



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 035 679
A1

(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 Horizontalröhrenkocher 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 Hydrolysatabwäsche in einer Doppelsiebpresse (93). Im Austragsende des Kochers (11) wird bereits eine Neutralisation (114) des sauren Hydrolysats vorgenommen.

A1
679 679

EP 0 035

...

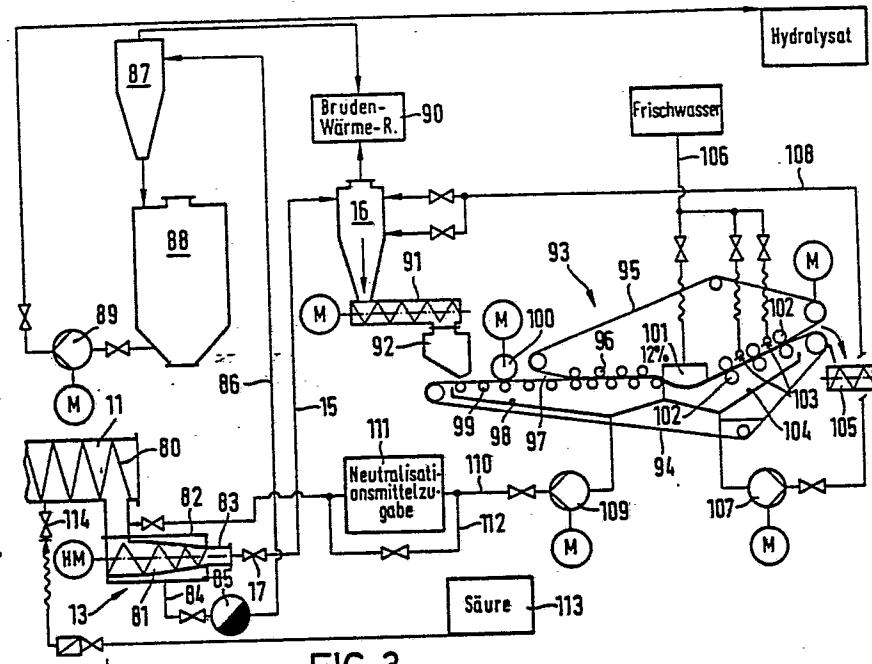


FIG. 3

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 und entsprechenden Verbindungen in pflanzlicher Biosubstanz zu Zuckern, bei dem die in geeigneter Weise vorzerkleinerte Biosubstanz
5 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 Durchführung eines solchen Verfahrens.

5

Die industrielle Erzeugung von Zucker aus cellulosehaltigen Rohmaterialien, insbesondere aus Holz in Hackschnitzelform, ist während des letzten Krieges jahrelang durchgeführt worden, bis durch die günstigeren wirtschaftlichen Verhältnisse nach dem letzten Krieg die Holzverzuckerung 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 herangezogen werden können. In diesem Zusammenhang rückt auch die aus wirtschaftlichen Gründen in der Zwischenzeit aufgegebene Verzuckerung von cellulosehaltiger, pflanzlicher Biosubstanz wieder in den Blickpunkt des Interesses, da sich die so erzeugten Zucker zumindest teilweise 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 Holzverzuckerungsanlagen arbeiteten weitgehend nach dem bekannten Percolationsverfahren nach Scholler, welches in dem deutschen Patent 640 775 beschrieben ist. Bei dem rein diskontinuierlich arbeitenden Percolationsverfahren nach Scholler werden etwa 100 m^3 große Apparate verwendet. In der flüssigen Kochphase wird das Holz mit verdünnter Schwefelsäure über mehrere Stunden bei $160/180^\circ\text{C}$ gekocht und dann die dabei entstehenden Xylosen und Glykosen ausgewaschen. Die Auswaschung erfolgt nach bestimmten Prin-

1 zipien, 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 beispiels-
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.

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 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 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 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 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 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
Ppropfenrohr hinausgepreßt wird. Das Ppropfenrohr kann
derart gewählt werden, daß der Ppropfen bei kontinuier-
licher Einspeisung des Materials in einen unter Druck
befindlichen Behälterraum einen ausreichenden Druckab-
10 schlüß 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 Flüssigkeit 5 in Berührung. Bei Verfahrensvarianten mit nicht sehr kurzen Reaktionszeiten wird die Biosubstanz zweckmäßigerweise vor Eintritt in die erste Hydrolysierstufe unter intensivem Mischen mit der mineralsäurehaltigen Aufschlußflüssigkeit vorimprägniert. Für eine einwandfreie Impräg-10 nierung muß dabei mit einem bestimmten Flüssigkeitsüberschuss gearbeitet werden, der ohne weiteren Verfahrensschritt mittels der dem Kocher vorgesetzten Füllschnecke 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 mineralesaure Katalysatorlösung 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 Hydrolyse bei kürzesten Reaktionszeiten und mit geringstmöglichen Flüssigkeitsüberschuss in der Dampfphase durchzuführen, wobei sich erhebliche unmittelbare Energieeinsparungen 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 Blasleitung in einen zyklonartigen Blastank erfolgen. In diesem Fall der Verfahrensführung schließt sich die Abtrennung 35 des Hydrolysates von dem Reaktionsgemisch an das plötzliche Entspannen, nämlich das Ausblasen des Reaktionsge-

