrolysierstufe eine weitere Hydrolysierstufe
35 folgt, wird die Füllschnecke für den Kocher der Folgestufe zweckmäßigerweise gleichzeitig als letzte Trennstufe für die Hydrolysatabtrennung in der vorhergehenden Stufe verwendet. Dies ist möglich, da, insoweit Sepa-

1 rierschnecken für die Hydrolysatabtrennung Verwendung finden, diese Separierschnecken im wesentlichen in gleicher Weise ausgeführt sein können wie die Füllschnecken der Kocher. Hierdurch ergeben sich anlagetechnisch erhebliche Vereinfachungen. Da die Füllschnecken ohnehin dazu dient, überschüssige Flüssigkeit aus der Biosubstanz zu beseitigen, bevor diese in den Kocher eintritt, kann die Füllschnecke auch gleichzeitig dazu eingesetzt werden, Reste des in der vorangegangenen Stufe erzeugten Hydrolysates aus der Masse abzutrennen.

Bei Horizontalröhrenkochern, wie sie von der Zellstoffherstellung her bekannt sind, ist zwischen Füllschnecke und eigentlicher Kocherröhre im allgemeinen ein senkrechttes Fallrohr angeordnet, in dessen oberes Ende das Pfropfenrohr der Füllschnecke horizontal mündet. Diese Anordnung wird deshalb gewählt, um gegenüber der Mündung der Füllschnecke eine Verschlusseinrichtung für die Mündung, einen sogenannten "blow back damper" anzuordnen, mit der bei versagendem Druckabschluß durch den Materialpfropfen ein Ausblasen des Kochers unterbunden werden kann.

Da es im Gegensatz zur Zellstoffherstellung, bei der das Endprodukt der Feststoff ist, welcher in seiner Faserstruktur möglichst nicht geschädigt werden soll, bei der Hydrolyse nicht auf den Feststoff, sondern auf das Hydrolysat als Produkt ankommt, ist es zweckmäßig, das Ausgangsmaterial weitgehend zu zerkleinern. Es hat sich gezeigt, daß unter solchen Voraussetzungen ein sicherer Druckabschluß durch den Pfropfen der Füllschnecke erreichbar ist, so daß man die Füllschnecke unmittelbar in die Kocherröhre münden lassen kann. Dies kann bei Hydrolyse mit sehr kurzer Reaktionszeit von Bedeutung sein. Um den stark verdichteten Pfropfen nach seinem unmittelbaren Eintritt in die Kocherröhre für den Reaktionsablauf wieder disintegrieren zu können, ist es vor-

- 1 teilhaft, zu diesem Zweck hinter der Mündung der Füll-
schnecke Dampfzuführungen im Innern des Kochers vorzu-
sehen.
- 5 Bei nicht zu kurzen Reaktionszeiten im Bereich von etwa
1 bis 6 Minuten ist es im allgemeinen zweckmäßig, die
Biosubstanz vor der ersten Hydrolysierstufe mit der säure-
haltigen Aufschlußflüssigkeit vorzuimprägnieren. Dies
kann beispielsweise durch intensives Mischen der Substanz
10 mit der Aufschlußflüssigkeit im Überschuß in einem an
sich bekannten Zweiwellenmischer erfolgen. Die überschüs-
sige Aufschlußflüssigkeit wird dann in der Füllschnecke
des Kochers wieder entfernt. Bei sehr kurzen Reaktions-
zeiten kann es u.U. erforderlich sein, auf die Vorim-
15 prägnierung zu verzichten. In diesem Fall wird die Auf-
schlußflüssigkeit unmittelbar in den Kocher eingespritzt,
um auf diese Weise definierte kurze Reaktionszeiten zu
erreichen. Aber auch im Fall dieser Verfahrensführung kann
ein der ersten Hydrolysierstufe vorgeschalteter Zweiwel-
20 lenmischer von Vorteil sein, um die Biosubstanz allein mit
Flüssigkeit zu imprägnieren, wodurch die Luftteinschlüsse
vermindert werden, und für den Kochvorgang vorzuwärmen.

Für eine einwandfreie Durchführbarkeit des beanspruchten
25 Verfahrens ist der Zustand der der ersten Stufe zugeführ-
ten Biosubstanz von Belang. Deshalb kann es erforderlich
sein, daß die Biosubstanz vor ihrer Imprägnierung mit der
Aufschlußflüssigkeit oder vor dem Vorwärmen einer Staub-
abscheidung und/oder Naßreinigung unterzogen wird. Zur
30 Staubabscheidung wird vorzugsweise ein Naßzyklon und zur
Naßreinigung beispielsweise eine Vorrichtung nach den
veröffentlichten deutschen Patentanmeldungen 26 13 510
und 26 20 920 verwendet. Bei der Naßreinigung wird mit
einer wässrigen Suspension der Biosubstanz mit etwa
35 3-5 % Stoffdichte gearbeitet. Die im allgemeinen vor der
Reinigung vorzunehmende Zerkleinerung der Biosubstanz
erfolgt zweckmäßigerweise mittels eines Reißwolfes, wie
er aus der Grubenindustrie bekannt ist. Für einen guten

- 1 Verfahrenswirkungsgrad werden dabei Korngrößen von 0,1 bis 3 mm, vorzugsweise von 1 bis 2 mm angestrebt. Die vorstehenden Angaben über das Reinigen und Zerkleinern beziehen sich im wesentlichen auf pflanzliche Abfall-
5 produkte aus Einjahrespflanzen, Altpapier und dergleichen. Für die Verarbeitung von Holz sind gegebenenfalls abweichende Bedingungen erforderlich. In jedem Fall darf das Holz aber nicht in großen Hackschnitzeln wie bei den herkömmlichen, diskontinuierlichen Percolyseverfahren
10 vorliegen, sondern muß die Form von feinen Spänen, Sägemehl oder dergl. haben. Insbesondere für die Verarbeitung von Holz kann eine mehrstufige Zerkleinerung erforderlich sein.
- 15 Die Hydrolyse der Hemicellulosen in der ersten Hydrolysierstufe erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 135 bis 190°C und entsprechendem Druck während einer Reaktionszeit von vorzugsweise etwa 0,05 bis 5 Minuten. Je nach Bedarf können die Reaktions-
20 zeiten aber auch bis zu 20 Minuten verlängert werden. Für die Hydrolyse der Cellulose in der zweiten oder einer weiteren Stufe wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 210 bis 250°C und entsprechenden Drucken gearbeitet. Die Reaktionszeit kann sich hier in der gleichen
25 Größenordnung bewegen wie für die erste Stufe. Anzustreben ist ein möglichst geringes Flüssigkeit-zu-Feststoff-Verhältnis, das etwa im Bereich von 3:1 bis 1,5:1, vorzugsweise aber im Bereich von 2:1 liegen sollte. Die Verwendung einer Füllschnecke mit perforiertem Schnecken-
30 gehäuse bietet den besonderen Vorteil, daß auch nach einer Imprägnierung der Biosubstanz in einem Zweiwellenmischer überschüssige Aufschlußflüssigkeit unmittelbar vor Eintritt der Masse in den Kocher wieder abgepreßt werden kann, ohne daß hierfür ein zusätzlicher Verfah-
35 rensschritt erforderlich wird. Es sei nochmals besonders hervorgehoben, daß ein wesentlicher Punkt des beanspruchten Verfahrens darin liegt, daß es unter Verwendung

1 einer Füllschnecke gelingt, die für die Hydrolyse äußerst
schädliche Luft vor Eintritt in den Kocher fast 100 %ig
aus der zerkleinerten Biosubstanz zu entfernen.

5 Als Säuren für die Hydrolyse gemäß dem beanspruchten Ver-
fahren kommen, wie an sich bekannt, Mineralsäuren, vor-
zugsweise Schwefel- oder Salzsäure in verdünnter Form
zur Anwendung. Da die lediglich als Katalysator dienende
Säure aus dem Hydrolysat wieder entfernt werden muß, wird
10 angestrebt, mit möglichst wenig Mineralsäure auszukom-
men. Dies wird durch die beanspruchten, verhältnismäßig
hohen Hydrolysetemperaturen begünstigt, da unter diesen
Bedingungen bereits die in der Biosubstanz enthaltenen
organischen Säuren hydrolytisch zu wirken beginnen, so
15 daß teilweise autohydrolytisch gearbeitet werden kann.
Bei vollständiger Gegenstromführung des Hydrolysates
durch alle Stufen ohne Zwischenneutralisation braucht
Mineralsäure ohnehin im allgemeinen nur in der letzten
Stufe zugegeben zu werden.

