

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82109718.5

(51) Int. Cl.³: C 13 K 1/02

(22) Anmeldetag: 21.10.82

(30) Priorität: 24.10.81 DE 3142215

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.83 Patentblatt 83/18

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

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: Erckel, Rüdiger, Dr.
Staufenstrasse 16
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

(72) Erfinder: Franz, Raimund, Dr.
Johann-Strauss-Strasse 36
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

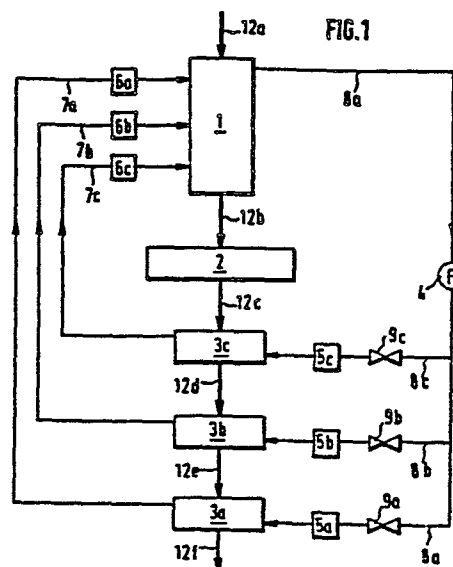
(72) Erfinder: Woernle, Rolf, Dr.
Hubertusstrasse 13
D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

(72) Erfinder: Riehm, Theodor, Dr.
Bothestrasse 30
D-6900 Heidelberg(DE)

(54) Verfahren zum Aufschluss von zellulosehaltigem Material mit gasförmigem Fluorwasserstoff.

(57) Das kontinuierliche Verfahren zum Ausschluß von zellulosehaltigem Material (Substrat) erfolgt durch Sorption von gasförmiger HF in einem Sorptionsreaktor (1) und anschließende Desorption in n Stufen, die in n gasdicht voneinander getrennten Reaktoren ablaufen. Das Substrat wird durch eine gasdichte Schleuse in den Sorptionsreaktor (1) eingebracht, durchläuft diesen und gelangt dann nacheinander durch gasdichte Schleusen in einen Verweilreaktor (2) und in den ersten (3c), zweiten (3b), ... n-ten Desorptionsreaktor, aus dem es dann ausgetragen wird. Die Desorption erfolgt jeweils durch Einwirken eines von den n Inertgasströmen auf das Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei der jeweilige Inertgasstrom mit dem bei der Desorption frei werdenden HF angereichert wird. Die unterschiedlich mit HF angereicherten Gasströme läßt man auf das Substrat in Sorptionsreaktor (1) derart einwirken, daß die Gasströme niedriger HF-Konzentration auf unbeladenes oder noch wenig mit HF beladenes Substrat und danach die Gasströme höherer HF-Konzentration auf stärker mit HF beladenes Substrat einwirken. Der aus den einzelnen Gasströmen entstandene Gesamtgasstrom (8a) verläßt nach erfolgter Sorption den Sorptionsreaktor (1) weitgehend an HF verarmt und wird entweder nach Aufteilung in Einzelgasströme den Desorptionsstufen zugeführt oder er durchläuft zunächst die letzte Desorptionsstufe (3a) und wird danach aufgeteilt und

in die anderen Desorptionsstufen geleitet, um nach Passieren derselben den Sorptionsreaktor (1) widerzugeführt zu werden.



Verfahren zum Aufschluß von zellulosehaltigem Material mit gasförmigem Fluorwasserstoff

Es ist bekannt, daß man zellulosehaltiges Material, z.B. Holz oder Abfälle von Einjahrespflanzen, mit Mineralsäuren chemisch aufschließen kann. Hierbei wird die enthaltene Zellulose, die ein makromolekularer Stoff ist, unter Spaltung von glykosidischen Bindungen in wasserlösliche, kleinere Moleküle bis hinunter zu den Monomereinheiten, den Glucosemolekülen, zerlegt. Die so gewonnenen Zucker können u.a. zu Alkohol vergoren oder als Fermentationsrohstoff zur Produktion von Proteinen verwendet werden. Hierin liegt die technische Bedeutung der Holzverzuckerung. Als für diesen Zweck geeignete Mineralsäuren sind verdünnte Schwefelsäure (Scholler-Verfahren) und konzentrierte Salzsäure (Bergius-Verfahren) bereits vor Jahrzehnten großtechnisch eingesetzt worden; siehe hierzu z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, München-Berlin, 1957, Band 8, S. 591 ff.

Es ist des weiteren bekannt, daß man zur Holzverzuckerung auch Fluorwasserstoff verwenden kann. Die Lage seines Siedepunktes (19.7°C) erlaubt es, ihn ohne Wasser als Lösungsmittel mit dem aufzuschließenden Substrat in Kontakt zu bringen und ihn nach vollzogenem Aufschluß mit vergleichsweise geringem Aufwand wiederzugewinnen. Als Aufschluß-Substrat eignet sich hierbei nicht nur natives Material; vielmehr wurde auch schon vorgeschlagen, stattdessen Altpapier oder Lignozellulose, den Rückstand einer Vorhydrolyse, zu verwenden, der nur noch sehr wenig Hemizellulosen und andere Holz-Begleitstoffe enthält und fast nur noch aus Zellulose und Lignin besteht. Dieser Vorhydrolyse können nicht nur Holz, sondern auch Papier oder Rückstände von Einjahrespflanzen aller Art wie Stroh oder Bagasse unterworfen werden. Sie besteht gemäß dem Stand der Technik aus einer Einwirkung von Wasser oder verdünnter Mineralsäure

(ca. 0.5 %ig) bei 130 bis 150°C (vgl. z.B. Handbuch "Die Hefen", Band II, Nürnberg, 1962, S. 114 ff.) oder von gesättigtem Wasserdampf bei 160 bis 230°C (vgl. US-PS 4.160.695).

5

Zur Umsetzung von Fluorwasserstoff mit zellulosehaltigem Material sind drei technische Verfahrensprinzipien literaturbekannt:

- 10 die Umsetzung mit gasförmigem Fluorwasserstoff unter Atmosphärendruck,
die Extraktion mit flüssigem Fluorwasserstoff und schließlich
die Umsetzung mit gasförmigem Fluorwasserstoff im Vakuum.

