



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **245 823 A1**

4(51) B 01 J 3/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 286 389 8

(22) 22.01.86

(44) 20.05.87

(71) VEB Zellstoff und Papier – Stammbetrieb, 8312 Heidenau, Pirnaer Straße 31–33, DD

(72) Killenberg, Ernst, Dr. Dipl.-Ing.; George, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung von technologischen Prozessen unter erhöhtem Druck**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung von technologischen Prozessen in der Chemie, der Pharmazie und der Lebensmittelindustrie unter erhöhtem Druck, wobei ein definiertes Temperatur-Zeitregime eingehalten werden muß. Sie hat sich das Ziel und die Aufgabe gestellt, durch entsprechende barometrische Höhe des Reaktionssystems und ein entsprechend geführtes Temperatur-Zeitregime die Zuführung der Reaktionspartner bei Normaldruck zu gewährleisten und das zugesetzte, zum Teil stückige Reaktionsgut zu zerkleinern. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, indem entsprechend der erforderlichen Reaktionstemperatur in einer Zone und des sich dort dabei einstellenden Druckes das Reaktionssystem senkrecht oder schräg so konstruiert wird, daß der barometrische Druck der Reaktionsmediensäule eine Erhitzung des Mediums an dieser Stelle auf die erforderliche Temperatur, die über dem Siedepunkt bei Normaldruck liegt, ermöglicht. Wird mit unterschiedlichen Medien gearbeitet, die veränderte Reaktionstemperaturen erfordern, so können durch Veränderung des Neigungswinkels des Reaktors diese eingestellt werden bzw. durch Veränderung der Füllhöhe optimale Verhältnisse geschaffen werden. Das Verfahren ist für alle Reaktionen unter Einsatz erhöhter Drücke anwendbar, wobei die erforderliche barometrische Höhe die Druckgrenze limitiert.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung von technologischen Prozessen unter erhöhtem Druck, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Form eines senkrechten oder geneigten Reaktionsrohres oder einer Kaskade kommunizierender senkrecht angeordneter oder schräg übereinander korrosionsgeschützter Einzelreaktionsgefäße eine solche barometrische Höhe im flüssigen Reaktionsmedium erreicht wird, daß die erforderliche Reaktion bei der vorgegebenen Temperatur, die über dem Siedepunkt des Mediums liegt, vorgenommen werden und gleichzeitig ein der Technologie entsprechendes Temperaturregime mit Bereichen von ansteigenden und fallenden Temperaturen durchgeführt werden kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung von technologischen Prozessen in der Chemie, der Pharmazie und der Lebensmittelindustrie unter erhöhtem Druck, wobei ein definiertes Temperatur-Zeitregime eingehalten werden muß.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Technologische Prozesse in der chemischen und pharmazeutischen sowie der Lebensmittel- und ähnlich gelagerten Industrie, die die Einhaltung eines definierten Temperatur- und Zeitprogrammes mit Aufheizen, Verweilzeiten, Abkühlen, erfordern, wobei mit mehr oder minder großen Rühr- oder Schereffekten gearbeitet wird, werden im allgemeinen im diskontinuierlichen Verfahren durchgeführt. Dabei ist es häufig, daß um diese Reaktionen überhaupt in ökonomisch vertretbarer Zeit ablaufen lassen zu können, Drücke bis 10 kp/cm², entsprechend dem Dampfdruck der eingesetzten Lösungen und Temperaturen bis 180°C auftreten und die Verfahren in geschlossenen Aggregaten durchgeführt werden. In der Mehrzahl der Fälle werden dabei Stoffe eingesetzt, die veredelte Oberflächen für alle mit den Medien in Berührung kommenden Teilen erfordern.

Hauptsächlich erfolgt die Veredlung der Oberflächen dabei durch Emaillierung. Trotz des Vorliegens fast gleicher Ausdehnungskoeffizienten von oberflächenveredeltem Material und den tragenden Teilen, wie Stählen unterschiedlicher Zusammensetzung, kommt es durch die periodisch auftretenden Spannungen während der Aufheiz- und Abkühlphase, verbunden mit den mechanischen Einflüssen durch die Misch- und Rührvorgänge während der Durchführung des Verfahrens, zu Spannungsrissen in der oberflächenveredelnden Schicht, wobei besonders bei stahlkorrodierenden Flüssigkeiten eine Zerstörung der gesamten Apparatur nur eine Frage der Zeit wird. Außerdem bringen diskontinuierlich betriebene Reaktoren eine wesentlich geringere Raum-Zeit-Ausbeute als kontinuierliche Prozesse.

Um Reaktionstemperaturen über den Siedepunkt des eingesetzten Lösung- oder Reaktionsmittels zu erreichen, ist die Durchführung der Reaktionen in hermetisch geschlossenen Systemen erforderlich. Bei Chargenbetrieb entstehen dabei mehr oder minder große Aufwendungen, um den druckdichten Abschluß der Reaktionsgefäße zu gewährleisten.