20

Auch wenn durch die speziellen Verfahrensbedingungen an-
gestrebt wird, den Einsatz von Fremdchemikalien möglichst
gering zu halten, so ist es für die Wirtschaftlichkeit
des Verfahrens dennoch von Bedeutung, die eingesetzten
25 Hilfsstoffe insbesondere bei Zwischenneutralisation mög-
lichst wieder zurückzugewinnen. Die Entfernung der Säuren
aus dem Hydrolysat erfolgt im allgemeinen bei der Neutra-
lisation durch Ausfällen bestimmter Salze der Säuren. Bei
einer bevorzugten Weiterbildung des beanspruchten Verfah-
30 rens werden die aus dem Hydrolysat ausgefällten Salze
zusammen mit der den Hydrolyseprozeß verlassenden, rest-
lichen Biosubstanz, die im wesentlichen nur noch aus
Lignin besteht, einer zweistufigen Verbrennung unterzo-
gen, bei der in der ersten Verbrennungsstufe reduzierend,
35 d.h. mit CO-Überschuß und in der zweiten Verbrennungs-
stufe oxidierend gearbeitet wird, um das mineralische
Säureanhydrid und das Neutralisationsmittel zurückzuge-
winnen.

1 Falls, wie allgemein üblich, mit verdünnter Schwefelsäure
als Mineralsäure gearbeitet wird, wird die Säure aus dem
Hydrolysat im allgemeinen mit Kalk unter Bildung von
Kalziumsulfat ausgefällt. Bei der gemeinsamen Verbrennung
5 des Kalkes zusammen mit der Biomasse, wobei letztere als
Energiequelle dient, wird in der reduzierenden Verbren-
nungsstufe beispielsweise Kalziumsulfid gebildet, welches
in der zweiten, oxidierenden Verbrennungsstufe in Kalzium-
oxid übergeht. Aus den Rauchgasen wird Schwefeldioxid
10 zurückgewonnen und wieder zu Schwefelsäure aufbereitet.

Aus Gründen der einfacheren Chemikalienrückgewinnung kann
es u.U. von Vorteil sein, unmittelbar mit Schwefeldioxid
als Katalysator in der Hydrolyse zu arbeiten.

15

Die Erfindung betrifft auch eine zur Durchführung des Ver-
fahrens geeignete Anlage. Die obige Beschreibung der für
das Verfahren erfindungswesentlichen Merkmale ist weitge-
hend auch auf die zugehörige Anlage anwendbar.

20

Die Horizontalröhrenkocher können jeweils aus einer oder
mehreren Röhren bestehen, je nach erforderlicher Durch-
satzmenge und Reaktionszeit. Im Fall von mehreren horizon-
talen Kocherröhren sind diese im allgemeinen untereinander
25 angeordnet und jeweils an ihrem Austragsende durch ein
kurzes Fallrohr mit dem Eingangsende der nächstfolgenden
Röhre verbunden. Jede Röhre enthält als Fortbewegungs-
mittel für das Reaktionsgemisch im allgemeinen einen
Schneckenförderer.

30

Im folgenden werden das erfindungsgemäße Verfahren und
zugehörige Anlagen unter Hinweis auf die beigefügten
Verfahrensschemata im einzelnen noch näher erläutert.

1 Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Es zeigen:

Fig. 1 ein Verfahrensschema einer ersten Ausführungsform
5 des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2 ein Verfahrensschema der ersten Hydrolysierstufe
einer Verfahrensvariante;

10 Fig. 3 ein Verfahrensschema einer weiteren Variante;

Fig. 4 eine spezielle Anordnung des Schneckenfüllers im
Verhältnis zum Horizontalröhrenkocher.

15

Beschreibung der besten Ausführungsformen der Erfindung

Entsprechend dem Verfahrensschema der Fig. 1 gelangt die zerkleinerte und vorgereinigte Biosubstanz bei 1 mittels
20 eines Förderbandes 2, das vorzugsweise mit einer (nicht gezeigten) automatischen Wägeeinrichtung versehen ist, in einen Doppelwellenmischer 3 bekannter Bauart, in dem die Biosubstanz mit säurehaltiger Aufschlußflüssigkeit vorimprägniert wird, welche über eine mit einem automati-
25 schen Regelventil 4 versehene Leitung 5 zugeführt wird. Die Dosierung der Aufschlußflüssigkeit erfolgt zweckmäßigerweise in Abhängigkeit von der über das Förderband pro Zeiteinheit eingewogenen Biosubstanz. Über eine Leitung 6 wird zusätzlich Blasdampf aus dem Prozeß zum Aufheizen
30 der Biosubstanz in den Doppelwellenmischer eingegeben.

In dem als Imprägnator vorzugsweise verwendeten Doppelwellenmischer 3 wird die Flüssigkeit von den zwei rotierenden Schnecken des Mixers intensiv mit der Bio-
35 substanz vermischt, wobei die Flüssigkeit das feuchte Rohmaterial durchdringt, um es für den schnellen Dampfphasenaufschluß vorzubereiten. Von der Austragsöffnung

1 des Doppelwellenmischers fällt die imprägnierte Biosub-
stanz durch Schwerkraft durch einen Fallschacht 7 in die
Zuführöffnung des Schneckenfüllers 8, der Teil des Ko-
chers ist. Im Schneckenfüller 8 wird die Biosubstanz
5 durch die in dem Schneckenfüller drehbar gelagerte Füll-
schnecke in den die Schnecke umgebenden Konusmantel ge-
preßt, wodurch ein dichter Pfropfen gebildet wird, wel-
cher den eingangsseitigen Druckabschluß des Kocherinnen-
raumes bildet. Durch das perforierte, konische Schnecken-
10 gehäuse hindurch wird überschüssige Flüssigkeit aus der
Biosubstanz ausgepreßt, welche über eine Leitung 9 in
den Imprägnierkreislauf zurückgeführt wird. Im Schnecken-
füller 8 wird weiterhin der größte Teil der in der Bio-
substanz enthaltenen Luft entfernt und die Füllschnecke
15 transportiert das Material mit geringem Feuchtigkeitsge-
halt in den Kocher, wodurch Kochdampf gespart wird und
die Hydrolyse in der Dampfphase erleichtert wird.

Von der Auslaßöffnung des Schneckenfüllers 8 fällt die Bio-
20 substanz durch eine als Fallschacht 10 ausgebildete Kam-
mer, die in die waagerechte Kocherröhre des Kochers 11
mündet. Der Kocher 11 ist im Innern mit einer (in Fig. 1
nicht gezeigten) Förderschnecke versehen, deren Geschwin-
digkeit verändert werden kann, um die Verweilzeit der
25 Biosubstanz im Kocher beeinflussen zu können. In der
schematischen Darstellung der Fig. 1 ist der Kocher 11
ferner nur mit einer Kocherröhre dargestellt, er kann je
nach Durchsatzmenge und Verweilzeit jedoch auch als Zwei-
röhrenkocher oder als Kocher mit noch mehreren Kocher-
30 röhren ausgebildet werden.

Der Kocher 11 wird über eine Leitung 12 mit mehreren Ko-
cheranschlüssen mit Dampf beheizt, der im vorliegenden
Ausführungsbeispiel, wie weiter unten noch erläutert wer-
35 den wird, durch Entspannung des unter Druck gehaltenen
Hydrolysats der zweiten Hydrolysierstufe gewonnen wird.
Am Ende des Kochers fällt das Reaktionsgemisch in eine

1 Austragseinrichtung, die im Ausführungsbeispiel aus einem
Schneckenseparator 13 besteht, der in seinem Aufbau dem
Schneckenfüller 8 ähnlich ist. Am Eingang des Schnecken-
separators 13 wird dem Reaktionsgemisch über eine Leitung
5 14 Hydrolysat aus der im Gegenstrom betriebenen zweiten
Hydrolysattrennstufe zugeführt. Das durch den Konusmantel
des Schneckenseparators 13 abgetrennte Hydrolysat, wel-
ches bei der Schaltung des Ausführungsbeispieles das Ge-
samthydrolysat aus beiden dargestellten Hydrolysierstufen
10 ist, verläßt hier die Hydrolyseanlage und wird der vorge-
sehenen Weiterverarbeitung zugeleitet. Das verengte Mund-
stück des Schneckenseparators 13 ist über eine Blasleitung
15 mit einem zyklonartig ausgebildeten Blastank 16 verbun-
den, in den die Blasleitung 15 am oberen Ende tangential
15 eingeführt ist. Unmittelbar hinter dem Mundstück des
Schneckenseparators 13 ist in der Blasleitung 15 noch ein
Notventil 17 vorgesehen. Die Austragsmenge aus dem Kocher
wird dabei durch die Drehgeschwindigkeit der Schnecke be-
stimmt. Die Hydrolysatabtrennung erfolgt durch das Druck-
20 gefälle zwischen dem Innenraum des Kochers 11 bzw. des
Schneckenseparators 13 und dem dessen Konusgehäuse umge-
benden Außenraum. Eine zusätzliche Preßwirkung durch die
Schnecke kann vorteilhaft sein, ist aber nicht unbedingt
erforderlich.