- 15 In der DE-PS 585 318 wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Behandlung von Holz mit gasförmigem Fluorwasserstoff beschrieben, bei dem in einer ersten Zone eines Reaktionsrohres mit Förderschnecke Fluorwasserstoffgas, das mit einem Inertgas verdünnt sein kann, mit Holz dadurch zur Umsetzung
20 gebracht wird, daß diese Zone von außen unter den Siedepunkt des Fluorwasserstoffs gekühlt wird. Nach dem Aufschluß, der sich gegebenenfalls in einer Zwischenzone vollzieht, wird nach diesem Verfahren der Fluorwasserstoff durch äußere Erwärmung und/oder Ausblasen mit einem Inertgasstrom ausgetrieben,
25 um in der erwähnten Kühlzone wieder mit frischem Holz in Berührung gebracht zu werden.

- In der Praxis gestaltet sich die Durchführung dieses Verfahrens jedoch schwierig. Beim Kondensieren des Fluorwasserstoffes auf dem Substrat verteilt sich dieser nur ungleichmäßig, so daß es zu örtlichen Überhitzungen kommt. Dies geht
30 z.B. aus der DE-PS 606 009 hervor, in der es heißt: "Es hat sich nämlich gezeigt, daß beim bloßen Befeuchten der Polysaccharide, z.B. des Holzes, mit Flußsäure bzw. beim Beladen
35 des Holzes und dergl. mit Flußsäuredämpfen Temperatursteigerungen auftreten können, die zu einer teilweisen Zerstörung der gebildeten Umwandlungsprodukte führen. Eine Abführung dieser Wärme durch Kühlung ist aber infolge der

- schlechten Wärmeleitfähigkeit des zellulosehaltigen Materials schwierig." Als Abhilfe wird in dieser Patentschrift eine Extraktion mit flüssigem Fluorwasserstoff beschrieben, welche aber große Mengen Fluorwasserstoff erfordert und mit
- 5 dem Nachteil behaftet ist, daß zur Verdampfung des Fluorwasserstoffs aus dem Extrakt und aus dem Extraktionsrückstand (Lignin) große Wärmemengen zu- und bei der anschließenden Kondensation wieder abgeführt werden müssen.
- 10 Die einige Jahre später veröffentlichte AT-PS 147 494 setzt sich mit beiden erwähnten Verfahren auseinander. Als Abhilfe gegen den ungleichmäßigen und unvollkommenen Abbau des Holzes beim Aufschluß mit hochkonzentrierter oder wasserfreier Flußsäure in flüssigem oder gasförmigem Zustand bei
- 15 niederen Temperaturen, sowie gegen die Nachteile des hohen Flußsäureüberschusses beim Extraktionsverfahren wird in dieser Patentschrift ein technisch aufwendiges Verfahren beschrieben, bei dem das Holz vor der Einwirkung des Fluorwasserstoffes möglichst weitgehend evakuiert wird, und auch
- 20 die Rückgewinnung des Fluorwasserstoffes sich im Vakuum vollzieht. Das Verfahren ist auch in der Zeitschrift "Holz Roh- und Werkstoff" 1 (1938) 342-344 beschrieben. Der hohe technische Aufwand bei diesem Verfahren ist nicht nur durch die Vakuumtechnik an sich bedingt, sondern auch durch den
- 25 Umstand, daß der Siedepunkt von Fluorwasserstoff bereits bei 150 mbar den Wert von -20°C unterschreitet; dies bedeutet, daß ohne Zuhilfenahme aufwendiger Kühlmittel bzw. -aggregate keine Kondensation mehr möglich ist.
- 30 Der literaturbekannte Stand der Technik des Holzaufschlusses mit Fluorwasserstoff wird durch die beschriebenen drei Verfahren bzw. Vorrichtungen gekennzeichnet. Keine dieser Methoden bzw. Vorrichtungen vereinigt demnach niedrigen Aufwand und gutes Aufschlußergebnis in technisch befriedi-
- 35 gender Weise. Die an sich ökonomische Art der Umsetzung von zellulosehaltigem Material mit einem Fluorwasserstoff-Inertgas-Gemisch, das aus der Fluorwasserstoff-Desorption stammt,

gemäß der oben bereits erwähnten DE-PS 585 318, wird nach der später veröffentlichten DE-PS 606 009 offenbar durch die Notwendigkeit beeinträchtigt, bei der Absorption unter den Siedepunkt des Fluorwasserstoffes zu kühlen.

5

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man gasförmigen Fluorwasserstoff im Gemisch mit einem inerten Trägergas unter Erzeugung einer für gute Ausbeuten erforderlichen Beladung des Substrates nahezu verlustfrei im Kreis führen
10 kann, ohne daß die technisch stark nachteilige Kühlung unter den Siedepunkt des Fluorwasserstoffes dabei notwendig wird. Dies gelingt durch Teilung des Desorptionvorganges in mehrere Stufen, in denen die Desorption im Gleichstrom oder Gegenstrom von HF-Gasgemischen und Reaktionsgut (Substrat)
15 erfolgt. Entsprechend der unterschiedlichen HF-Beladung des Substrates beim Eintritt in die einzelnen Desorptionsstufen werden HF-Gasgemische unterschiedlicher HF-Konzentrationen gebildet, die an verschiedenen Stellen der Sorptionsstufe derart auf das Substrat einwirken, daß HF-arme Gasgemische
20 auf unbeladenes oder wenig mit HF beladenes Material, Gasgemische mit höheren HF-Konzentrationen auf bereits stärker beladenes Material einwirken.

Diese Maßnahme war nicht naheliegend. Angaben in der Literatur lassen vielmehr den Schluß zu, daß eine ausreichende
25 Beladung von Holzmaterial auch mit unverdünntem Fluorwasserstoff oberhalb seines Siedepunktes nicht möglich ist. In einer Arbeit von Fredenhagen und Cadenbach, Angew. Chem. 46 (1933) 113/7 heißt es (S. 115 rechts unten bis S. 116 links
30 oben): "Wenn man gasförmigen HF bei Zimmertemperatur auf Holz einwirken läßt, so wird HF absorbiert und infolge dessen steigt die Temperatur. Dies bewirkt aber, daß keine weiteren HF-Mengen absorbiert werden, so daß die Reaktion zum Stillstand kommt und keine weitere Temperaturerhöhung
35 eintritt." Um so überraschender war nun der Befund, daß die Fluorwasserstoff-Sorption von der Wärmetönung der Reaktion, die sich nur bis zu relativ niedrigen Beladungen bemerkbar

macht, weitgehend unabhängig ist, vielmehr bei gegebener Temperatur nur von der HF-Konzentration im einwirkenden Gasgemisch abhängt. d.h. also auch bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Fluorwasserstoff bis zu den
5 für gute Ausbeuten erforderlichen Beladungshöhen durch stufenweise Erzeugung und Verwendung von Strömen unterschiedlicher HF-Konzentration geführt werden kann.

