

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 081 678
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82110340.5

(51) Int. Cl.³: C 13 K 1/02

(22) Anmeldetag: 10.11.82

(30) Priorität: 15.12.81 DE 3149587

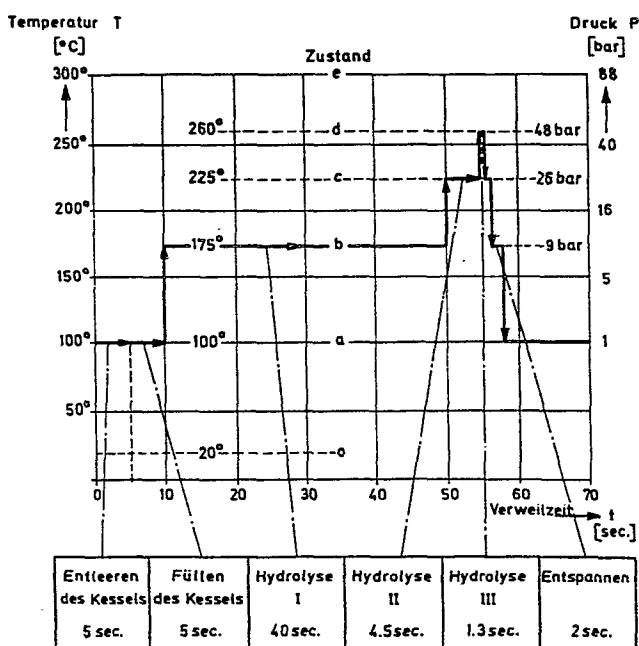
(71) Anmelder: Werner & Pfleiderer,
Theodorstrasse 10 Postfach 30 12 20,
D-7000 Stuttgart 30 (DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.06.83
Patentblatt 83/25(72) Erfinder: Hinger, Klaus-Jürgen, Dr., Im Unteren
Kienle 12, D-7000 Stuttgart 1 (DE)

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

(74) Vertreter: Rau, Manfred, Dr. Dipl.-Ing. et al,
Postfach 91 04 80 Lange Zeile 30,
D-8500 Nürnberg 91 (DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur hydrolytischen Spaltung von Cellulose.

(57) Um bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur säurekatalysierten hydrolytischen Spaltung von Cellulose eine möglichst hohe Ausbeute an Zucker bei minimalem Energieaufwand, insbesondere bei möglichst geringem Einsatz von Frischdampf zu erzielen, wird die Wasserdampfbeaufschlagung in mehreren aufeinanderfolgenden, diskreten Reaktionsstufen mit jeweils definierten Temperatur- und Druckwerten derart vorgenommen, daß die Temperatur von einer zur nächsten Stufe steigt, während die Reaktionsdauer abnimmt und erfolgt im Anschluß an die letzte Reaktionsstufe eine schnelle Entspannung. Zur Durchführung dieses Verfahrens wird ein Hochdruck-Schüttbettreaktor herangezogen.



Werner & Pfleiderer, Theodorstraße 10, 7000 Stuttgart 30

Verfahren und Vorrichtung zur hydrolytischen Spaltung
von Cellulose

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 und eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

5 Im Zuge der energiewirtschaftlichen Gesamtentwicklung gewinnt Alkohol als Treibstoff bzw. als Treibstoffzusatz zunehmend an Bedeutung. Alkohol für derartige Zwecke kann aus Cellulose bzw. cellulosehaltiger Biomasse in zwei Stufen hergestellt werden, indem man zunächst Cellulose zu Zucker
10 hydrolysiert und diesen dann zu Äthanol vergärt. Während die Fermentation von Zucker zu Äthanol technisch gut beherrscht wird, bleibt die Hydrolyse der Cellulose der kritische Verfahrensschritt, der über die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens entscheidet.