25

Die nach Abtrennen des Gesamthydrolysates im Schneckense-
parator 13 zurückbleibende Restsubstanz wird über die
Blasleitung 15 in den Blastank 16 ausgeblasen, in dem
eine Druckentspannung stattfindet, durch die Dampf aus
30 dem restlichen Reaktionsgemisch frei wird. Der Blastank
16 ist im wesentlichen geschlossen ausgeführt und wird
unter einem geringen Überdruck gehalten, um den freiwer-
denden Dampf aufzufangen und dem Prozeß wieder zuzufüh-
ren. Ein Teil dieses Blasdampfes wird, wie bereits er-
35 wähnt, über die Leitung 6 dem Doppelwellenmischer 3 zu-
geführt. Restlicher Blasdampf gelangt über eine Leitung
17 zu anderen Verwertungsstellen im Prozeß.

- 1 An das untere Austragsende des Blastanks 16 schließen sich
in Reihe geschaltet zwei weitere Schneckenseparatoren 18
und 19 an, die zur möglichst vollständigen und verdün-
nungsbegrenzten Auswaschung des Hydrolysates aus der Bio-
5 substanz im Flüssigkeitsgegenstrom betrieben werden. Der
Schneckenseparator 19 dient gleichzeitig als Schnecken-
füller für den Kocher der folgenden Stufe und stellt so-
mit die Verbindungsstelle zwischen der ersten und zweiten
Hydrolysierstufe dar.
- 10 Die in jedem Schneckenseparator ausgepreßte Flüssigkeit
wird in Verwirklichung des Gegenstrom-Waschprinzips je-
weils vor die vorhergehende Hydrolysattrennstufe zurück-
geführt. So gelangt die im Schneckenseparator 19 ausge-
15 preßte Flüssigkeit über eine Leitung 20 zurück in den
Blastank 16 und damit vor den Schneckenseparator 18, und
die in diesem abgetrennte Flüssigkeit über die bereits
erwähnte Leitung 14 in das Austragsende des Kochers 11
vor den mit diesem unmittelbar verbundenen Schnecken-
20 separator 13. Da damit eine Einspeisung der Flüssigkeit
in den Druckraum des Kochers erforderlich ist, ist in der
Leitung 14 eine Druckerhöhungspumpe 21 vorgesehen, um
das Waschhydrolysat auf das entsprechende Druckniveau
anzuheben.
- 25 Nachdem in dem als dritte Hydrolysatabtrennstufe arbei-
tenden Schneckenseparator 19 das Resthydrolysat der ersten
Hydrolysierstufe weitgehend aus der restlichen Biosub-
stanz entfernt worden ist, wird der Biosubstanz, nachdem
30 sie das Mundstück des den Schneckenfüller für die zweite
Hydrolysierstufe bildenden Schneckenseparators 19 pas-
siert hat, über eine Leitung 22 dosiert Mineralsäure,
vorzugsweise verdünnte Schwefelsäure, als Katalysator
für die Hydrolyse zugegeben. Durch die Entspannung des
35 Materials hinter dem Schneckenmundstück wird die Säure
bereitwillig von diesem aufgenommen. Aus dem Schnecken-
füller 19 gelangt die imprägnierte Restbiosubstanz über

1 einen Fallschacht 22 in den Röhrenkocher 23 der zweiten
Hydrolysierstufe, der vom gleichen Typ wie der Kocher 11
der ersten Hydrolysierstufe ist, in seinen speziellen
Daten aber den Erfordernissen der zweiten Stufe angepaßt
5 sein kann und deshalb nicht genau mit dem Kocher der
ersten Stufe übereinzustimmen braucht. Im Ausführungsbei-
spiel wird der Kocher 23 der zweiten Hydrolysierstufe,
die im allgemeinen unter höherem Druck als die erste Stufe
betrieben wird, über eine Leitung 24 mit Frischdampf be-
10 heizt.

Die sich an den Kocher 23 der zweiten Hydrolysierstufe
anschließenden Aggregate entsprechen im wesentlichen den-
jenigen der ersten Hydrolysierstufe. Der Kocher 23 ist an
15 seinem Austragsende mit einem Schneckenseparator 25 ver-
bunden, der über eine mit einem zusätzlichen Blasventil
26 versehene Blasleitung 27 mit einem Blastank 28 in Ver-
bindung steht. An diesen schließen sich zwei weitere
Schneckenseparatoren 29 und 30 an.

20

Die aus dem Mundstück des letzten Schneckenseparators 30
austretende, weitgehend aus Lignin bestehende Restbio-
substanz verläßt hier den Prozeß und wird zweckmäßiger-
weise zur Energiegewinnung durch Verbrennen in einer
25 Kesselanlage verwertet. Zwischen den Schneckenseparatoren
29 und 30 wird der Restbiosubstanz über eine Leitung 31
Waschwasser zugegeben, welches vorzugsweise erwärmt ist
und an anderer Stelle der Gesamtanlage anfallendes Pro-
zeßwasser sein kann. Das letzte, in dem Schneckensepara-
30 tor 30 abgetrennte Waschhydrolysat wird über eine Leitung
32 in den Blastank 28 und damit vor den die zweite Hydro-
lysatabtrennstufe bildenden Schneckenseparator 29 zurück-
geführt. Die in diesem abgetrennte Flüssigkeit gelangt
über eine Leitung 33 vor den unter Kocherdruck stehenden
35 Schneckenseparator 25, weswegen auch in dieser Leitung
33 eine Druckerhöhungspumpe 34 vorgesehen ist. Das unter
Druck gehaltene Hydrolysat der zweiten Hydrolysierstufe,

1 welches in dem mit dem Kocher 23 verbundenen Schnecken-
separator 25 abgetrennt wird, wird über eine Leitung 35
zurück in die erste Hydrolysierstufe geführt und zwar
zuerst zu einem Entspannungsgefäß 36, aus dem der durch
5 Entspannung freiwerdende Dampf, wie bereits oben erwähnt,
über die Leitung 12 als Heizdampf in den Kocher 11 der
ersten Stufe eingeleitet wird. Das entspannte Hydrolysat
der zweiten Stufe gelangt aus dem Entspannungsgefäß 36
über die Leitung 4 zur Vorimprägnierung der frischen Bio-
10 substanz in den Doppelwellenmischer 3 der ersten Hydroly-
sierstufe.

Wie sich aus dem Verfahrensschema der Fig. 1 insgesamt
ergibt, wird Frischdampf nur zum Beheizen des Kochers der
15 zweiten Stufe eingesetzt. Der Kocher der ersten Stufe wird
mit dem Entspannungsdampf aus dem Hydrolysat der zweiten
Stufe beheizt. Das Hydrolysat wird durch die gesamte An-
lage im Gegenstrom geführt und angereichert. Lediglich vor
der letzten Trennstufe hinter der zweiten Hydrolysierstufe
20 wird Washwasser zugegeben. Die dreistufige Hydrolysat-
abtrennung hinter dem zweiten Kocher wird im Gegenstrom
betrieben, und das in der ersten Trennstufe hinter dem
zweiten Kocher, nämlich in dem Schneckenseparator 25 ab-
getrennte Hydrolysat wird vollständig der Biosubstanz vor
25 der ersten Hydrolysierstufe zugegeben und innerhalb der
ersten Hydrolysierstufe mit dem Hydrolysat dieser Stufe
angereichert, wobei hinter dem Kocher der ersten Stufe
ebenfalls eine Gegenstromauswaschung stattfindet, so daß
das aufkonzentrierte Gesamthydrolysat beider Hydrolysier-
30 stufen aus der ersten Hydrolysat-trennstufe hinter dem
ersten Kocher abgeführt werden kann. Da als Aufschluß-
flüssigkeit in der ersten Hydrolysierstufe das mineral-
säurehaltige Hydrolysat der zweiten Hydrolysierstufe ver-
wendet wird, braucht hier auch nicht erneut Mineralsäure
35 zugegeben zu werden. Die Zugabe frischer Mineralsäure
erfolgt allein vor dem Kocher der zweiten Hydrolysier-
stufe. Auf die zusätzliche Darstellung an sich bekannter