Erfindungsgegenstand ist somit ein kontinuierliches Verfahren
10 ren zum Aufschluß von zellulosehaltigem Material (Substrat) mit gasförmigem Fluorwasserstoff durch Sorption des HF und anschließende Desorption, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Sorption des HF durch das Substrat bei einer Temperatur oberhalb seines Siedepunktes in einer Sorptions-
15 stufe erfolgt, und daß danach das Substrat durch Erwärmen in n Desorptionsstufen von dem sorbierten HF befreit wird, wobei n eine ganze Zahl und wobei die genannten Stufen in jeweils gasdicht voneinander getrennten Reaktoren ablaufen, und wobei das Substrat durch eine gasdichte Schleuse in den
20 Sorptionsreaktor eingebracht wird, diesen durchläuft und dann nacheinander durch gasdichte Schleusen in den ersten, zweiten n-ten Desorptionsreaktor gelangt und aus dem letzten (n-ten) Desorptionsreaktor ausgetragen wird, und wobei die Desorption jeweils durch Einwirken eines von n
25 erhitzten Gasströmen im Gegenstrom zum oder, vorzugsweise, Gleichstrom mit dem Substrat unter Anreicherung des jeweiligen Gasstroms mit dem bei der Desorption freiwerdenden HF erfolgt, und wobei die n HF-Gasströme, die neben dem HF ein inertes Trägergas enthalten, im Gegenstrom zum Substrat auf
30 dieses derart einwirken, daß Gasströme niedriger HF-Konzentration auf unbeladenes oder noch wenig mit HF beladenes Substrat und Gasströme hoher HF-Konzentration auf stärker mit HF beladenes Substrat einwirken, und wobei der aus den einzelnen Gasströmen entstandene Gesamtgasstrom nach erfolg-
35 ter Sorption den Sorptionsreaktor, weitgehend an HF verarmt, verläßt und entweder nach Aufteilung in Einzelgasströme

im Kreislauf den Desorptionsstufen zugeführt wird oder zunächst die letzte Desorptionsstufe durchläuft und danach aufgeteilt und den anderen Desorptionsstufen und dem Sorptionsreaktor zugeführt wird.

5

n ist eine ganze Zahl, vorzugsweise von 2 bis 6, insbesondere von 2 bis 4.

Die durch gasdichte Schleusen voneinander getrennten Reaktoren können gleichen oder verschiedenen Typs sein: beispielsweise eignen sich Rührgefäße, Drehrohre, Flugtrockner, Rutschbetten, Schneckenförderer, vertikale Gegenstrom- oder Fließbettreaktoren. Sie können gegebenenfalls mit einer Heiz- oder Kühlvorrichtung versehen sein.

15

Als zellulosehaltiges Material eingesetzt werden können Holz oder Abfälle von Einjahrespflanzen (z.B. Stroh oder Bagasse) oder, vorzugsweise, ein Vorhydrolysat von Holz oder Abfällen von Einjahrespflanzen, oder, ebenfalls vorzugsweise, Altpapier.

20

Bekanntlich ist zum Aufschluß der Zellulosen, der ja eine hydrolytische Spaltung darstellt, die Anwesenheit einer bestimmten Menge von Wasser erforderlich. Dieses Wasser kann entweder dadurch eingebracht werden, daß es im Substrat als Restfeuchte von 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 3 bis 7, Gew.% vorhanden ist, oder daß es im HF-Inertgas-Gemisch enthalten ist, oder in beiden.

25

Der Transport des Reaktionsgutes (Substrats), des zellulosehaltigen Materials, von einem Reaktor zum anderen erfolgt beispielsweise durch freien Fall, über Zellenradschleusen und/oder durch Förderschnecken.

30

Als inertes Trägergas eignen sich Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder eines der Edelgase, vorzugsweise Luft oder Stickstoff.

35

Die Gasführung erfolgt erfindungsgemäß so, daß die Gasaustrittsöffnung eines Sorptionsreaktors über eine Gasleitung mit zwischengeschalteter Gaspumpe (Gebläse) und n-1 Abzweigungen mit den Gaseintrittsöffnungen von n Desorptionsreaktoren, und die Gasaustrittsöffnungen dieser n Desorptionsreaktoren über Gasleitungen mit n Gaseintrittsöffnungen des Sorptionsreaktors verbunden sind. Vor den Gaseintrittsöffnungen der Desorptionsreaktoren sind noch jeweils ein Ventil und ein Wärmetauscher zwischengeschaltet.

10

Auch vor den Gaseintrittsöffnungen des Sorptionsreaktors können gegebenenfalls Wärmetauscher angeordnet sein. Sie haben ggf. die Aufgabe, jeweils das zur Sorption bestimmte Gasgemisch auf die hierfür optimale Temperatur zu bringen. Sie haben unter Umständen des weiteren die Aufgabe, bei der Desorption eventuell freigewordene Begleitstoffe des Einsatzmaterials wie Wasser, Essigsäure, ätherische Öle, auszukondensieren, den Fluorwasserstoff hingegen gasförmig passieren zu lassen.

20

Der den Sorptionsreaktor verlassende, maximal 5 Gew.-% HF enthaltende, vorzugsweise fast vollständig HF-freie Gasstrom wird durch die Abzweigungen in n Teilgasströme aufgeteilt, deren Größe von der jeweiligen Einstellung der Ventile abhängt. Diese Teilgasströme werden in den Wärmetauschern auf die für die Desorption jeweils erforderliche Temperatur aufgeheizt und in den Desorptionsreaktoren im Gegenstrom zum oder, vorzugsweise, im Gleichstrom mit dem Substrat auf dieses einwirken gelassen. Dabei werden die n Teilgasströme durch die bei der Desorption abgegebene HF wieder mit HF angereichert.

Diese Anreicherung mit HF ist in den einzelnen Teilgasströmen verschieden groß. Im ersten Desorptionsreaktor wird bei der Desorption des Substrats, das hier mit maximaler HF-Be-
ladung eingebracht wird, viel HF frei. In den folgenden Desorptionsreaktoren erfolgt die Desorption bei Substrat, das

in den vorangegangenen Desorptionsstufen bereits jeweils immer weiter von HF befreit worden ist. Im letzten (n-ten) Desorptionsreaktor wird nur noch wenig HF frei, da das Substrat bereits weitgehend an HF verarmt in diesen einge-
5 bracht wird. Beim Verlassen dieses letzten Desorptionsreaktors enthält das Substrat nur noch HF-Spuren.