1 misches aus dem Kocher an. Die mehrstufige Abtrennung des Hydrolysates aus dem Reaktionsgemisch erfolgt zweckmäßig-
gerweise im Gegenstrom des Hydrolysates, wobei unter Ab-
trennung hier praktisch eine Gegenstromwäsche mit mög-
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-
ten Mantel versehen, brauchen aber, sofern sie nicht zum
Arbeiten gegen einen Behälterdruck benötigt werden, kei-
nen druckabschließenden Ppropfen 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 Doppelsieb presse 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 ansteigenden Vorpressenpartie wird durch mechanische Pressung der Entwässerungsvorgang fortgesetzt. Aufgrund der 5 ansteigenden Siebführung ist es möglich, im Obersieb hinter den einzelnen Preßstellen Wasserabführinnen anzutragen und das ins Obersieb entweichende Preßwasser abzuleiten, ehe es wieder von der Stoffbahn aufgenommen wird. Auf diese Weise wird eine Rückbefeuhtung weitgehend vermieden.

Bei einer sehr vorteilhaften Verfahrensausgestaltung findet die Hydrolysatabtrennung zumindest in der ersten Trennstufe noch unter dem Druckabschluß des Reaktionsraumes statt, wobei das plötzliche Entspannen des Reaktionsgemisches in den Blastank hinein erst nach dieser ersten Trennstufe vorgenommen wird. In diesem Fall besteht die erste Separierzvorrichtung aus einem Schneckenseparator, der unmittelbar an das Austragsende des Röhrenkochers angeschlossen ist und mit dem Kocher eine unter Druckabschluß befindliche Einheit bildet. Zu diesem Zweck ist der Schneckenseparator außerhalb seines konischen, perforierten Mantels mit einem im Abstand vom Mantel angeordneten, druckfesten Gehäuse versehen, 15 durch welches lediglich das Ppropfenrohr am Ende des Schneckenmantels hindurchgeführt ist. In dem druckfesten Gehäuse sammelt sich die abgetrennte Flüssigkeit an, die über eine Austrittsleitung unter Druck oder über ein Druckentspannungsventil abgezogen werden kann. Aus dem Ppropfenrohr des Schneckenseparators 20 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 25 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 entsprechende Druckniveau des Kocherausgangs angehoben werden.

Diese Ausgestaltung des Verfahrens bzw. der zur Durchführung des Verfahrens vorgesehenen Anlage weist den Vorteil auf, daß auf ein getrenntes Blasventil für die Festsubstanz am Kocher, welches u.U. eine gewisse Störanfälligkeit aufweist, verzichtet werden kann. Der austragsseitige Druckabschluß des Kochers wird allein durch die Separierschnecke und deren konischen Mantel gebildet. Das dosierte Austragen des Reaktionsgemisches aus dem Kocher 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 umgebenden Gehäuse erfolgen kann. Ein weiterer Vorteil dieser 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 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 dann gegeben, wenn die Hydrolysate der einzelnen Hydrolysierstufen nicht jeweils unmittelbar der Weiterverarbeitung zugeführt werden sollen.

Zum Erzielen eines minimalen Einsatzes an mineralsaurem Katalysator ist es zweckmäßig, wie oben beschrieben vorzugehen 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 zuzu-
15 führen.

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 an-
25 schließenden Anlagenaggregate einschließlich des Blastanks, vor allem aber die weiteren Separierzvorrichtungen 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 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 fin-
den, diese Separierschnecken im wesentlichen in gleicher
Weise ausgeführt sein können wie die Füllschnecken der
Kocher. Hierdurch ergeben sich anlagetechnisch erhebliche
5 Vereinfachungen. Da die Füllschnecken ohnehin dazu dient,
überschüssige Flüssigkeit aus der Biosubstanz zu beseiti-
gen, bevor diese in den Kocher eintritt, kann die Füll-
schnecke auch gleichzeitig dazu eingesetzt werden, Reste
des in der vorangegangenen Stufe erzeugten Hydrolysates
10 aus der Masse abzutrennen.