- 1 Einrichtungen zum Steuern und Regeln des Prozeßablaufes wurde im Verfahrensschema der Fig. 1 absichtlich verzichtet.
- 5 In Fig. 2 ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens in Form eines vereinfachten Verfahrensschemas dargestellt, wobei hier jedoch nur die erste Hydrolysierstufe gezeigt ist, an die sich eine oder zwei weitere gleichartige Hydrolysierstufen anschließen können.
- 10 Die Verfahrensvariante der Fig. 2 unterscheidet sich von dem Verfahrensschema der Fig. 1 dadurch, daß sich an das Austragsende des Kochers 11 nicht ein mit diesem unter Druckabschluß stehender Schneckenseparator anschließt,
- 15 sondern daß lediglich ein Gefäß 40 vorgesehen ist, welches über die Blasleitung 15 mit dem Blastank 16 verbunden ist. Der Austrag aus dem Kocher 11 wird bei dieser Ausführungsform allein durch das Blasventil 17 reguliert. Zum Ausgleich für den fehlenden Schneckenseparator am
- 20 Kocherausgang ist bei der Variante der Fig. 2 eine dreistufige Hydrolysatabtrennung mittels Schneckenseparatoren 18, 41 und 42 hinter dem Blastank 16 vorgesehen, wobei keine dieser Trennstufen unter Druckabschluß steht.
- 25 Ein wesentliches Merkmal des in Fig. 2 wiedergegebenen Verfahrensschemas besteht darin, daß dort eine Leitung 43 in die Blasleitung 15 geführt ist, über die ein Neutralisationsmittel, vorzugsweise Kalkmilch, unmittelbar in die Blasleitung eingespritzt werden kann. Die Einmün-
- 30 dung der Leitung 43 in die Blasleitung 15, die aus geeigneten Einspritzeinrichtungen besteht, befindet sich bei der praktischen Ausführung vorzugsweise dicht hinter dem Blasventil, um durch die in der Blasleitung herrschende Turbulenz eine wirkungsvolle Durchmischung zwischen Reak-
- 35 tionsgemisch und Neutralisationsmittel zu erreichen, die praktisch zu einer schlagartigen Neutralisation des Reaktionsgemisches führen soll.

- 1 Der entscheidende Vorteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß der Blastank 16 und alle folgenden Aggregate dieser Stufe, insbesondere die Schneckenseparatoren 18, 41 und 42 nicht aus säurebeständigem Material ausgeführt
5 zu werden brauchen. Aus dem gleichen Grunde wurde bei dieser Variante auch auf die an sich günstige Anordnung eines Schneckenseparators unmittelbar am Austritt des Kochers 11 verzichtet.
- 10 Unter der Voraussetzung, daß in der zweiten (nicht dargestellten) Hydrolysierstufe in entsprechender Weise gearbeitet wird, ist es jedoch nicht möglich, das neutralisierte Hydrolysat der zweiten Stufe als Aufschlußflüssigkeit in die erste Stufe zurückzuführen, da die in ihm
15 enthaltene, als Katalysator notwendige Säure durch die Neutralisation beseitigt worden ist. Dementsprechend wird hier bereits der ersten Hydrolysierstufe frische Säure über eine Leitung 44 als Katalysator zugeführt. Die Einleitung erfolgt in den Doppelwellenmischer 3 und in den
20 Schneckenfüller 8.
- Bei Fehlern einer unter Druckabschluß arbeitenden ersten Hydrolysattrennstufe hinter dem Kocher der (nicht gezeigten) zweiten Hydrolysierstufe fällt dort auch nicht ge-
25 nügend unter Druck befindliches Hydrolysat an, aus welchem durch Entspannung der gesamte Heizdampf für den Kocher der ersten Stufe gewonnen werden könnte. Deshalb wird bei dieser Ausführungsform auch der Kocher 11 der ersten Stufe zumindest teilweise über eine Leitung 45 mit Frischdampf
30 beheizt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, aus einem dem Gefäß 40 hinter dem ersten Kocher 11 entsprechenden Gefäß hinter dem zweiten Kocher ohne eigentliche Separiervorrichtung ein Teil des Hydrolysates aus dem zweiten Kocher unmittelbar unter Druckabschluß abzuziehen, und durch
35 Entspannen dieses Hydrolysatanteiles einen Teil an Dampf zu gewinnen, der, wie im Ausführungsbeispiel der Fig. 2 gezeigt, über eine Leitung 46 als teilweiser Heizdampf

1 dem unter niedrigerem Druck arbeitenden Kocher 11 der ersten Stufe zugeführt werden kann. Diese Maßnahme ermöglicht es zumindest zum Teil, gewisse Vorteile der Schaltung nach Fig. 1 in den Verfahrensablauf nach Fig. 2
5 zu übernehmen.

Während nach dem Verfahrensschema der Fig. 1 das Hydrolysat vollständig im Gegenstrom durch die gesamte Anlage geführt wird, ist es bei der Zwischenneutralisation gemäß Fig. 2 nur möglich, die neutralisierten Hydrolysate der einzelnen Stufen als solche zusammenzuführen, um sie einer gemeinsamen Weiterverarbeitung zu unterziehen. Abgesehen von der vollständigen Gegenstromführung des Hydrolysates können die Verfahrensmerkmale beider Ausführungs-
15 formen jedoch auch kombiniert werden. So ist es möglich, auch bei einer Verfahrensführung nach Fig. 2 am Ausgang jedes Kochers jeweils eine unter Kocherdruck arbeitende Separiervorrichtung vorzusehen. Eine solche Maßnahme kann auch allein auf die zweite Hydrolysierstufe beschränkt
20 werden, da es dann zumindest möglich ist, das gesamte unter Druckabschluß gewonnene Hydrolysat der zweiten Stufe der Erzeugung von Kochdampf für die erste Stufe nutzbar zu machen. Der Nachteil gegenüber der Ausführungsform nach Fig. 2 besteht dann darin, daß zumindest
25 die vor dem Blastank angeordnete, unter Druckabschluß stehende Separiervorrichtung aus säurefestem Material gefertigt werden muß, da die Neutralisation erst in der Blasleitung hinter dieser Trennstufe stattfindet. Andererseits ist es nach der Verfahrensführung der Fig. 1 auch
30 möglich, das Reaktionsgemisch in der Blasleitung 15 der ersten Hydrolysierstufe zu neutralisieren, aber auf eine entsprechende Maßnahme in der zweiten Hydrolysierstufe zu verzichten. Damit können zumindest die Schneckenseparatoren 18 und 19 aus billigerem Material gefertigt
35 werden.

- 1 Mit einer Hydrolysieranlage entsprechend dem Verfahrensschema der Fig. 2 in zweistufiger Ausführung können aus einer Tonne trocken gedachter gemischter Biosubstanz, bestehend aus je ein Drittel Holz, Rest- und Abfallstoffen, 5 Getreidestroh und Müll-Altpapier etwa 500 kg Zucker, und zwar als Mischung aus Pentosen und Hexosen hergestellt werden. Die erforderliche Menge an Katalysator beträgt etwa 0,3 %, bezogen auf das eingesetzte Rohmaterial.
- 10 Dabei beträgt die Reaktionszeit in der ersten Hydrolysierstufe etwa 2 1/2 Minuten bei 180°C und die Reaktionszeit in der zweiten Hydrolysierstufe etwa 4 1/2 Minuten bei etwa 235°C. Das verbleibende Cellulignin nach der zweiten Stufe beträgt etwa 25 bis 28 % der Ausgangssubstanz und 15 genügt, um durch Verbrennung die erforderliche Prozeßwärme als Dampf mit einem Druck von etwa 28 bis 30 bar zu gewinnen.

In Fig. 3 sind die wesentlichen Teile einer Variante 20 einer Hydrolysierstufe schematisch dargestellt, die beispielsweise als erste Hydrolysierstufe dienen kann. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind auch hier Nebeneinrichtungen sowie die Darstellung der für den Fachmann im allgemeinen geläufigen Instrumentierung des Verfahrens- 25 ablaufes weggelassen.

In Fig. 3 ist links lediglich das Austragsende des Horizontalröhrenkochers 11 dargestellt, in dessen Innerem die den Materialtransport im Reaktionsraum bewirkende 30 Förderschnecke 80 angedeutet ist. Das Reaktionsgemisch gelangt am Ende des Kochers durch freien Fall wie bei der Ausführungsform nach Fig. 1 in einen Schneckenseparator 13, der zusammen mit dem Kocher unter Druckabschluß des Kocherinnenraumes arbeitet. Zu diesem Zweck ist der 35 perforierte Schneckenmantel 81 von einem druckdichten Gehäuse 82 umgeben, durch welches lediglich das Pfropfenrohr 83 des Schneckenseparators hindurchgeführt ist. Von

1 dem Pfropfenrohr 83 aus führt wie bei der Ausführungsform nach Fig. 1 eine durch ein Notventil 17 gesicherte Blasleitung 15 in den Blastank 16 für die Biomasse. Das Gehäuse 82 des Schneckenseparators 13 ist mit einem Abzugsstutzen 84 zum Abführen des sich zwischen Konusmantel 81 und Gehäuse 82 ansammelnden Hydrolysates versehen. Da dieser Hydrolysatraum ebenfalls unter Druck steht, ist an den Stutzen 84 ein Blasventil 85 angeschlossen, hinter dem das Hydrolysat entspannt und durch eine zweite Blasleitung 10 86 in einen Hydrolysatblastank 87 geblasen wird. Das Hydrolysat läuft von hier aus durch Schwerkraft in einen Hydrolysatsammelbehälter 88, von wo es mittels einer Pumpe 89 der weiteren Verarbeitung zugeführt wird. Wie sich aus der folgenden Beschreibung noch ergeben wird, handelt es sich 15 bei dem im Schneckenseparator 13 abgetrennten Hydrolysat um das konzentrierte und bereits neutralisierte Hydrolysat der letzten Trennstufe.