Die Aufteilung in n Teilgasströme kann auch so erfolgen, daß der die Gasaustrittsöffnung des Sorptionsreaktors verlassende Gasstrom zunächst vollständig durch die Pumpe dem
10 letzten (n-ten) Desorptionsreaktor - nach Aufheizen in dem vorgeschalteten Wärmetauscher - zugeführt wird, worin er auf das bereits weitgehend an HF verarmte Substrat einwirkt. Erst nach Verlassen dieses letzten (n-ten) Desorp-
15 tionsreaktors wird der Gasstrom aufgeteilt in einen (n-ten) Teilgasstrom, der direkt der entsprechenden Gaseintrittsöffnung des Sorptionsreaktors zugeführt wird, und in n-1 Teilgasströme, die dem vorletzten ((n-1)-ten) bis ersten Desorptionsreaktor, nach Aufheizung im jeweiligen vorge-
20 schalteten Wärmetauscher, zugeführt werden.

Die HF-Konzentration im n-ten HF-Trärgas-Strom, der den letzten (n-ten) Desorptionsreaktor verläßt, ist relativ niedrig und nimmt im vorletzten ((n-1)-ten) und den vor-
25 hergehenden immer mehr zu und ist im ersten HF-Trärgas-Strom, der den ersten Desorptionsreaktor verläßt, am höchsten (bis über 95 Gew.-%).

Die HF-Trärgas-Ströme unterschiedlicher HF-Konzentration
30 werden durch Gasleitungen den n Gaseintrittsöffnungen des Sorptionsreaktors zugeführt, und zwar so, daß der n-te HF-Gasstrom auf nur wenig mit HF beladenes Substrat und der erste HF-Gasstrom auf das mit HF (nahezu) maximal beladene Substrat trifft. Die übrigen HF-Gasströme werden an da-
35 zwischenliegenden Gaseintrittsöffnungen des Sorptionsreaktors dem Substrat zugeführt.

Die maximale HF-Beladung des zellulosehaltigen Materials richtet sich nach dessen Art und Beschaffenheit sowie nach der Verweilzeit in der Sorptionsstufe und liegt demgemäß zwischen 10 und 120 %, bevorzugt zwischen 30 und 80 %, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Materials.

Gegebenenfalls kann das mit HF beladene Substrat nach Verlassen des Sorptionsreaktors und vor Eintritt in den ersten Desorptionsreaktor noch einen Verweilreaktor durchlaufen, der gegebenenfalls eine Zerkleinerungsvorrichtung für grobstückiges Reaktionsgut aufweist und dessen Temperatur zweckmäßig in einem Bereich gehalten wird, der von den Temperaturen im letzten Teil des Sorptionsreaktors und im ersten Desorptionsreaktor eingeschlossen wird.

Die optimale Verweilzeit, d.h. die durchschnittliche Aufenthaltsdauer des Substrats in der Apparatur vom Anfang der Sorption bis zum Ende der Desorption hängt von Art und Beschaffenheit des aufzuschließenden Materials ab und muß auf den jeweiligen Fall abgestimmt werden. Sie kann demgemäß im Bereich von etwa 30 min bis etwa 5 h liegen.

Für die Desorption wählt man Substrat-Temperaturen im Bereich von 40 bis 120°C, vorzugsweise von 50 bis 90°C, wobei die Temperaturen für die einzelnen Stufen verschieden sein können, hingegen für die jeweils zugeordnete Sorption eine Temperatur im Bereich von 20 bis 50°C, vorzugsweise 30 bis 45°C.

Im Gegensatz zum normalen Gegenstromprinzip gemäß dem Stand der Technik erlaubt es die erfindungsgemäße Anordnung, die Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur des HF-Trärgasgemisches an die in den einzelnen Bereichen der Sorptionsstufe und in den einzelnen Desorptionsstufen jeweils unterschiedlichen, vom HF-Beladungsgrad des Substrats abhängigen Erfordernisse anzupassen.

Die Erfindung soll anhand der Figuren 1 bis 3 näher erläutert werden.

5 Figur 1 stellt das Fließbild eines erfindungsgemäßen Reaktionsablaufs in einem Sorptions- und drei Desorptionsreaktoren dar.

10 Figur 2 stellt einen Ausschnitt aus dem Gesamtfließbild von Figur 1 dar mit einer weiteren Unterteilung eines der Gaskreisläufe mit teilweiser Rückführung.

15 Figur 3 stellt das Fließbild einer weiteren erfindungsgemäßen Möglichkeit des Reaktionsablaufs in einem Sorptions- und drei Desorptionsreaktoren dar.

In diesen Figuren stellen dar:

- | | |
|---------------|--|
| 1 | Sorptionsreaktor |
| 20 2 | Verweilreaktor |
| 3a, b, c | Desorptionsreaktoren |
| 4, 4a | Gaspumpen (Gebläse) |
| 5a, b, c | Wärmetauscher |
| 6a, b, c | Wärmetauscher |
| 25 7a, b, c | Gasleitungen von Desorptionsreaktoren 3a, b, c zum Sorptionsreaktor 1 (über die Wärmetauscher 6a, b, c) |
| 8a | Gasleitung vom Sorptionsreaktor 1 zum Desorptionsreaktor 3a über die Gaspumpe 4, das Ventil 9a und den Wärmetauscher 5a |
| 30 8b, c | Gasleitungen abzweigend von der Gasleitung 8a zu den Desorptionsreaktoren 3b, c über die Ventile 9b, c und die Wärmetauscher 5b, c |
| 9a, b, c | Ventile (Hähne) |
| 35 10, 10a | Dreiwegeventile (Dreiwegehähne) |
| 11 | Gasleitung vom Dreiwegehahn 10 zur Gasleitung 8a |
| 11c | Gasleitung vom Dreiwegeventil 10a über das Ventil 9c und den Wärmetauscher 5c zum Desorptionsreaktor 3c |

11b Gasleitung, abzweigend von der Gasleitung 11c
über das Ventil 9b und den Wärmetauscher 5b zum
Desorptionsreaktor 3b

12 a-f diese Pfeile symbolisieren den Materialfluß.

5

Der Sorptionsreaktor 1 ist über die Gasleitung 8a, die Pumpe 4, das Ventil 9a und den Wärmetauscher 5a mit dem Desorptionsreaktor 3a, und dieser über die Gasleitung 7a und den Wärmetauscher 6a mit dem Sorptionsreaktor 1 verbunden.

10 Ferner ist der Sorptionsreaktor 1 über die Gasleitung 8a, die Pumpe 4, die Gasleitungen 8b bzw. 8c, die Ventile 9b bzw. 9c und die Wärmetauscher 5b bzw. 5c mit den Desorptionsreaktoren 3b bzw. 3c, und diese über die Gasleitungen 7b bzw. 7c und die Wärmetauscher 6b bzw. 6c mit dem Sorptionsreaktor 1 verbunden.