Bei Horizontalröhrenkochern, wie sie von der Zellstoff-
herstellung her bekannt sind, ist zwischen Füllschnecke
und eigentlicher Kocherröhre im allgemeinen ein senkrech-
15 tes 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 Mün-
dung, einen sogenannten "blow back damper" anzuordnen,
20 mit der bei versagendem Druckabschluß durch den Material-
pfropfen ein Ausblasen des Kochers unterbunden werden
kann.

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

1 teilhaft, zu diesem Zweck hinter der Mündung der Füllschnecke Dampfzuführungen im Innern des Kochers vorzusehen.

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 säurehaltigen Aufschlußflüssigkeit vorzuimprägnieren. Dies kann beispielsweise durch intensives Mischen der Substanz 10 mit der Aufschlußflüssigkeit im Überschuß in einem an sich bekannten Zweiwellenmischer erfolgen. Die überschüssige Aufschlußflüssigkeit wird dann in der Füllschnecke des Kochers wieder entfernt. Bei sehr kurzen Reaktionszeiten kann es u.U. erforderlich sein, auf die Vorim- 15 prägnierung zu verzichten. In diesem Fall wird die Aufschlußflüssigkeit 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 Lufteinschlüsse vermindert werden, und für den Kochvorgang vorzuwärmen.

Für eine einwandfreie Durchführbarkeit des beanspruchten 25 Verfahrens ist der Zustand der der ersten Stufe zugeführten Biosubstanz von Belang. Deshalb kann es erforderlich sein, daß die Biosubstanz vor ihrer Imprägnierung mit der Aufschlußflüssigkeit oder vor dem Vorwärmen einer Staubabscheidung 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 Zweiwellen- mischer 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 Verfahren kommen, wie an sich bekannt, Mineralsäuren, vorzugsweise 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 auszukommen. 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 angestrebt 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 möglichst wieder zurückzugewinnen. Die Entfernung der Säuren aus dem Hydrolysat erfolgt im allgemeinen bei der Neutralisation durch Ausfällen bestimmter Salze der Säuren. Bei einer bevorzugten Weiterbildung des beanspruchten Verfahrens werden die aus dem Hydrolysat ausgefällten Salze zusammen mit der den Hydrolyseprozeß verlassenden, restlichen Biosubstanz, die im wesentlichen nur noch aus Lignin besteht, einer zweistufigen Verbrennung unterzogen, bei der in der ersten Verbrennungsstufe reduzierend,
30 d.h. mit CO-Überschuß und in der zweiten Verbrennungsstufe oxidierend gearbeitet wird, um das mineralische Säureanhydrid und das Neutralisationsmittel zurückzuge-
35 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 Kalziumsilfat ausgefällt. Bei der gemeinsamen Verbrennung
5 des Kalkes zusammen mit der Biomasse, wobei letztere als Energiequelle dient, wird in der reduzierenden Verbrennungsstufe 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 Verfahrens geeignete Anlage. Die obige Beschreibung der für das Verfahren erfindungswesentlichen Merkmale ist weitgehend auch auf die zugehörige Anlage anwendbar.

20

Die Horizontalröhrenkocher können jeweils aus einer oder mehreren Röhren bestehen, je nach erforderlicher Durchsatzmenge und Reaktionszeit. Im Fall von mehreren horizontalen 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 Fortbewegungsmittel 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 zweckmäßi-
gerweise 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 Doppel-
wellenmischer 3 wird die Flüssigkeit von den zwei ro-
tierenden Schnecken des Mischers intensiv mit der Bio-
35 substanz vermischt, wobei die Flüssigkeit das feuchte
Rohmaterial durchdringt, um es für den schnellen Dampf-
phasenaufschluß vorzubereiten. Von der Austragsöffnung

1 des Doppelwellenmischers fällt die imprägnierte Biosubstanz durch Schwerkraft durch einen Fallschacht 7 in die Zuführöffnung des Schneckenfüllers 8, der Teil des Kochers ist. Im Schneckenfüller 8 wird die Biosubstanz 5 durch die in dem Schneckenfüller drehbar gelagerte Füllschnecke in den die Schnecke umgebenden Konusmantel gepreßt, wodurch ein dichter Ppropfen gebildet wird, welcher den eingesseitigen Druckabschluß des Kocherinnenraumes 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 Schneckenfüller 8 wird weiterhin der größte Teil der in der Biosubstanz enthaltenen Luft entfernt und die Füllschnecke 15 transportiert das Material mit geringem Feuchtigkeitsgehalt in den Kocher, wodurch Kochdampf gespart wird und die Hydrolyse in der Dampfphase erleichtert wird.

Von der Auslaßöffnung des Schneckenfüllers 8 fällt die Biosubstanz durch eine als Fallschacht 10 ausgebildete Kammer, 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 Geschwindigkeit verändert werden kann, um die Verweilzeit der 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 Zweiröhrenkocher oder als Kocher mit noch mehreren Kocher- 30 röhren ausgebildet werden.