Der in den Blastanks 16 und 87 anfallende Brüddendampf wird 20 zweckmäßigerweise einer Wärmerückgewinnungseinrichtung 90 zugeführt, in der beispielsweise das Frischwasser für das letzte Auswaschen der Biomasse in der letzten Hydrolysatabtrennstufe beispielsweise bis auf 60° vorgewärmt werden kann.

25

Die Biomasse wird am unteren Ende des Blastanks 16 mittels einer Förderschnecke 91 abgezogen und über eine Stoffaufgabeeinrichtung 92 einer Doppelsiebpresse 93 zur weiteren Hydrolysatabtrennung zugeführt. Die Doppelsieb- 30 presse 93 hat ein endlos umlaufendes Untersieb 94 und ein endlos umlaufendes Obersieb 95, die zwischen einer Reihe von horizontalen Walzenpaaren 96 einen sich zunehmend verengenden Spaltbereich 97 bilden, in dem aus der zwischen die Siebe eingeführten Biomasse durch beide 35 Siebe hindurch unter dem Druck der Walzenpaare 96 Flüssigkeit abgetrennt wird, die in einer ersten Auffangwanne 98 aufgefangen wird. Das Untersieb 94 weist eine von

1 Walzen 99 getragene Vorlaufstrecke zur Aufgabe der Biomasse auf, über der zusätzlich eine angetriebene Egalisierwalze 100 angeordnet ist, um die auf dem Untersieb 94 liegende Biomasse vor Eintritt in den Spaltbereich 97
5 vorzuverdichten und zu egalisieren. Am Ende der ersten Flüssigkeitsabtrennstrecke mit den Walzenpaaren 96 sind die die Biomasse zwischen sich einschließenden Siebe 94 und 95 um einen Waschschuh 101 geführt, mit dem zweckmäßigerweise vorgewärmtes Frischwasser oder sonstiges
10 Waschwasser zum Auswaschen des letzten Hydrolysates in die Biomasse eingeführt wird. Hinter dem Waschschuh 101 durchlaufen die beiden Siebe in einem schräg ansteigenden Abschnitt drei Preßwalzenpaare 102. Vor dem zweiten und dritten Preßwalzenpaar 102 wird erneut Waschwasser
15 von oben auf die Siebe mittels Verteilerrohren 103 aufgegeben. Die von den Preßwalzenpaaren 102 aus der Biomasse abgetrennte Flüssigkeit wird in einer zweiten Auffangwanne 104 aufgefangen. Das in den Preßwalzenpaaren 102 durch das Obersieb 95 ausgepreßte Wasser kann infolge
20 der ansteigenden Siebführung durch jeweils in Förderrichtung gesehen vor jeder oberen Preßwalze angeordnete (nicht gezeigte) Auffangrinnen erfaßt und in die Auffangwanne 104 geleitet werden, ohne daß die Gefahr einer Rückbefeuchtung der Biomasse vor jedem Presseneinlauf
25 besteht. Die die Preßstrecke verlassende Biomasse gelangt durch Schwerkraft in eine Förderschnecke 105, mit der sie der weiteren Verwertung zugeführt wird.

Die Anlage verfügt über drei hintereinandergeschaltete,
30 im Gegenstrom betriebene Hydrolysatauswaschstufen, von denen in Förderrichtung der Biomasse gesehen, die erste durch den Schneckenseparator 13 gebildet wird und die beiden weiteren sich in der Doppelsiebpresse 93 befinden. Die einzelnen Hydrolysatauswaschkreisläufe ergeben sich
35 wie folgt:

1 Vor und zwischen den Preßwalzenpaaren 102 wird aus einer Frischwasserleitung 106 vorzugsweise mittels Prozeßabwärme vorgewärmtes Frischwasser aus einer Versorgungsleitung 106 zur letzten Hydrolysatauswaschung in die Biomasse 5 eingeführt. Das in dieser letzten Hydrolysatabtrennstufe in der Auffangwanne 104 gesammelte Waschwasser wird mittels einer Pumpe 107 über eine Leitung 108 durch Einspeisen in den Blastank 16 vor die zweite Hydrolysatabtrennstufe gegeben, welche durch den durch die Walzenpaare 10 paare 96 flankierten, horizontalen Entwässerungsabschnitt der Siebe 94 und 95 gebildet wird. Das von dieser Stufe in der Auffangwanne 98 aufgefangene Schwachhydrolysat wird mittels einer Druckerhöhungspumpe 109 über eine Leitung 110 in das Austragsende des Kochers 11 vor dem 15 Schneckenseparator 13 eingeführt. Im Schneckenseparator 13 wird dann das endgültige Hydrolysat höchster Konzentrationsstufe abgezogen und über den Blastank 87 und den Vorratsbehälter 88 der weiteren Verarbeitung zugeleitet.

20 Ein besonderes Merkmal der in Fig. 3 dargestellten Ausführungsform besteht darin, daß eine Neutralisationsmittelzugabeeinrichtung 111 vorgesehen ist, mit der Neutralisationsmittel unmittelbar in das durch die Leitung 110 geförderte Schwachhydrolysat eingeführt werden kann und 25 somit in das Austragsende des Kochers 11 gelangt, um das dort anfallende Reaktionsgemisch bereits vor Eintritt in den Schneckenseparator 13 zu neutralisieren, um ihm seine stark korrodierenden Eigenschaften zu nehmen. Durch diese Maßnahme ist es möglich, die Neutralisierung ohne Verwendung 30 weiteren Verdünnungswassers bereits vor der ersten Hydrolysatabtrennstufe im Kocher vorzunehmen. Hierdurch werden die Vorteile gemäß den Ausführungsformen der Fig. 1 und 2 praktisch vereinigt. Die Neutralisationsmittelzugabeeinrichtung 111 ist mit einer Bypassleitung 112 35 versehen. Angedeutet in Fig. 3 ist noch eine Katalysator- bzw. Säureaufbereitungseinrichtung 113, von der aus Katalysator unter Druck mittels eines oder mehrerer Ein-

1 führstutzen 114 an geeigneter Stelle in den Kocher 11 eingeleitet werden kann.

Die in Fig. 3 dargestellten, ein M enthaltenden Kreise
5 symbolisieren die Antriebsmotoren für die verschiedenen Aggregate.

Wie bereits weiter oben erwähnt, kann die Art der Einführung der Biomasse in den Horizontalröhrenkocher 11 von
10 Bedeutung sein. Fig. 4 zeigt hier eine räumlich-gegenständliche Anordnung des Schneckenfüllers 8 im Verhältnis zum Horizontalröhrenkocher 11, wie sie für die Anlagenausführung nach Fig. 3 vorgesehen, in dem Verfahrensschema aber nicht gezeigt ist. Bei bekannten Kochern, wie
15 sie für die Zellstoffherstellung verwendet werden, läßt man aus den weiter oben beschriebenen Gründen das Pfropfenrohr des Schneckenfüllers in ein senkrechtes Fallrohr 10 münden, wie dies bei den Ausführungsformen der Fig. 1 und 2 dargestellt ist. Es wurde nun gefunden, daß es unter den
20 Bedingungen für die Hydrolyse zerkleinerter Biosubstanz auch möglich ist, den Schneckenfüller 8 mit seinem Pfropfenrohr 115 (Fig. 4) unmittelbar in die Kocherröhre des Kochers 11 münden zu lassen. Hier ist eine Anordnung besonders zweckmäßig, bei der die Achse des Schneckenfüllers
25 8 zwar horizontal, aber im rechten Winkel zur horizontalen Achse des Kochers 11 verläuft, und bei der das Pfropfenrohr in etwa tangential in den oberen Bereich der Kocherröhre mündet, wie dies aus Fig. 4 hervorgeht. In Fig. 4 ist über dem Beschickungsende des Schnecken-
30 füllers 8 noch ein Zwischensilo 116 angedeutet, aus dem heraus die Biomasse mittels einer Förderschnecke 117 oder unmittelbar mittels eines vorgeschalteten Mischers in den Schneckenfüller 8 eingegeben werden kann.