15

Bei den bekannten, im wesentlichen auf Bergius und Scholler (DE-PS 577 850) beruhenden Verfahren der säurekatalysierten Hydrolyse von Cellulose liegen Unzulänglichkeiten vor allem darin, daß der Energieinhalt des erzeugten Alkohols häufig
20 niedriger ist als die zum Betrieb der Gesamtanlage erforderliche Energie, die vor allem in Form von Heizdampf und

elektrischem Strom zur Verfügung gestellt werden muß.

So sind z. B. aus den DE-PSen 15 67 350 und 15 67 335
Perkolator-Festbettreaktoren für eine halbkontinuier-
5 liche Hydrolyse bekannt, wobei schubweise verdünnte
Schwefelsäure über ein Festbett aus Holzschnitzeln rieselt,
und wobei bei einer Hydrolysetemperatur von 120 bis 145 °C
und einer Verweilzeit von 15 bis 60 Minuten Cellulose
zu Glukose mit einer Ausbeute von ca. 50 % umgesetzt
10 wird. Neben der relativ ungünstigen Glukoseausbeute ist
hierbei ein hoher spezifischer Energieeinsatz erforder-
lich.

Ein wesentlicher theoretischer Ansatz zur Verbesserungen
15 resultiert aus der Veröffentlichung von Hans E. Grethlein
in der Zeitschrift "Biotechnology and Bioengineering",
Vol. II (1978), Seiten 503 bis 525 "Comparison of the
Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint".
Dort wurde postuliert, daß eine hohe Ausbeute an Glukose
20 bezogen auf die eingesetzte ALPHA-Cellulose erreicht wird,
wenn die Hydrolysetemperaturen über 250 °C bis auf 300 °C
bei Drücken von 40 bis 90 bar gesteigert werden, und wenn
verdünnte Schwefelsäure mit einer Konzentration bis zu
2,0 % eingesetzt und die Hydrolysezeit extrem kurz be-
25 messen wird.

Ausgehend von dieser Situation liegt der Erfindung die Auf-
gabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaf-
fen, durch welche hohe Ausbeuten an vergärbarem Zucker
30 bezogen auf die eingesetzte Cellulose von über 60 % er-
reicht werden, durch welche der Energiebedarf möglichst
gering, insbesondere unter 0,5 kg Dampf pro kg Trocken-
masse und weniger als 0,01 kWh Antriebsenergie pro kg
Trockenmasse gehalten wird, durch welche die Investitions-

kosten in einem vertretbarem Rahmen bleiben und schließlich eine Umweltfreundlichkeit des Verfahrens selbst als auch der zu beseitigenden Nebenprodukte gewährleistet wird.

5 Ausgangspunkt für die erfindungsgemäße Lösung waren experimentelle Untersuchungen der Kinetik der Hydrolyse, durch welche die theoretischen Grundlagen ergänzt und für eine technische Anwendung vervollständigt wurden. Die Experimente ergaben, daß die Ausbeute an vergärbarem Zucker
10 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ein Maximum durchläuft, daß bei steigenden Temperaturen höher und schmaler wird und bei kurzen Verweilzeiten liegt. Die Selektivität zu vergärbarem Zucker fällt bei höheren Temperaturen bei steigendem Umsatz langsamer ab. Diese Ergebnisse, welche
15 im Zusammenhang mit einem Ausführungsbeispiel in folgenden noch näher beschrieben werden, führen zu der der Erfindung zugrundeliegenden Erkenntnis, daß die gewünschte maximale Ausbeute zu Zucker in besonders vorteilhafter Weise durch eine taktweise Temperaturführung erreicht werden kann.