Der Kocher 11 wird über eine Leitung 12 mit mehreren Kocheranschlüssen mit Dampf beheizt, der im vorliegenden Ausführungsbeispiel, wie weiter unten noch erläutert werden 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-
5 separators 13 wird dem Reaktionsgemisch über eine Leitung 14 Hydrolysat aus der im Gegenstrom betriebenen zweiten Hydrolysattrennstufe zugeführt. Das durch den Konusmantel des Schneckenseparators 13 abgetrennte Hydrolysat, welches bei der Schaltung des Ausführungsbeispiels das Gesamthydrolysat aus beiden dargestellten Hydrolysierstufen
10 ist, verläßt hier die Hydrolyseanlage und wird der vorgesehenen Weiterverarbeitung zugeleitet. Das verengte Mundstück des Schneckenseparators 13 ist über eine Blasleitung 15 mit einem zyklonartig ausgebildeten Blastank 16 verbunden, 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 bestimmt. Die Hydrolysatabtrennung erfolgt durch das Druck-
20 gefälle zwischen dem Innenraum des Kochers 11 bzw. des Schneckenseparators 13 und dem dessen Konusgehäuse umgebenden Außenraum. Eine zusätzliche Preßwirkung durch die Schnecke kann vorteilhaft sein, ist aber nicht unbedingt erforderlich.

25

Die nach Abtrennen des Gesamthydrolysates im Schnecken-
separator 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 freiwerdenden Dampf aufzufangen und dem Prozeß wieder zuzuführen. Ein Teil dieses Blasdampfes wird, wie bereits erwähnt, über die Leitung 6 dem Doppelwellenmischer 3 zugeführt. 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 Ausführungsbeispiel 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 denjenigen der ersten Hydrolysierstufe. Der Kocher 23 ist an
15 seinem Austragsende mit einem Schneckenseparator 25 verbunden, der über eine mit einem zusätzlichen Blasventil 26 versehene Blasleitung 27 mit einem Blastank 28 in Verbindung 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 Restbisubstanz verläßt hier den Prozeß und wird zweckmäßigerweise 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 Prozeßwasser sein kann. Das letzte, in dem Schneckenseparator 30 abgetrennte Waschhydrolysat wird über eine Leitung 32 in den Blastank 28 und damit vor den die zweite Hydrolysatabtrennstufe bildenden Schneckenseparator 29 zurückgeführt. 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 Waschwasser 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 Hydrolysattrennstufe 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 Hydrolyserstufe gezeigt ist, an die sich eine oder zwei weitere gleichartige Hydrolyserstufen 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 Einmündung 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-
- 30 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 genügend 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 25 beheizt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, aus einem dem Gefäß 40 hinter dem ersten Kocher 11 entsprechenden Gefäß 30 hinter dem zweiten Kocher ohne eigentliche Separievorrichtung 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 ge-10 mäß 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 Schnekkensparatoren 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 Ppropfenrohr 83 des Schneckenseparators hindurchgeführt ist. Von

1 dem Ppropfenrohr 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 Brüdendampf 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 Doppelsiebpresse 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 30 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 Waschsenschuh 101 geführt, mit dem zweckmäßigerweise vorgewärmtes Frischwasser oder sonstiges 10 Waschwasser zum Auswaschen des letzten Hydrolysates in die Biomasse eingeführt wird. Hinter dem Waschsenschuh 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 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 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 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 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 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 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 Ppropfenrohr des Schneckenfüllers in ein senkreiches 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 Ppropfenrohr 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 Ppropfenrohr in etwa tangential in den oberen Bereich der Kocherröhre mündet, wie dies aus Fig. 4 hervorgeht. In Fig. 4 ist über dem Beschickungsende des Schneckenfüllers 8 noch ein Zwischensilo 116 angedeutet, aus dem heraus die Biomasse mittels einer Förderschnecke 117 oder unmittelbar mittels eines vorgeschalteten Mischers 30 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 Ppropfenrohres 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 Schneckeintritt und Ppropfenrohr ein volu-
metrisches Verdichtungsverhältnis von mindestens 1:4 be-
steht und das Verhältnis von Länge zu Durchmesser des
Ppropfenrohres 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 Ppropfenrohr 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 Ppropfen verhältnismäßig hoher Dichte für den nachfol-
genden Reaktionsprozeß wieder ausreichend zu disinte-
grieren, ist es zweckmäßig, die ohnehin für den Koch-
prozeß erforderliche Dampfzufuhr so anzuordnen, daß der
Dampfeintritt unmittelbar hinter der Eintrittsstelle der
25 komprimierten Biomasse vorgesehen wird und derart auf den
Ppropfen gerichtet ist, daß eine Disintegration durch den
Dampf erfolgen kann.