35 Für den in Fig. 4 dargestellten unmittelbaren Anschluß des Schneckenfüllers 8 an die Kocherröhre 11 sind besondere Bedingungen für die Dimensionierung der Schnecke

- 1 und die Ausbildung des Pfropfenrohres erforderlich, um mit hoher Sicherheit ein gelegentliches Rückblasen des Kochers durch den Schneckenfüller 8 zu vermeiden. Es hat sich gezeigt, daß diese Bedingungen insbesondere dann er-
5 reicht werden können, wenn innerhalb des Schneckenfüllers zwischen Schneckeneintritt und Pfropfenrohr ein volumetrisches Verdichtungsverhältnis von mindestens 1:4 besteht und das Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Pfropfenrohres mindestens 2:1 beträgt. Dabei soll die
10 Schnecke dann insgesamt aber so dimensioniert sein, daß bei der vorgesehenen Materialbeschickung eine Dichte der Biomasse im Pfropfenrohr von mindestens 350 kg/m^3 erzeugt wird. Unter diesen Bedingungen kann bei einer direkten Verbindung zwischen Schneckenfüller und Kocher sicher ge-
15 arbeitet werden, wobei diese unmittelbare Verbindung für kurze Reaktionszeiten und einen schnellen Reaktionsablauf bevorzugt gewählt wird.

- Um den dabei erzeugten, in den Kocher eintretenden
20 Pfropfen verhältnismäßig hoher Dichte für den nachfolgenden Reaktionsprozeß wieder ausreichend zu disintegrieren, ist es zweckmäßig, die ohnehin für den Kochprozeß erforderliche Dampfzufuhr so anzuordnen, daß der Dampfeintritt unmittelbar hinter der Eintrittsstelle der
25 komprimierten Biomasse vorgesehen wird und derart auf den Pfropfen gerichtet ist, daß eine Disintegration durch den Dampf erfolgen kann.

1 Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von pentosan-
haltigen Hemicellulosen, Cellulose und entsprechenden
5 Verbindungen in pflanzlicher Biosubstanz zu Zuckern,
bei dem die in geeigneter Weise vorzerkleinerte Bio-
substanz in einer ersten Stufe unter Anwesenheit von
verdünnter Säure Temperatur- und Druckbedingungen un-
terworfen wird, bei denen im wesentlichen die Hemi-
10 cellulosen und nur teilweise die Cellulose während
einer ersten Reaktionszeit zu Pentosen und teilweise
Hexosen hydrolysiert werden, worauf das Reaktionsge-
misch einerseits plötzlich entspannt und andererseits
das Hydrolysat von der Biosubstanz abgetrennt wird,
15 in mindestens einer weiteren Stufe unter Anwesenheit
von verdünnter Mineralsäure und unter verschärften
Temperatur- und Druckbedingungen Cellulose in der
Biosubstanz während einer weiteren Reaktionszeit zu
Hexosen hydrolysiert wird, worauf erneut einerseits
20 das Reaktionsgemisch plötzlich entspannt und anderer-
seits das Hydrolysat von der Restbiosubstanz abge-
trennt wird,
und bei dem das neutralisierte Hydrolysat zur Gewin-
nung der Zucker in geeigneter Weise weiterverarbeitet
25 wird,
dadurch gekennzeichnet, daß die Einschleusung der
Biosubstanz in den unter Druck befindlichen Reaktions-
raum mittels einer einen Druckabschluß bildenden Füll-
schnecke (8, 19) erfolgt, in der in der Biosubstanz
30 enthaltene Luft und überschüssige Flüssigkeit weit-
gehend entfernt werden, die Hydrolyse in einem konti-
nuierlichen Horizontalröhrenkocher (11, 23) als Reak-
tionsraum in der Dampfphase durchgeführt und das
Hydrolysat in mehreren Trennstufen (z.B. 13, 18, 19)
35 aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

- 1 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Biomasse in der Füllschnecke (8) im Volumenver-
hältnis von mindestens 1:4 verdichtet und der im Aus-
trittsende der Füllschnecke (8) erzeugte Pfropfen auf
5 eine Pfropfendichte von mindestens 350 kg/m^3 gebracht
und durch ein Pfropfenrohr (115) mit einem Länge-zu-
Durchmesser-Verhältnis von mindestens 2:1 gedrückt wird,
und daß der Pfropfen nach Austritt aus dem Pfropfen-
rohr (115) durch Dampfbeaufschlagung für den Reaktions-
10 ablauf im Kocher (11) disintegriert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die mehrstufige Hydrolysatabtrennung ausschließlich nach
dem plötzlichen Entspannen des Reaktionsgemisches vorge-
15 nommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
eine Hydrolysatabtrennung in mindestens einer ersten
Trennstufe (13, 25) unter dem Druckabschluß des Reak-
20 tionsraumes (11, 23) erfolgt und die plötzliche Ent-
spannung erst nach dieser (diesen) Trennstufe(n) (13,
25) vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
25 das unter Druckabschluß abgetrennte Hydrolysat ge-
trennt von den Feststoffen plötzlich entspannt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
als Separiervorrichtung für die erste Trennstufe eine
30 unter Druckabschluß stehende Separierschnecke (13, 25)
verwendet wird, die unmittelbar an das Austrittsende
des Kochers (11, 23) angeschlossen ist, und daß das
plötzliche Entspannen des restlichen Reaktionsgemisches
aus dem Pfropfenrohr der Separierschnecke (13, 25)
35 heraus erfolgt.

- 1 7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
sich an das plötzliche Entspannen weitere Trennstufen
(18, 19; 29, 30) anschließen, in denen als Separier-
5 vorrichtungen Separierschnecken und/oder Doppelsieb-
pressen (93) verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
zwei oder mehr Trennstufen mittels einer Doppelsieb-
10 presse (93) durchgeführt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Hydrolysatabtrennung nach jeder Hydrolysierstufe
im Gegenstrom des Hydrolysates erfolgt, indem vor der
letzten Trennstufe im allgemeinen Frischwasser zuge-
15 geben und jeweils die in einer Trennstufe abgetrennte
Flüssigkeit vor der vorhergehenden Trennstufe zugegeben
wird, wobei das Hydrolysat im Fall des plötzlichen Ent-
spannens zwischen den Trennstufen für die Trennstufe(n)
vor der Entspannung auf das entsprechend höhere Druck-
20 niveau angehoben wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
außer in der letzten Hydrolysierstufe in jeder Hydro-
lysierstufe Hydrolysat aus der nächstfolgenden Hydro-
25 lysierstufe als säurehaltige Aufschlußflüssigkeit ver-
wendet wird und allein das in der ersten Trennstufe
nach der ersten Hydrolysierstufe abgetrennte Hydroly-
sat der Weiterverarbeitung zugeführt wird.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das Hydrolysat jeder Hydrolysierstufe unmittelbar der
Weiterverarbeitung zugeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
35 daß die Neutralisation des Hydrolysats vor oder bei
der plötzlichen Entspannung des jeweiligen Reaktions-
gemisches erfolgt, indem das Neutralisationsmittel,

- 1 vorzugsweise Kalkmilch, in das Austragsende des Horizontalröhrenkochers (11) oder in die in den Entspannungsraum führende Blasleitung (15) eingeführt wird.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisation des Hydrolysats vor der ersten, unter Druckabschluß stehenden Trennstufe (13) durch Einführen des Neutralisationsmittels in das Austragsende des Horizontalröhrenkochers (11) erfolgt.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch auch nach der plötzlichen Entspannung in dem Entspannungsraum unter einem gewissen Überdruck gehalten wird, um den bei Entspannung freierwerdenden Dampf verwerten zu können.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die vorzerkleinerte Biosubstanz mit der säurehaltigen, wässrigen Aufschlußflüssigkeit vor Einbringen in die Füllschnecke der ersten Hydrolysierstufe vorimprägniert wird.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die säurehaltige, wässrige Aufschlußflüssigkeit unmittelbar in den unter Druck befindlichen Reaktionsraum eingespritzt wird.
- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Biosubstanz auf Korngrößen von etwa 0,1-3 mm, vorzugsweise 1-2 mm, zerkleinert wird.
- 30 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem in Weiterverarbeitung des Hydrolysats die neutralisierte mineralische Säure in Form eines Salzes dieser Säure aus dem Hydrolysat abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die in der letzten Stufe des
- 35