Eine Vielzahl von Reaktionen erfordert keine intensiv hohen Drücke und damit verbundene Temperatursteigerungen, sondern diese laufen bereits bei 10 bis 30°C über dem Siedepunkt der flüssigen Reaktionsmedien mit ökonomisch vertretbarer Geschwindigkeit ab. Trotzdem bereitet die kontinuierliche Zuführung von festen Medien durch Zuführungsschleusen infolge des auftretenden mechanischen Abriebes bzw. der Korrosion der der Kombination beider Einflüsse Schwierigkeiten, da die Verfügbarkeit an resistenten Materialien sehr gering ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Reaktionen von festen Stoffen mit oder in korrosiven flüssigen Medien, die den Einsatz von emaillierten oder anders geschützten Gefäßen erfordern und die nur eine relativ geringe Erhöhung der Reaktionstemperatur über den Siedepunkt der Flotte und damit korrelierenden Druck erfordern, um ökonomisch vertretbare Reaktionszeiten zu erhalten, kontinuierlich durchzuführen und gleichzeitig den Eintrag der festen, zum Teil stückigen Reaktionspartner, bei Normaldruck ohne den Einsatz von hermetisch abschließenden Zuführungseinrichtungen, wie Schleusen u. ä. vorzunehmen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch entsprechende barometrische Höhe des Reaktionssystems und ein entsprechend geführtes Temperatur-Zeit-Regime die Zuführung der Reaktionspartner bei Normaldruck zu gewährleisten und das zugesetzte, zum Teil stückige Reaktionsgut zum korrosiven flüssigen Medium durch entsprechende Einrichtungen zu zerkleinern, wobei die Desintegration durch die ablaufenden chemischen Reaktionen unterstützt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, indem entsprechend der erforderlichen Reaktionstemperatur in einer Zone und des sich dort dabei einstellenden Druckes das Reaktionssystem senkrecht oder schräg konstruiert wird, daß der barometrische Druck der Reaktionsmediensäule eine Erhitzung des Mediums an dieser Stelle auf die erforderliche Temperatur,

die über dem Siedepunkt bei Normaldruck liegt, ermöglicht. Wird mit unterschiedlichen Medien gearbeitet, die veränderte Reaktionstemperaturen erfordern, so können durch Veränderung des Neigungswinkels des Reaktors diese eingestellt werden bzw. durch Veränderung der Füllhöhe optimale Verhältnisse geschaffen werden. Im Reaktionssystem soll sich dabei durch eine entsprechende Wärmezu- und -abführung ein Temperaturgradient einstellen. Die entsprechenden Temperaturen sind so zu wählen, daß an möglichst tiefer Stelle die höchste Temperatur vorliegt und am oberen Ende des offenen Systems die niedrigste Temperatur vorliegt. Ist eine Abkühlung des Mediums erforderlich, kann als kommunizierendes System gegenläufig mit sinkenden Temperaturen ein ähnliches Reaktionssystem aufsteigend angeordnet werden.

Die Medien können dabei durch eigenes Gefälle durch das System fließen, indem gemäß den technologischen Vorgaben eine entsprechende Menge kontinuierlich über ein Sperrsystem am unteren Ende des Reaktionssystems abgezogen wird, während drucklos am oberen Ende eine entsprechende Zuführung von den in Reaktion zu bringenden Stoffen erfolgt. Das aufzugebene Gut, das mit den Flüssigkeiten in Reaktion treten soll, kann dabei auch stückiger Natur sein. Durch entsprechende Aggregate kann die Desintegration während des Reaktionsprozesses unterstützt werden, so daß der Auftrag der Produkte mit herkömmlichen bekannten Einrichtungen, wie korrosionsgeschützten Schneckenpumpen, vorgenommen werden kann. Für die Reaktion können dabei Systeme zylindrischer, rohrartiger Form mit glattem Durchgang oder kommunizierende Einzelsysteme, z. B. in Form von Reaktionsbehältern mit und ohne Rührereinrichtung, zum Einsatz gelangen.

Das Verfahren ist für alle Reaktionen unter Einsatz erhöhter Drücke anwendbar wobei die erforderliche barometrische Höhe die mögliche Druckgrenze limitiert. Es können damit alle Reaktionen niederer oder höherer Ordnung realisiert werden, wobei durch entsprechende Temperaturzonen und deren Dimensionierung ein definiertes Temperatur-Zeitprogramm vorgenommen werden kann. Das Verfahren kann auch für Flüssig-Reaktionen Anwendung finden.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand nachstehender Ausführungsbeispiele näher erläutert werden:

Beispiel 1

Die Erzeugung von mikrokristallinen Cellulosepulvern erfolgt im allgemeinen in der Form, daß cellulosische Ausgangsmaterialien im bestimmten Flottenverhältnis von 1:8 bis 1:20 mit Mineralsäuren bis zu einem definierten level-off-degree of Polymerisation (LODP) depolymerisiert werden. Diese Reaktion ist eine Zeitreaktion, bei der der am Ende resultierende Polymerisationsgrad von den Ausgangsmaterialien, deren Vorgeschichte und hauptsächlich von der Säurekonzentration und der Temperatur der heterogenen Reaktion bestimmt werden. Im allgemeinen wird dabei so verfahren, daß chargenweise nach Eintragung des cellulosischen Materials ein bestimmtes Temperaturprogramm mit Aufheizen, Reaktionszeit und Abkühlen gefahren wird. Zur Durchführung des Prozesses gemäß dem Erfindungsanspruch wird das cellulosische Ausgangsmaterial mit einer Flotte von 1:10 bis 1:15 intensiv vermischt und einer aus hintereinandergeschalteten emaillierten Rührgefäßen gebildeten Kaskade zugeführt; die übereinander angeordnet sind. Das Temperaturregime wird dabei so gestaltet, daß der Einführung der Reaktionspartner bei einer Temperatur von 50°C erfolgt und in Richtung der Kaskade absteigend die Temperatur von Stufe zu Stufe, jeweils realisiert durch ein emailliertes Rührgefäß, um 10°C gesteigert wird, so daß bei einer Zahl von insgesamt 10 Stufen die untere letzte Einrichtung eine Temperatur von 130–140°C aufweist, was etwa einem Dampfdruck des Wassers von 3–4 kp/cm² entspricht. Wählt man als cellulosisches Ausgangsmaterial Zellstoff für Regeneratfaserherstellung, so ist bei der gewählten Temperatur und einer Verweilzeit von 15 min je Temperaturstufe eine Konzentration an Mineralsäuren von etwa 0,2 N erforderlich.

Die einzelnen emaillierten Gefäße sind dabei entweder vollständig mit dem Hydrolysemedium gefüllt oder sie werden durch auf definierte Drucke eingestellte Inertgaspolster mit bestimmten Füllmengen beaufschlagt.

Kontinuierlich wird am Ende der Kaskade die Hydrolyseflüssigkeit samt Medium abgezogen, mit herkömmlichen Wärmetauschern auf die geforderte Temperatur gebracht und dem technologischen Schema gemäß weiterverarbeitet. Die Anordnung der einzelnen Rührgefäße und die Gesamthöhe der Anlage werden so gewählt, daß ein Temperaturgradient gemäß den technologischen Forderungen eingehalten werden kann und auf Grund der resultierenden Flüssigkeitssäule das Verfahren bei der vorgesehenen Höchst-Temperatur mit drucklosem Eintrag der Medien durchgeführt werden kann.

Da durch die Depolymerisation des cellulosischen Ausgangsmaterials dessen Quellverhalten vermindert wird, ist bei intensiver Rührung in den einzelnen Stufen ein definierter Abbaugrad einstellbar und ein störungsfreier Durchfluß der Medien durch die Apparatur garantiert.

Beispiel 2

Die Herstellung mikrokristalliner Cellulosen durch Depolymerisation bis zum LODP wird in der Form kontinuierlich vorgenommen, daß anstelle der Kaskade mit Einzelmischgefäßen in emaillierter Form unter Einsatz von verdünnten Mineralsäuren unter Druck ein senkrechtes oder geneigtes Reaktionsrohr verwendet wird, das über seiner Höhe einen Temperaturbereich von 50°C am oberen Ende zu 120–130°C am unteren Ende aufweist, wobei die erforderlichen Temperaturen durch entsprechende Heizzonen erreicht werden. Zur intensiven Durchmischung sind in bestimmten Abständen Propellerrührwerke angebracht, die einzelne Zonen homogenisieren. Die Rohrdimension wird so gewählt, daß der Konvektion durch den technologischen Fluß entgegengewirkt wird und dabei gleichzeitig das erforderliche Temperaturregime eingehalten werden kann.

Das Flottenverhältnis wird so eingestellt, daß eine Konsistenz des Mediums entsteht, die besonders bei noch höheren Polymerisationsgraden eine Zirkulation des Hydrolysemediums erschwert.

Bei Temperaturen von 120–130°C tritt bei einer Mineralsäurekonzentration von 0,2–0,5 N der Abbau zum LODP auf, dabei wird die Konsistenz wesentlich gemindert.

Während der Rohrdurchmesser eine Frage der durchzusetzenden Menge und des Temperaturregimes ist, ist die hydrostatische Reaktions-Rohrhöhe so zu wählen, daß dem bei der höchsten Reaktionstemperatur auftretenden Wasserdampfdruck ein entsprechenden hydrostatischer Druck einschließlich eines Sicherheitsbetrages von 10% entgegensteht. Bei einem Durchsatz von 7,5 t/h, einem Flottenverhältnis von 1:8 und einer Maximaltemperatur von 150°C resultieren dabei nachstehende Maße:

25000 mm Höhe des Reaktionsrohres ab Reaktionszone von 130°C
910 mm Durchmesser des Reaktionsrohres.

Wie im Beispiel 1 angeführt, wird das Medium kontinuierlich zugeführt und zur Weiterverarbeitung ebenso ab unteren Ende des Reaktionsrohres abgezogen.