15

Das aufzuschließende zellulosehaltige Material (Substrat) wird in den Sorptionsreaktor 1 eingebracht. In den Figuren 1 und 3 wird dieser Vorgang durch den Pfeil 12a symbolisiert.

20

Durch die Gasleitungen 7a, 7b und 7c werden dem Sorptionsreaktor 1 HF-Inertgas-Gemische, deren HF-Konzentration in der Gasleitung 7a am niedrigsten und in der Gasleitung 7c am höchsten ist, zugeführt. Im Sorptionsreaktor 1 strömen diese dem Substrat entgegen und treten als fast vollständig HF-freier Gesamtgasstrom aus dem Reaktor 1 aus.

25

Vom Sorptionsreaktor 1 wird das mit HF beladene Substrat in den Verweilreaktor 2 transportiert (Pfeil 12b) und von dort nacheinander in den ersten, zweiten und dritten Desorptionsreaktor 3c, 3b und 3a (Pfeile 12c, 12d und 12e).

30

Der den Sorptionsreaktor 1 verlassende Gasstrom wird nach Passieren der Gasleitung 8a und der Pumpe 4 in drei Teilströme, entsprechend der jeweiligen Einstellung der Ventile 9a, 9b und 9c aufgeteilt. Nach Erwärmung in den Wärmetauschern 5a bzw. 5b bzw. 5c treten diese Teilgasströme in die Desorptionsreaktoren 3a bzw. 3b bzw. 3c ein und

35

durchströmen diese im Gegenstrom zum, oder, vorzugsweise, im Gleichstrom mit dem Substrat.

Durch die Einwirkung der erwärmten Gasströme auf das HF-be-
5 ladene Substrat wird HF desorbiert. Im ersten Desorptions-
reaktor 3c wird, da hier das Substrat mit maximaler HF-Be-
ladung eingebracht wird, am meisten HF durch Desorption
frei, im Reaktor 3b eine geringere Menge, und im letzten
10 Desorptionsreaktor 3a, in den das Substrat bereits größ-
tentheils von HF befreit eintritt, wird die geringste HF-
Menge frei. Entsprechend sind die HF-Konzentrationen in
den die Desorptionsreaktoren verlassenden Gasströmen beim
Reaktor 3c am höchsten und beim Reaktor 3a am geringsten.
Der HF-Gasstrom, der aus dem Reaktor 3b austritt, hat eine
15 dazwischenliegende mittlere HF-Konzentration.

Die HF-Gasströme unterschiedlicher HF-Konzentration wer-
den durch die Gasleitungen 7a bzw. 7b bzw. 7c - nach Pas-
sieren der zwischengeschalteten Wärmetauscher 6a bzw. 6b
bzw. 6c - an verschiedenen Einlaßstellen des Sorptions-
20 reaktors 1 in diesen eingespeist. Dabei trifft der HF-Gas-
strom aus der Gasleitung 7a mit der geringsten HF-Konzen-
tration auf Substrat, das erst ganz wenig mit HF beladen
ist. Der HF-Gasstrom aus der Gasleitung 7c mit der höch-
sten HF-Konzentration trifft auf Substrat, das (nahezu)
25 die maximale HF-Beladung aufweist. Der HF-Gasstrom aus
der Gasleitung 7b wird an einer dazwischen liegenden Stel-
le des Sorptionsreaktors 1 auf Substrat einwirken gelas-
sen, das bereits eine relativ hohe HF-Beladung aufweist.

30 Nach erfolgter Desorption im Reaktor 3a verläßt das Sub-
strat diesen in nunmehr aufgeschlossener Form (Pfeil 12f).
Es enthält nur noch Spuren von Rest-Fluorwasserstoff und
wird der Aufarbeitung zugeführt, die in an sich bekannter
Weise erfolgt.

35 Eine besondere Ausführungsform wird schematisch in Figur 2
dargestellt. In die Gasleitung 7a wird ein Dreiwegeventil
(10) zwischengeschaltet, das es erlaubt, einen (mehr oder
weniger großen) Teil des aus dem Desorptionsreaktor 3a aus-
40 tretenden HF-Gasstroms über eine Gasleitung (11) in einen

speziellen Kreislauf wieder zurückzuführen und zwischen dem Ventil 9a und einer zwischengeschalteten Pumpe (4a) in die Gasleitung 8a über eine Verzweigung einzuleiten. Das Drei-Wege-Ventil 10 kann auch ein Steuerventil sein. Der in
5 diesem speziellen Kreislauf zurückgeführte Teil des HF-Inertgas-Gemisches beträgt etwa 10 bis etwa 90 %, vorzugsweise etwa 50 bis etwa 90 %, des Gesamtgemisches, das den Desorptionsreaktor 3a verläßt. Selbstverständlich kann man das Dreiwegeventil 10 durch ein T-Stück ersetzen und in die
10 Gasleitung 11 ein (Steuer)ventil einbauen.

Diese besondere Anordnung, die analog auch eine teilweise Rückführung der die Desorptionsreaktoren 3c bzw. 3b verlassenden HF-Inertgas-Gemische ermöglicht, erlaubt es, die
15 Gasgeschwindigkeiten der durchlaufenden HF-Inertgas-Gemische zu optimieren.

Figur 3 zeigt eine weitere besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. In die Gasleitung 7a wird ein
20 Dreiwegeventil (10a) zwischengeschaltet, das es erlaubt, die Aufteilung des den Sorptionsreaktor 1 verlassenden Gasstroms in Teilgasströme erst nach Passieren des Desorptionsreaktors 3a vorzunehmen. Während ein Teilstrom nur den Reaktor 3a passiert und direkt dem Sorptionsreaktor 1 zugeführt wird, werden die beiden anderen Teilströme noch durch
25 einen zweiten Desorptionsreaktor (3c bzw. 3b) geleitet, bevor sie durch die Gasleitungen 7c bzw. 7b dem Reaktor 1 zugeführt werden.

30 Diese besondere Ausführungsform erlaubt in der letzten Desorptionsstufe das Einwirken einer möglichst großen Gasmenge, das heißt der gesamten Trägergasmenge, auf das Substrat, wodurch die Desorption beschleunigt wird.