- 1 Verfahrens anfallende, weitgehend aus Lignin bestehen-
de Restbiosubstanz zusammen mit dem Salz einer zwei-
stufigen Verbrennung unterzogen wird, bei der in der
ersten Verbrennungsstufe reduzierend und in der zwei-
5 ten Verbrennungsstufe oxidierend gearbeitet wird, um
das mineralische Säureanhydrid und das Neutralisa-
tionsmittel zurückzugewinnen.
19. Anlage zur kontinuierlichen Hydrolyse von pentosan-
10 haltigen Hemicellulosen, Cellulose und entsprechenden
Verbindungen in pflanzlicher Biosubstanz zu Zuckern,
bei dem die in geeigneter Weise vorzerkleinerte Bio-
substanz in einer ersten Stufe unter Anwesenheit von
verdünnter Säure Temperatur- und Druckbedingungen
15 unterworfen wird, bei denen im wesentlichen die Hemi-
cellulosen und nur teilweise die Cellulose während
einer ersten Reaktionszeit zu Pentosen und teilweise
Hexosen hydrolysiert werden, worauf das Reaktionsge-
misch einerseits plötzlich entspannt und andererseits
20 das Hydrolysat von der Biosubstanz abgetrennt wird,
in mindestens einer weiteren Stufe unter Anwesenheit
von verdünnter Mineralsäure und unter verschärften
Temperatur- und Druckbedingungen Cellulose in der
Biosubstanz während einer weiteren Reaktionszeit zu
25 Hexosen hydrolysiert wird, worauf erneut einerseits
das Reaktionsgemisch plötzlich entspannt und anderer-
seits das Hydrolysat von der Restbiosubstanz abge-
trennt wird,
und bei dem das neutralisierte Hydrolysat zur Gewin-
30 nung der Zucker in geeigneter Weise weiterverarbeitet
wird,
dadurch gekennzeichnet, daß jede Hydrolysierstufe
als Reaktionsraum einen kontinuierlich betriebenen
und im Innern mit Horizontalförderorganen versehenen
35 Horizontalröhrenkocher (11, 23) aufweist, der ein-
gangsseitig mit einem Schneckenfüller (8, 19) mit
konischer Schnecke und perforiertem Konusmantel zum

1 Einschleusen der Biosubstanz in den Reaktionsraum ver-
bunden ist, und dessen Austragsende mit einer den aus-
gangsseitigen Druckabschluß des Reaktionsraumes bil-
5 denden Austragseinrichtung versehen ist, die über
eine Blasleitung (15, 27) mit einem zyklonartig aus-
gebildeten Blastank (16, 28) verbunden ist.

20. Anlage nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß
die erste Separiervorrichtung zur Abtrennung des
10 Hydrolysates in einer Hydrolysierstufe ein unmittel-
bar an das Austragsende des Röhrenkochers (11, 23)
angeschlossener und zusammen mit dem Kocher unter
Druckabschluß stehender und gleichzeitig die Austrags-
einrichtung bildender Schneckenseparator (13, 25) ist,
15 dessen perforierter Konusmantel (66) von einem druck-
dichten Gehäuse (71) umgeben ist.

21. Anlage nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß
hinter dem auf den unter Druckabschluß stehenden
20 Schneckenseparator (13, 25) angeschlossenen Blastank
(16, 28) weitere Separiervorrichtungen in Form von
Schneckenseparatoren (18, 19; 29, 30) und/oder Doppel-
siebpressen (93) angeschlossen sind.

25 22. Anlage nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß
die Schneckenseparatoren von im wesentlichen gleicher
Bauart sind wie der Schneckenfüller.

23. Anlage nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß
30 im Fall einer weiteren Hydrolysierstufe der Schnecken-
füller (19, 42) für den folgenden Röhrenkocher (23)
gleichzeitig als letzte Separiervorrichtung der vor-
hergehenden Stufe dient.

35 24. Anlage nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß
die weiteren Separiervorrichtungen aus mindestens
einer Doppelsiebpresse (93) bestehen, die mit zwei

- 1 Preßstrecken (96; 102) mit getrennten Hydrolysatauf-
fangeinrichtungen (98; 104) zur Durchführung einer
zweistufigen Hydrolysatabtrennung versehen ist.
- 5 25. Anlage nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß
zwischen den beiden Preßstrecken (96; 102) eine Zu-
führeinrichtung (101) für Frischwasser oder hydroly-
sathaltiges Waschwasser vorgesehen ist.
- 10 26. Anlage nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß
das Pfropfenrohr (115) des Schneckenfüllers (8) un-
mittelbar in die Kocherröhre (11) mündet.
- 15 27. Anlage nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß
unmittelbar hinter dem Austrittsende des Pfropfen-
rohres (115) im Kocherinnenraum Dampfzuführeinrich-
tungen vorgesehen sind.
- 20 28. Anlage nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Verhältnis von Länge zu Durchmesser
des Pfropfenrohres (115) mindestens 2:1 und das volu-
metrische Verdichtungsverhältnis der Schnecke vom
Schneckeneintritt bis zum Pfropfenrohr mindestens
1:4 beträgt.