1 Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Hydrolyse von pentosanhaltigen Hemicellulosen, Cellulose 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, 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 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, worauf erneut einerseits das Reaktionsgemisch plötzlich entspannt und andererseits das Hydrolysat von der Restbiosubstanz abgetrennt wird, und bei dem das neutralisierte Hydrolysat zur Gewinnung der Zucker in geeigneter Weise weiterverarbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Einschleusung der Biosubstanz in den unter Druck befindlichen Reaktionsraum mittels einer einen Druckabschluß bildenden Füllschnecke (8, 19) erfolgt, in der in der Biosubstanz enthaltene Luft und überschüssige Flüssigkeit weitgehend entfernt werden, die Hydrolyse in einem kontinuierlichen Horizontalröhrenkocher (11, 23) als Reaktionsraum in der Dampfphase durchgeführt und das Hydrolysat in mehreren Trennstufen (z.B. 13, 18, 19) aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

- 1 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Biomasse in der Füllschnecke (8) im Volumenverhältnis von mindestens 1:4 verdichtet und der im Austrittsende der Füllschnecke (8) erzeugte Ppropfen auf eine Ppropfendichte von mindestens 350 kg/m^3 gebracht und durch ein Ppropfenrohr (115) mit einem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von mindestens 2:1 gedrückt wird, und daß der Ppropfen nach Austritt aus dem Ppropfenrohr (115) durch Dampfbeaufschlagung für den Reaktionsablauf im Kocher (11) disintegriert wird.
- 5
10
15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrstufige Hydrolysatabtrennung ausschließlich nach dem plötzlichen Entspannen des Reaktionsgemisches vorgenommen wird.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hydrolysatabtrennung in mindestens einer ersten Trennstufe (13, 25) unter dem Druckabschluß des Reaktionsraumes (11, 23) erfolgt und die plötzliche Entspannung erst nach dieser (diesen) Trennstufe(n) (13, 25) vorgenommen wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das unter Druckabschluß abgetrennte Hydrolysat getrennt von den Feststoffen plötzlich entspannt wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Separierzvorrichtung für die erste Trennstufe eine 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 Ppropfenrohr der Separierschnecke (13, 25) heraus erfolgt.
- 35