20

Dementsprechend wird die erfindungsgemäße Aufgabe bei einem Verfahren der gattungsgemäßen Art durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Durch eine derartige Abstimmung der Reaktionsdauer auf die
25 jeweilige Temperaturstufe wird erreicht, daß das jeweilige Maximum der Ausbeute erfaßt wird, so daß insgesamt die größtmögliche Ausbeute erzielt werden kann. Grundsätzlich läßt sich der Parameter Temperatur in weiten Bereichen frei wählen, wenn nur die entsprechende Abnahme der Reaktions-
30 dauer mit zunehmender Temperatur gewährleistet wird. Die Zahl der Reaktionsstufen wird so bemessen, daß das Verhältnis von zur Einstellung der für die jeweilige Stufe

charakteristischen Daten zur Reaktionsdauer dieser Stufe ausreichend hoch und im Rahmen eines großtechnischen Prozesses hinreichend beherrschbar bleibt. Durch das Arbeiten mit verschiedenen Reaktionsstufen wird es weiter-
5 hin möglich, daß die Heizdampfzufuhr nicht kontinuierlich bzw. in einem Zug erfolgen muß, sondern entsprechend den einzelnen Reaktionsstufen erfolgen kann, was grundsätzlich eine sehr günstige Verwertung der insgesamt angesetzten Dampfmenge gestattet.

10

Eine sehr vorteilhafte Möglichkeit der quantitativen Bemessung der einzelnen Reaktionsstufen ermöglicht das Vorgehen nach Anspruch 2. Der dort angegebene Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und -dauer ermöglicht
15 es auch, die Temperaturstufen so zu legen, daß sich technisch beherrschbare Reaktionszeiten ergeben.

Durch ein Vorgehen gemäß Anspruch 3 wird die angestrebte höchstmögliche Ausnutzung des eingesetzten Dampfes weitest-
20 gehend verwirklicht. Man geht dabei davon aus, daß das erfindungsgemäße Verfahren quasikontinuierlich durchgeführt wird, d. h. daß sich eine Vielzahl von Reaktionsstufendurchläufen aneinander anschließt. Auf diese Weise werden die Vorteile einer kontinuierlichen Arbeitsweise
25 mit der günstigen Situation hinsichtlich der Ausbeute bei diskontinuierlichen Verfahren vereint.

Eine ebenfalls in Richtung einer Minimierung des benötigten Heißdampfes gehende Maßnahme wird durch Anspruch 4 vor-
30 geschlagen.

Zur Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens dient eine Vorrichtung gemäß Anspruch 5. Ein danach vorgesehener Schüttbettreaktor schafft die Voraussetzungen für die gemäß der Erfindung angestrebten kurzen bis
5 sehr kurzen Reaktionszeiten, da dort die Reaktionszeiten der Stufe sehr schnell eingestellt werden können.

Durch die gemäß Anspruch 6 vorgesehene Vorwärmkammer,
— kann die Abwärme vorteilhaft ausgenutzt werden und durch
10 deren Zuordnung zum eigentlichen Reaktionsgefäß ergeben sich sehr kurze Transportwege für die der Hydrolyse zu unterwerfenden Produkte.

Anspruch 7 zeigt eine besonders günstige Möglichkeit
15 der Zuführung des Ausgangsmaterials auf, welche insbesondere auch einen quasikontinuierlichen Betrieb ermöglicht.

Durch die Ausgestaltung des Reaktorgefäßes gemäß Anspruch
20 8 wird bei der Dampfzuführung eine gute Produktfluidisierung und bei der Dampfentspannung eine günstige Produkt-/Dampftrennung erzielt. Die Dichtkräfte für das Ein- und Auslaßventil werden durch den Überdruck im Inneren des Reaktorgefäßes aufgebracht, so daß die hydraulischen oder
25 pneumatischen Betätigungseinrichtungen mit nur geringen Kräften arbeiten können.

Die gemäß Anspruch 9 vorgesehenen Abstreifeinrichtungen beseitigen Cellulosereste, welche in der Vorwärmkammer
30 während des Vorwärmvorgangs an der Betätigungsstange haften bleiben. Zusätzlich können zur Reinigung der Ventilschließteile noch Wasserduschen vorgesehen sein.

Durch eine Ausgestaltung nach Anspruch 10 wird ebenfalls erreicht, daß das zu hydrolysierende Material im Reaktorgefäß fluidisiert und allseits von kondensierendem Wasserdampf umgeben wird. Hierdurch wird eine Klumpenbildung
5 vermieden, durch welche sich die Aufheizzeiten verlängern würden.