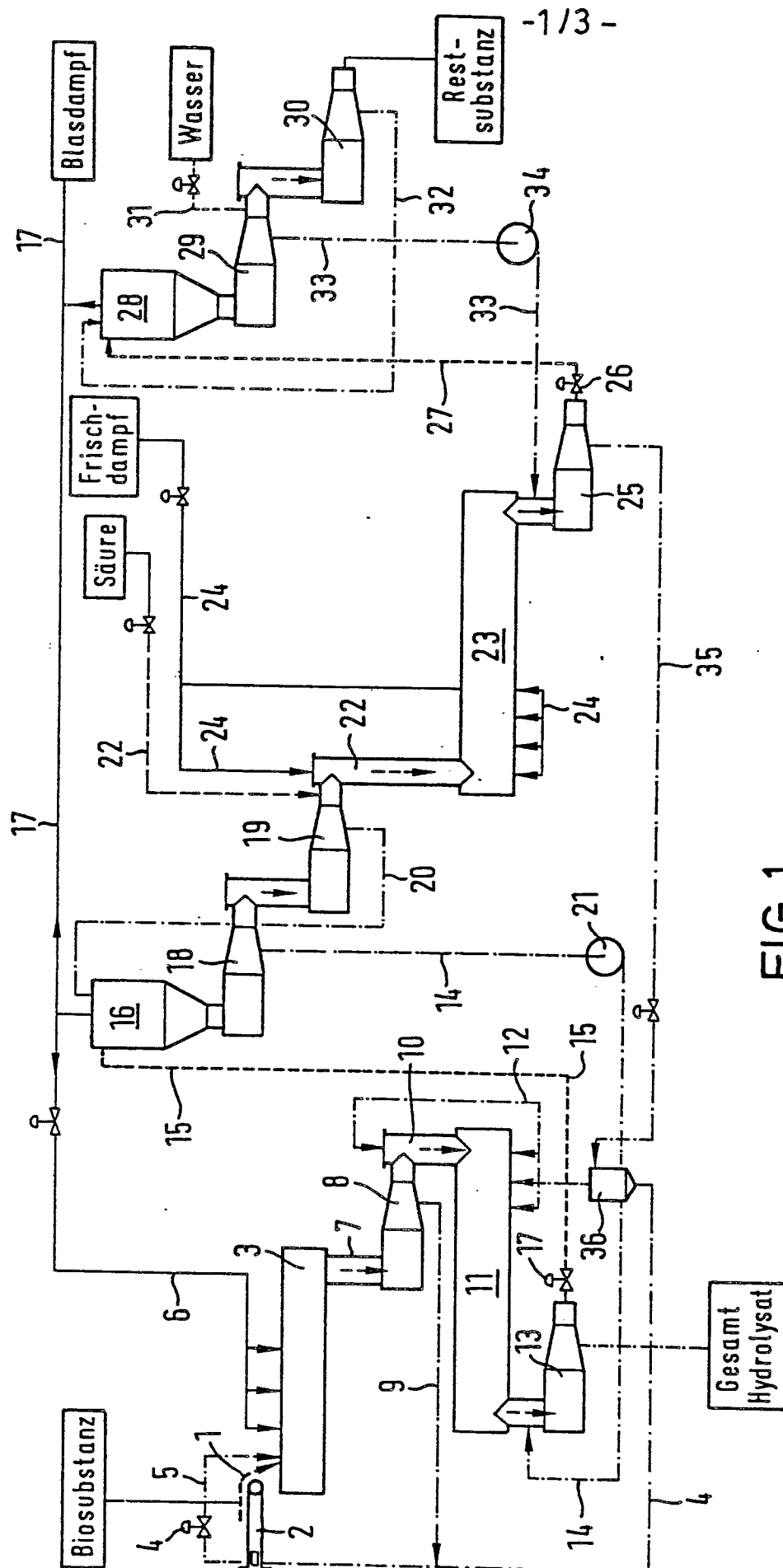


FIG. 1

-2/3-

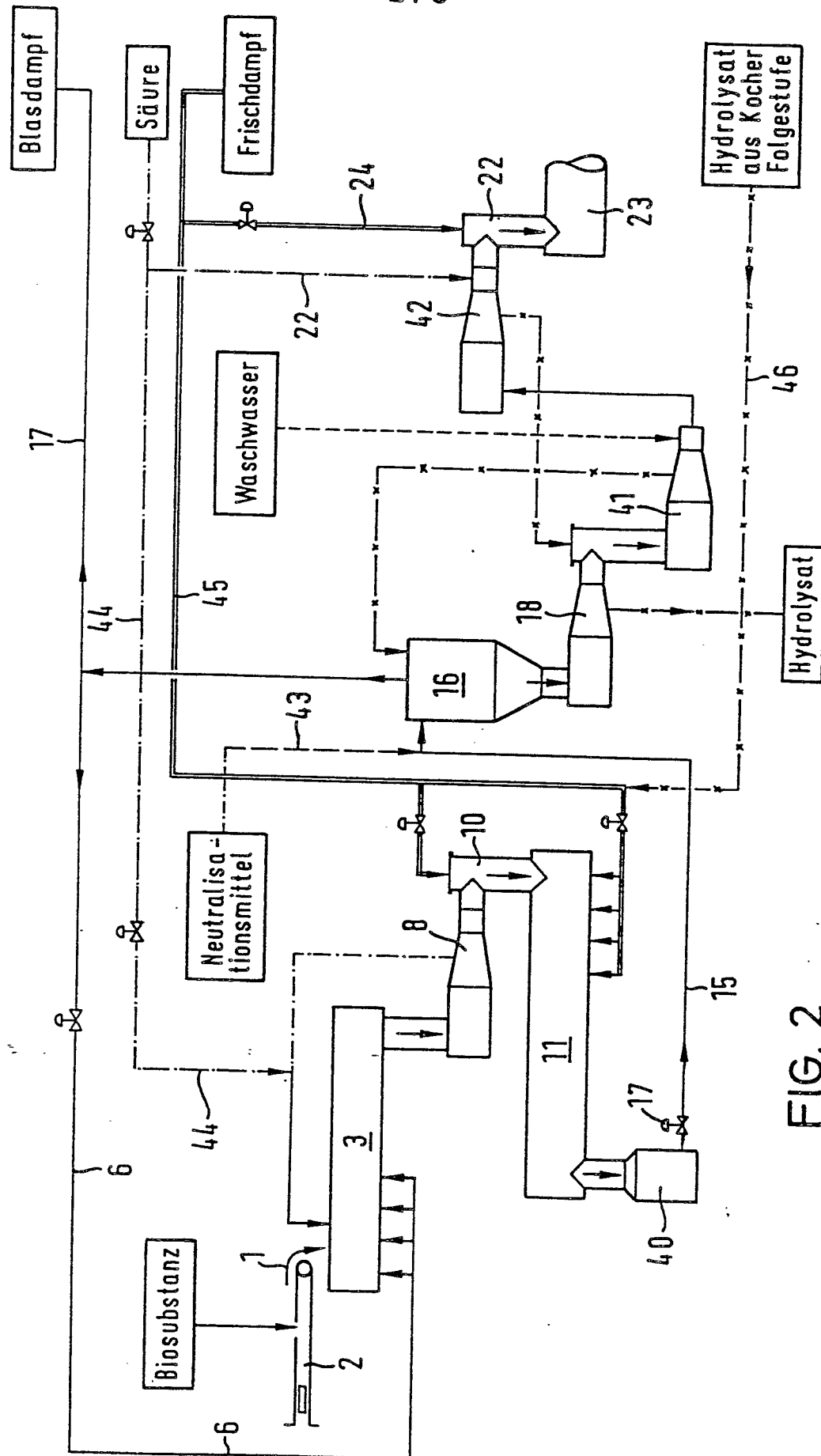


FIG. 2

- 3/3 -

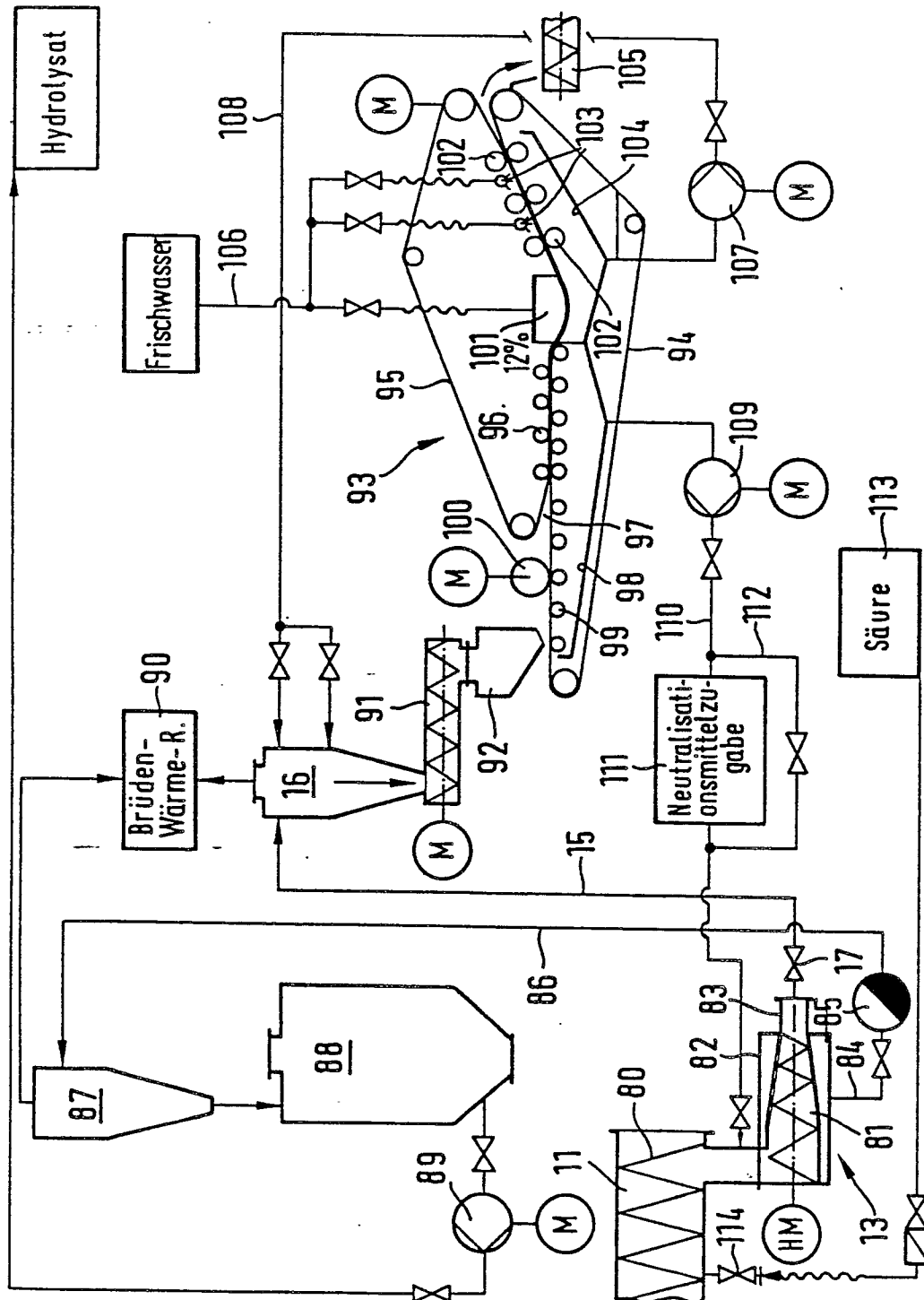


FIG. 3

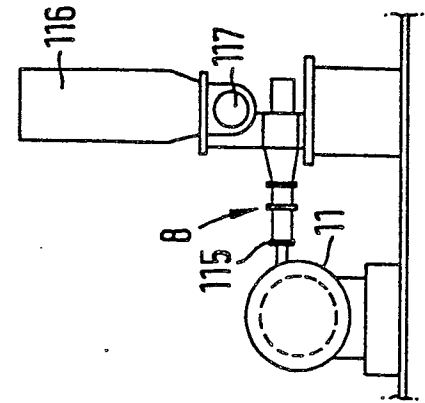


FIG. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0035679

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 1260

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	WO - A - 79/00119 (BAU- UND FORSCHUNGSGESELLSCHAFT THERMO-FORM)		C 13 K 1/02
A	DE - A - 2 324 022 (GEBRUDER SULZER)		
A	US - A - 4 025 356 (GUSTAF ARTHUR NYMAN)		
A	US - A - 1 677 406 (JOHN PERL)		
-----			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 13 K 1/02 13/00 D 21 C 3/20 11/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt,			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 16.06.1981	Prüfer LENSEN	