35 Es ist vorteilhaft, eventuell im den Sorptionsreaktor verlassenden Gasstrom noch enthaltenes HF zur Sorption auszunutzen, indem man diesen Gasstrom durch den Substrat-Vorratssilo leitet, bevor er über die Gasleitung 8a der Pumpe 4 zugeführt wird.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte, aufgeschlossene Material stellt ein Gemisch aus Lignin und oligomeren Sacchariden dar. Es kann in an sich bekannter Weise durch Extraktion mit Wasser, zweckmäßig in der Wärme
5 oder Siedehitze, und durch gleichzeitiges oder anschließendes Neutralisieren mit Kalk aufgearbeitet werden. Eine Filtration liefert Lignin, das z.B. als Brennmaterial Verwendung finden kann, sowie eine geringe Menge Calciumfluorid, das von dem im Reaktionsgut enthaltenen Rest-Fluorwasserstoff herrührt. Das Filtrat, eine klare, schwach gelbliche
10 Zuckerlösung, kann entweder unmittelbar oder nach Einstellen einer zweckmäßigen Konzentration der alkoholischen Gärung bzw. Fermentierung zugeführt werden. Die gelösten, oligomeren Zucker können auch durch kurze Nachbehandlung, z.B. mit
15 stark verdünnter Mineralsäure bei Temperaturen oberhalb 100°C, nahezu quantitativ in Glucose überführt werden.

Beispiel 1

20 Beispiel 1 wurde in einer apparativen Anordnung durchgeführt, die schematisch in Fig. 1 dargestellt ist. Sie bestand aus einem Sorptionsreaktor (1), einem Verweilreaktor (2) und drei Desorptionsreaktoren (3a, 3b, 3c), die miteinander durch Rohrleitungen und Zellenradschleusen verbunden
25 waren. Als Sorptionsreaktor diente ein senkrecht stehendes Rohr aus nichtrostendem Stahl von 5 cm lichter Weite und 80 cm Länge, das am oberen Ende eine gasdichte Zellenradschleuse mit Einfülltrichter trug und am unteren Ende ebenfalls mit einer gasdichten Zellenradschleuse versehen
30 war. In der Längsachse des Rohres war eine langsam rotierende, mit schmalen Flügeln versehene Welle angebracht. An 3 Stellen, die über die unteren zwei Drittel der Rohrlänge verteilt waren, befanden sich Einleitungen für HF-haltige Gase. Die Gasaustrittsöffnung befand sich kurz unterhalb der
35 oberen Zellenradschleuse. Der Verweilreaktor war ein zylindrisches Gefäß von ca. 2 l Inhalt aus halbtransparentem Polyethylen. Die Desorptionsreaktoren bestanden aus nichtrostendem Stahl und waren als heizbare Drehrohr-Reaktoren

ausgebildet, die vom Substrat und von den strömenden Gasen gleichsinnig durchflossen werden konnten. Das nutzbare Volumen der Desorptionsreaktoren betrug jeweils etwa 3 l.

- 5 Im Sorptionsreaktor (1) wurde gekörnte Lignocellulose, die als Rückstand bei einer Vorhydrolyse von Fichtenholzspänen erhalten worden war und einen Wassergehalt von etwa 3 Gew.-% aufwies, kontinuierlich durch ihr Eigengewicht von oben nach unten gefördert. Durch die drei Gaseinleitungen wurden aus
10 der Desorption stammende HF-Stickstoff-Gemische verschiedener Konzentration eingeleitet, und zwar an der untersten Einleitungsstelle mit der höchsten, an der obersten mit der niedrigsten HF-Konzentration. Mit Hilfe von am unteren Zellenrad entnommenen Proben wurde die Fördergeschwindigkeit
15 so einreguliert, daß das aus dem Reaktor austretende Reaktionsgemisch etwa 60 g HF auf 100 g eingesetzte Lignocellulose enthielt. Aus der unteren Zellenradschleuse gelangte das Substrat durch freien Fall in den Verweilreaktor (2) und verblieb dort durchschnittlich 30 Min. Durch Anblasen des
20 Gefäßes mit warmer Luft wurde im Inneren eine Temperatur von 50°C aufrechterhalten. Der den Sorptionsreaktor (1) oben verlassende, nahezu HF-freie Stickstoff wurde durch eine Gasleitung (8a) über eine Gaspumpe (4) und die abzweigenden Gasleitungen (8b, 8c) auf die drei Desorptionsreaktoren (3a, 3b, 3c) verteilt. Mit Hilfe der Drosselventile (9a, 9b, 9c)
25 und der Gaserhitzer (5a, 5b, 5c) wurde der in den jeweiligen Desorptionsreaktor eingeleitete Stickstoff so einreguliert, daß unter Mitwirkung der am Reaktor selbst vorhandenen Heizung die folgenden Gasgemische und Desorptionsgrade
30 erhalten wurden:

Erster Desorptionsreaktor (3c): Eingetragen wurde aus dem Verweilreaktor (2) mittels gasdichter Zellenradschleuse im Gewichtsverhältnis 60 : 100 mit HF-beladene Lignocellulose;
35 ausgetragen wurde ein Substrat mit einer Beladung von ca. 35 : 100 (Gew.-Verhältnis HF zu Lignocellulose); die Desorptionstemperatur lag bei 60 - 70°C; das austretende Gasgemisch enthielt ca. 65 Gew.-% HF.

Zweiter Desorptionsreaktor (3b): Eingetragen wurde das mit HF beladene Produkt aus dem ersten Desorptionsreaktor (3c) mittels gasdichter Zellenradschleuse; ausgetragen wurde ein Substrat mit einer Beladung von ca. 10 : 100; die Desorptionstemperatur lag bei 70 - 80°C; das austretende Gasgemisch enthielt ca. 25 Gew.-% HF.

Dritter Desorptionsreaktor (3a): Eingetragen wurde das mit HF beladene Produkt aus dem zweiten Desorptionsreaktor (3b) mittels gasdichter Zellenradschleuse; ausgetragen wurde ein Substrat mit ca. 0.5 Gew.-% HF; die Desorptionstemperatur lag bei ca. 90°C; das austretende Gasgemisch enthielt ca. 5 Gew.-% HF.

Die in den Desorptionsreaktoren erzeugten drei Gasgemische wurden durch die Rohrleitungen (7a, 7b, 7c) und die Wärmetauscher (6a, 6b, 6c), wo sie auf 25 - 30°C abgekühlt wurden, in der oben bereits beschriebenen Weise in den Sorptionsreaktor (1) geleitet, so daß unter kontinuierlicher Förderung von Substrat durch die Apparatur Kreisläufe von Trägergas (Stickstoff) und HF zustande kamen.

Das aufgeschlossene, von HF weitgehend befreite Substrat wurde in üblicher Weise mit heißem Wasser extrahiert, die so erhaltene Lösung mit Calciumhydroxid neutralisiert, filtriert und eingedampft. Es wurde so Holzzucker von heller Farbe in einer Ausbeute von 90 %, bezogen auf die ursprünglich vorhandene Cellulose, erhalten.