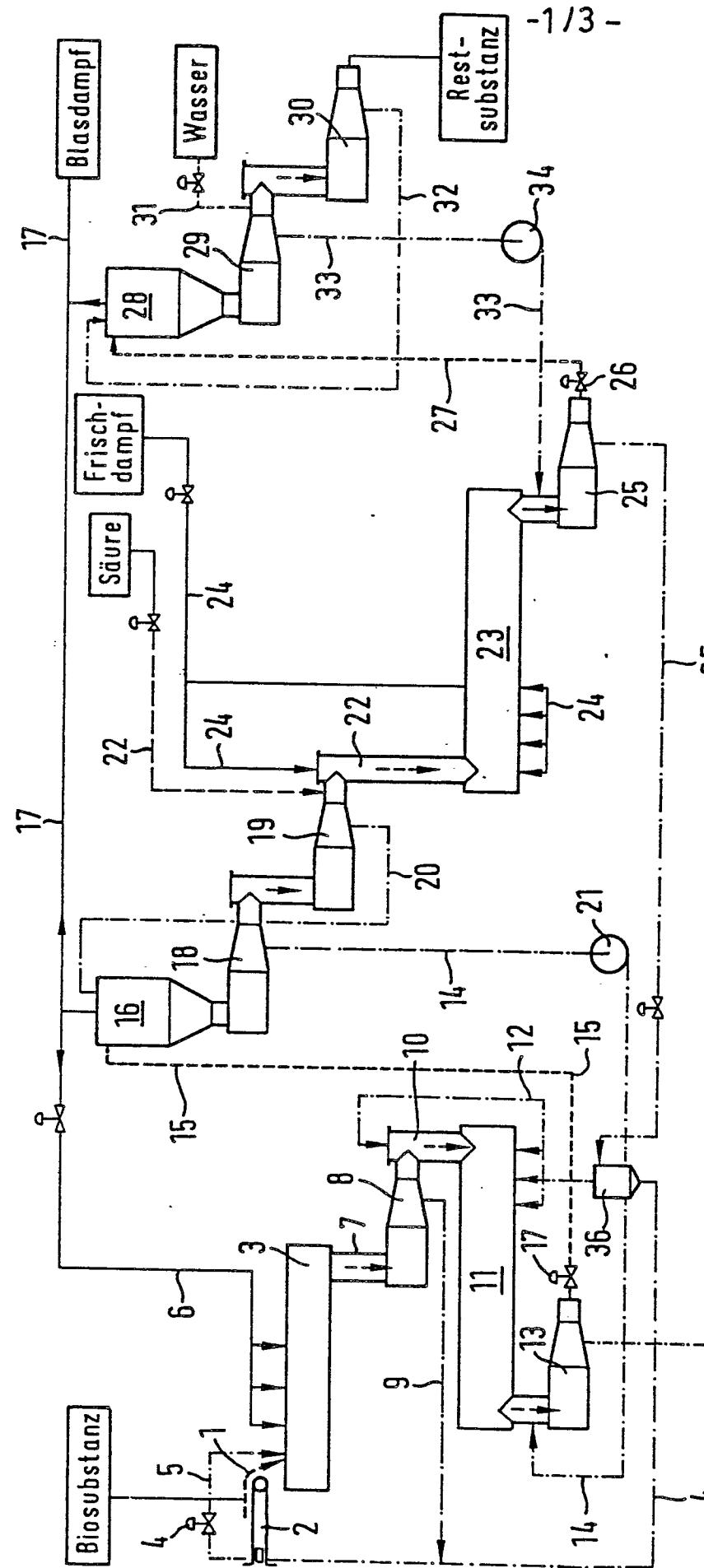
- 1 7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich an das plötzliche Entspannen weitere Trennstufen (18, 19; 29, 30) anschließen, in denen als Separiervorrichtungen Separierschnecken und/oder Doppelsiebpressen (93) verwendet werden.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehr Trennstufen mittels einer Doppelsieb presse (93) durchgeführt werden.
- 10 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 zugegeben und jeweils die in einer Trennstufe abgetrennte Flüssigkeit vor der vorhergehenden Trennstufe zugegeben wird, wobei das Hydrolysat im Fall des plötzlichen Entspannens zwischen den Trennstufen für die Trennstufe(n) vor der Entspannung auf das entsprechend höhere Druckniveau angehoben wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß außer in der letzten Hydrolysierstufe in jeder Hydrolysierstufe Hydrolysat aus der nächstfolgenden Hydrolysierstufe als säurehaltige Aufschlußflüssigkeit verwendet wird und allein das in der ersten Trennstufe nach der ersten Hydrolysierstufe abgetrennte Hydrolysat der Weiterverarbeitung zugeführt wird.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrolysat jeder Hydrolysierstufe unmittelbar der Weiterverarbeitung zugeführt wird.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisation des Hydrolysats vor oder bei der plötzlichen Entspannung des jeweiligen Reaktionsgemisches 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 freiwerdenden 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 bestehende Restbiosubstanz zusammen mit dem Salz einer zweistufigen Verbrennung unterzogen wird, bei der in der ersten Verbrennungsstufe reduzierend und in der zweiten Verbrennungsstufe oxidierend gearbeitet wird, um das mineralische Säureanhidrid und das Neutralisationsmittel zurückzugewinnen.
- 5
19. Anlage zur kontinuierlichen Hydrolyse von pentosanhaltigen Hemicellulosen, Cellulose 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, 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 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, worauf erneut einerseits das Reaktionsgemisch plötzlich entspannt und andererseits das Hydrolysat von der Restbiosubstanz abgetrennt wird,
- 10
- 20
- 25
- 30
- 35
- und bei dem das neutralisierte Hydrolysat zur Gewinnung der Zucker in geeigneter Weise weiterverarbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß jede Hydrolyserstufe als Reaktionsraum einen kontinuierlich betriebenen und im Innern mit Horizontalförderorganen versehenen Horizontalröhrenkocher (11, 23) aufweist, der eingangsseitig mit einem Schneckenfüller (8, 19) mit konischer Schnecke und perforiertem Konusmantel zum

- 1 Einschleusen der Biosubstanz in den Reaktionsraum verbunden ist, und dessen Austragsende mit einer den ausgangsseitigen Druckabschluß des Reaktionsraumes bildenden Austragseinrichtung versehen ist, die über eine Blasleitung (15, 27) mit einem zyklonartig ausgebildeten Blastank (16, 28) verbunden ist.
- 5
20. Anlage nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Separiervorrichtung zur Abtrennung des Hydrolysates in einer Hydrolysierstufe ein unmittelbar an das Austragsende des Röhrenkochers (11, 23) angeschlossener und zusammen mit dem Kocher unter Druckabschluß stehender und gleichzeitig die Austragseinrichtung bildender Schneckenseparator (13, 25) ist, dessen perforierter Konusmantel (66) von einem druckdichten Gehäuse (71) umgeben ist.
- 10
- 15
21. Anlage nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß hinter dem auf den unter Druckabschluß stehenden Schneckenseparator (13, 25) angeschlossenen Blastank (16, 28) weitere Separiervorrichtungen in Form von Schneckenseparatoren (18, 19; 29, 30) und/oder Doppelsiebpressen (93) angeschlossen sind.
- 25
22. Anlage nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Schneckenseparatoren von im wesentlichen gleicher Bauart sind wie der Schneckenfüller.
- 30
23. Anlage nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall einer weiteren Hydrolysierstufe der Schneckenfüller (19, 42) für den folgenden Röhrenkocher (23) gleichzeitig als letzte Separiervorrichtung der vorhergehenden 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- füreinrichtung (101) für Frischwasser oder hydroly- sathaltiges Waschwasser vorgesehen ist.
- 10 26. Anlage nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Ppropfenrohr (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 Ppropfen- rohres (115) im Kocherinnenraum Dampfzufüreinrich- tungen vorgesehen sind.
- 20 28. Anlage nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekenn- zeichnet, daß das Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Ppropfenrohres (115) mindestens 2:1 und das volu- metrische Verdichtungsverhältnis der Schnecke vom Schneckeneintritt bis zum Ppropfenrohr mindestens 1:4 beträgt.