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur und nach dem dort ausführlich beschriebenen Verfahren wurden rohe, bis auf eine Restfeuchte von etwa 5 Gew.-% getrocknete Fichtenholz-Hobelspäne aufgeschlossen. Bei der Desorption in den Reaktoren 3c bis 3a wurden Holzbegleitstoffe wie Essigsäure mit ausgetrieben und in den Wärmetauschern 6c bis 6a auskondensiert und abgetrennt. Nach üblicher Aufarbeitung, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde Holzzucker in einer Ausbeute von etwa 70 Gew.-%, bezogen auf die im eingesetzten Material enthaltenen Kohlenhydrate, erhalten.

Patentansprüche:

1. Kontinuierliches Verfahren zum Aufschluß von zellulosehaltigem Material (Substrat) mit gasförmigem Fluorwasserstoff durch Sorption des HF und anschließende Desorption, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Sorption
5 des HF durch das Substrat bei einer Temperatur oberhalb seines Siedepunktes in einer Sorptionsstufe erfolgt, und daß danach das Substrat durch Erwärmen in n Desorptionsstufen von dem sorbierten HF befreit wird, wobei n eine ganze Zahl ist und wobei die genannten Stufen in
10 jeweils gasdicht voneinander getrennten Reaktoren ablaufen, und wobei das Substrat durch eine gasdichte Schleuse in den Sorptionsreaktor eingebracht wird, diesen durchläuft und dann nacheinander durch gasdichte Schleusen in den ersten, zweiten n-ten Desorptions-
15 reaktor gelangt und aus dem letzten (n-ten) Desorptionsreaktor ausgetragen wird, und wobei die Desorption jeweils durch Einwirken eines von n erhitzten Gasströmen im Gegenstrom zum oder, vorzugsweise, Gleichstrom mit dem Substrat unter Anreicherung des jeweiligen Gasstroms
20 mit dem bei der Desorption freiwerdenden HF erfolgt, und wobei die n HF-Gasströme, die neben dem HF ein inertes Trägergas enthalten, im Gegenstrom zum Substrat auf dieses derart einwirken, daß Gasströme niedriger HF-Konzentration auf unbeladenes oder noch wenig mit HF be-
25 ladenes Substrat und Gasströme hoher HF-Konzentration auf stärker mit HF beladenes Substrat einwirken, und wobei der aus den einzelnen Gasströmen entstandene Gesamtgasstrom nach erfolgter Sorption den Sorptionsreaktor, weitgehend an HF verarmt, verläßt und entweder
30 nach Aufteilung in Einzelgasströme im Kreislauf den Desorptionsstufen zugeführt wird oder zunächst die letzte Desorptionsstufe durchläuft und danach aufgeteilt und den anderen Desorptionsstufen und dem Sorptionsreaktor zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n eine ganze Zahl von 2 bis 6, insbesondere von 2 bis 4, ist.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein Vorhydrolysat von Holz oder Abfällen von Einjahrespflanzen oder Altpapier eingesetzt werden.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Trägergas Luft oder Stickstoff verwendet werden.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein HF-Gasstrom oder mehrere HF-Gasströme nach Verlassen des (der) Desorptionsreaktors (Desorptionsreaktoren) aufgeteilt wird (werden) und ein Teil zum Eingang des (der) Desorptionsreaktors (Desorptionsreaktoren) direkt zurückgeführt wird.

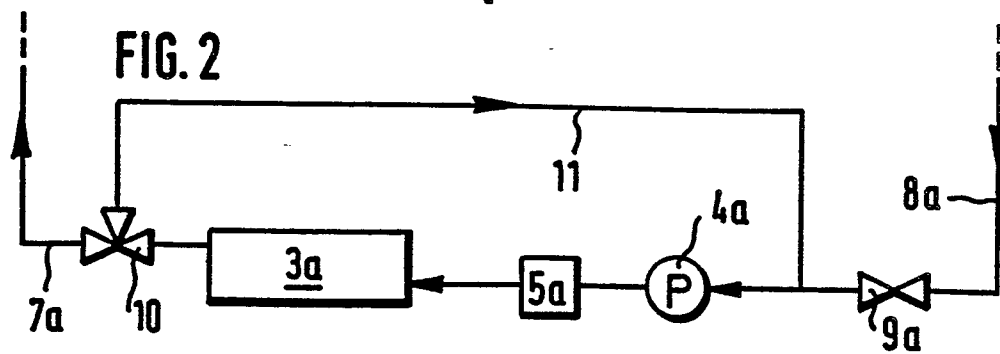
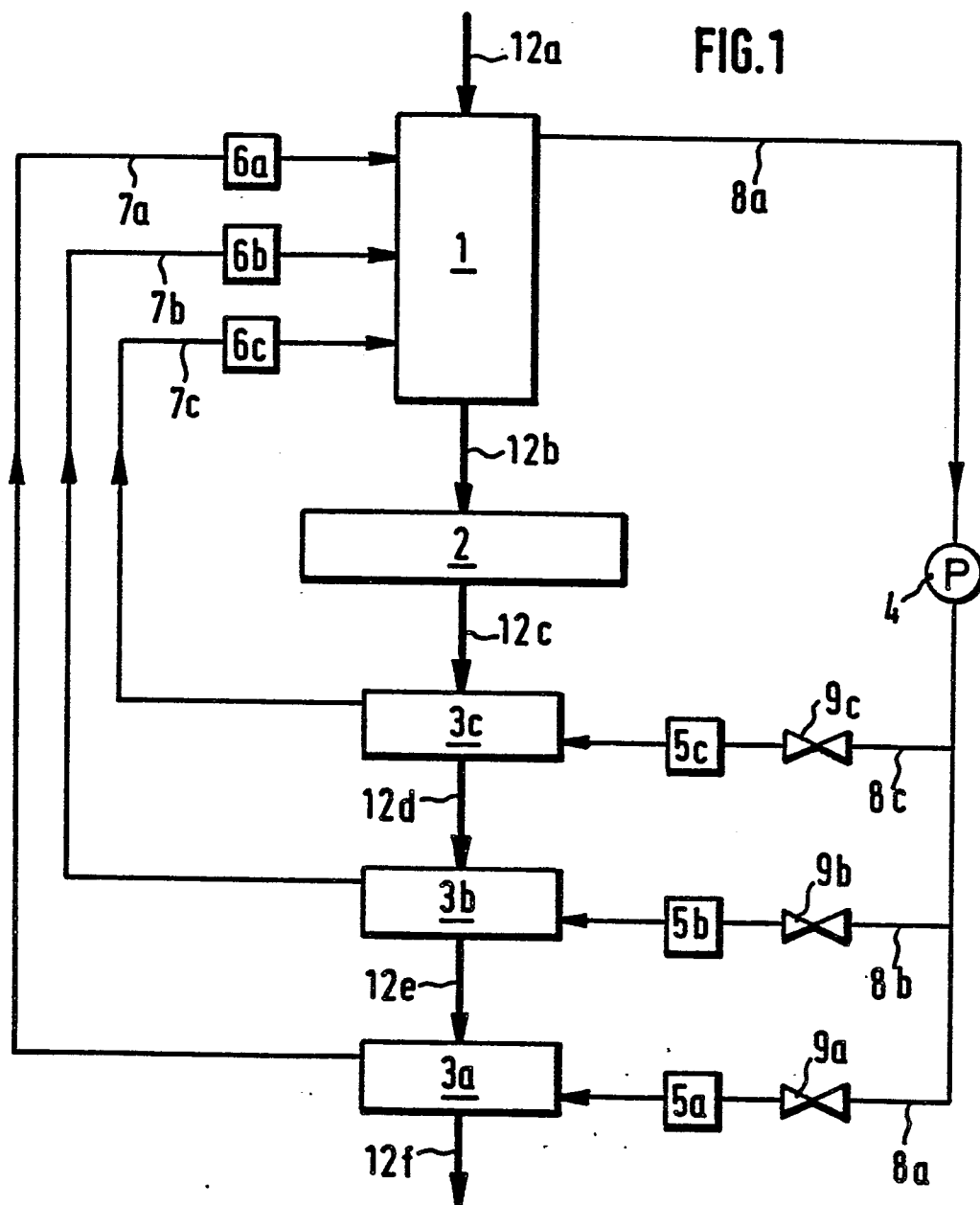
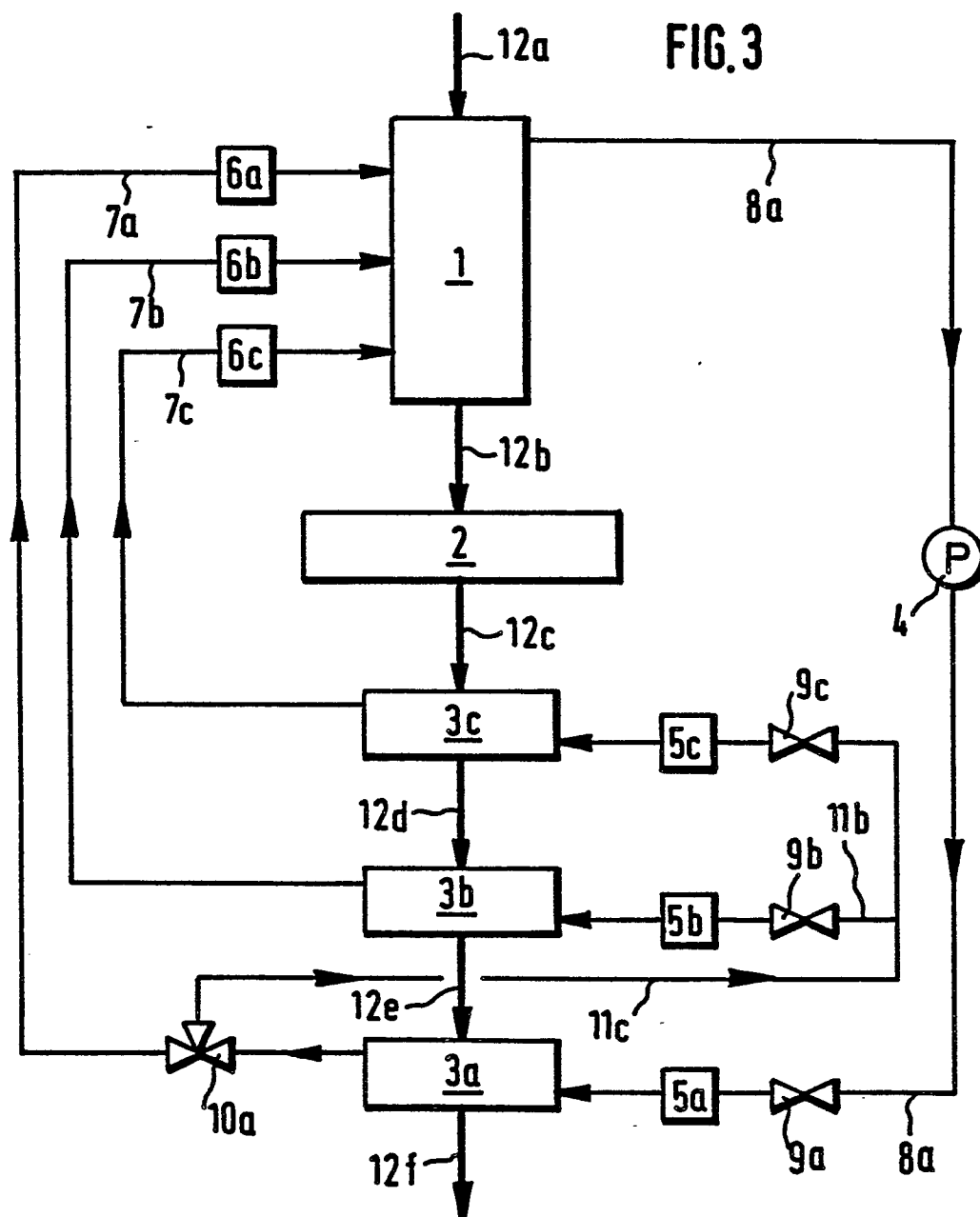


FIG. 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0078023

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 9718

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
E	--- EP-A-0 051 237 (HOECHST) * Seite 8, Zeilen 8-22; Seiten 10,11; Beispiel 1; Ansprüche *	1-5	C 13 K 1/02
A	--- DE-C- 577 764 (I.G. FARBEN)		
P	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, Nr. 24, 14. Juni 1982, Seite 169, Nr. 202455v, Columbus, Ohio, USA D.T.A. LAMPORT et al.: "Hydrogen fluoride saccharification: the key to ethanol from wood?" & COMM. EUR. COMMUNITIES, [REP.] EUR 1981, EUR 7091, ENERGY BIOMASS, CONF., 1st, 292-297 * Zusammenfassung *	1	
P	--- BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING, Band XXIV, Nr. 4, April 1982, Seiten 903-918, John Wiley & Sons, New York, USA HAIM HARDT et al.: "Hydrogen fluoride saccharification of wood: Lignin fluoride content, isolation of alpha-D-glucopyranosyl fluoride and posthydrolysis of reversion products" * Seite 917, Absatz 2 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 13 K 1/02
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-02-1983	Prüfer LENSSEN H.W.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			