一
EIG

-213-

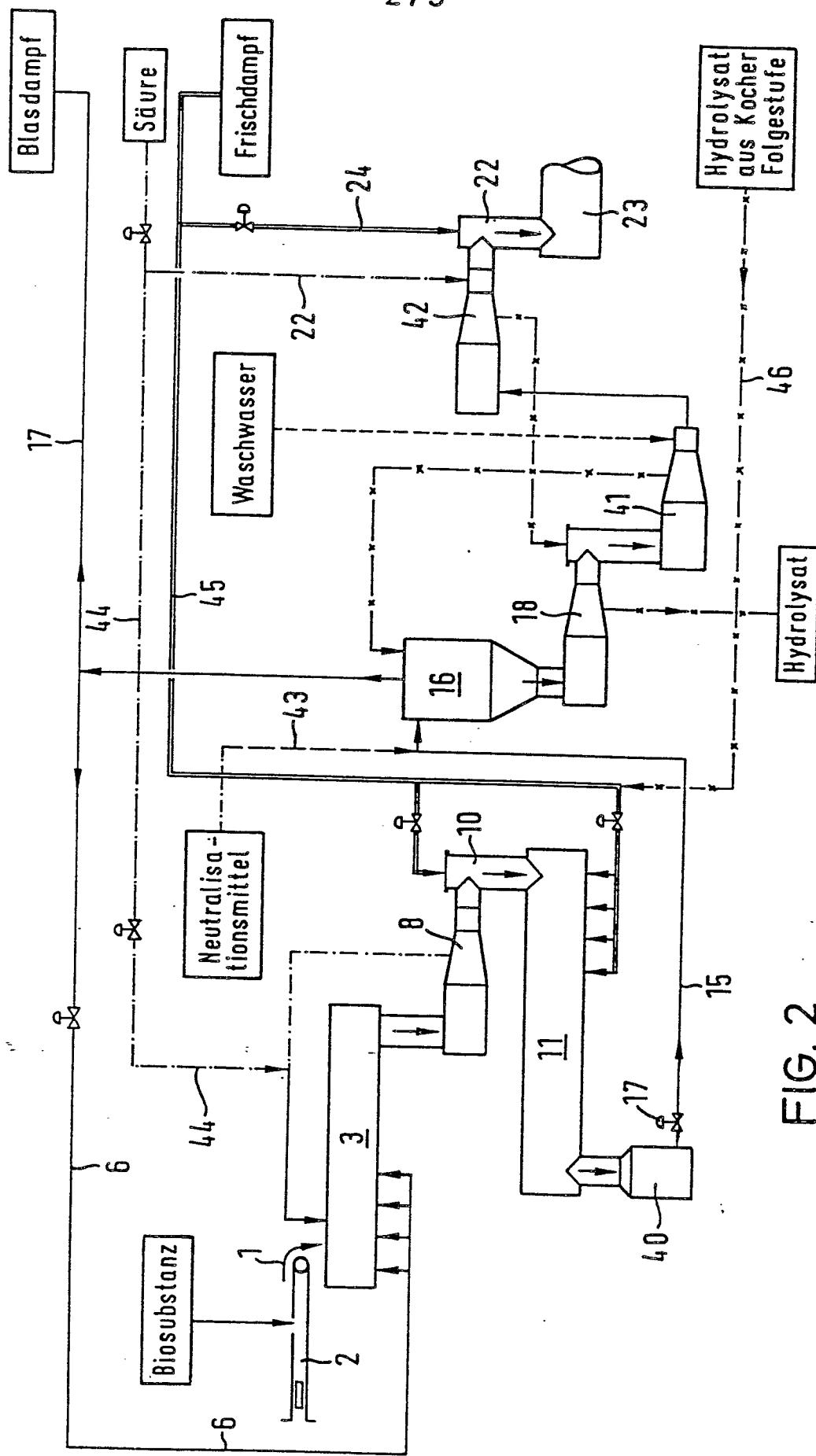


FIG. 2

-3/3-

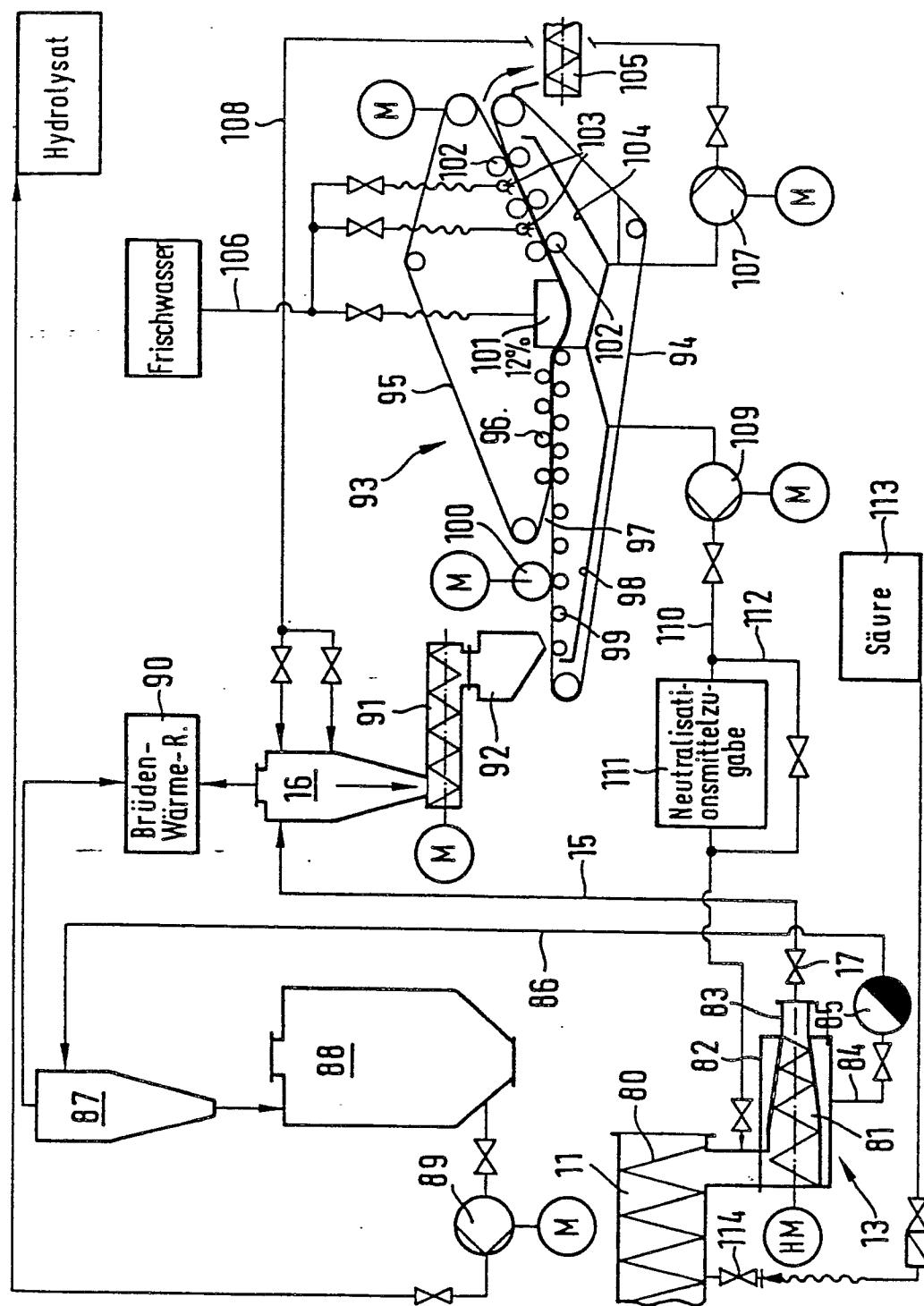
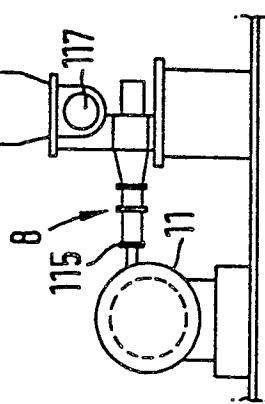


FIG. 3

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)		
<hr/>			
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)			
C 13 K 1/02 13/00 D 21 C 3/20 11/00			
<hr/>			
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			
<hr/>			
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16.06.1981	Prüfer LENSSEN