Durch die Anordnung des Ringdüsenkanals nach Anspruch 11 wird die aus kinetischen Gründen wichtige schnelle Entspannung am Ende jeder Taktstufe mitgefördert. Die Entspannungsgeschwindigkeit darf maximal so bemessen sein, daß kein Hydrolyseprodukt bzw. verbliebenes Ausgangsmaterial aus dem Reaktorgefäß durch die Dampfableitung entweicht.
10

15 Durch die Ausgestaltung nach Anspruch 12 wird insbesondere die Verwirklichung des Frischdampf sparenden Verfahrensschritts gemäß Anspruch 3 ermöglicht, was entsprechend für die Maßnahme des Anspruchs 13 im Hinblick auf das verfahrensmäßige Vorgehen nach Anspruch 4 gilt.
20

Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform anhand der Zeichnung. Dabei zeigen:
25

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einem Schnitt durch das Reaktorgefäß;

Fig. 2 ein die einzelnen Reaktionsstufen veranschaulichendes Diagramm;
30

Fig. 3 eine grafische Darstellung der experimentell
gewonnenen Ergebnisse für die Abhängigkeit von
Selektivität und Umsatz von Cellulose und Aus-
beute von Zucker in Abhängigkeit von der Reak-
tionszeit;

Fig. 4 eine grafische Darstellung der Abhängigkeit der
Selektivität zu Zucker vom Umsatz von Cellulose
und

Fig. 5 die Abhängigkeit des spezifischen Dampfverbrauchs
von der Zahl der Hydrolysestufen bzw. der Dampf-
speicher.

Die Grundlagen für das erfindungsgemäße Vorgehen bilden
die im Zusammenhang mit der Erfindung durchgeführten
Experimente, deren Ergebnisse sich wie folgt zusammen-
fassen lassen:

Wie in Fig. 3 dargestellt, durchläuft die Ausbeute A an
vergärbarem Zucker, d.h. die Menge an Zucker bezogen auf
die eingesetzte Alpha-Cellulose, in Abhängigkeit von der
Reaktionszeit ein Maximum, das bei steigenden Temperaturen
höher und schmaler wird und bei kürzeren Verweilzeiten
liegt. In Fig. 3 sind für drei Temperaturbereiche drei
entsprechende Maxima dargestellt. Der Umsatz U an Cellulo-
se verläuft nach einer Exponentialfunktion von 0 % bei
einer Verweilzeit 0 gegen 100% bei sehr langen Verweilzei-
ten (vgl. ebenfalls Fig. 3). Die zusätzliche Bestimmung der
Selektivität S zu vergärbarem Zucker, d. h. die Menge an
Zucker bezogen auf die umgesetzte Menge an Alpha-Cellulo-
se, ergibt, wie in Fig. 4 dargestellt, daß die Selektivi-
tät S bei einer Temperatur von 175°C bei einem Umsatz von 0 %

bei ca. 100 % beginnt und dann bei höheren Umsätzen rasch abfällt. Dagegen beginnt die Selektivität S bei einem Umsatz von 0 % bei der Temperatur 225 °C bei 95 %, bei 260°C sogar erst bei 90 %, und der Abfall erfolgt dabei jeweils bei steigendem Umsatz langsamer. Diese Erscheinung ist durch eine konkurrierende Reaktion bei höheren Temperaturen zu erklären.

Aus diesen experimentellen Befunden resultiert der erfindungsgemäße Grundgedanke, daß eine maximale Ausbeute zu Zucker in besonders günstiger Weise durch eine taktweise Temperaturführung erhalten werden kann. Auf der Basis der in Fig. 3 und 4 dargestellten Versuchsergebnisse ergibt sich als eine vorteilhafte Möglichkeit der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Reaktionsstufendurchlauf, wie er in Fig. 2 veranschaulicht ist.

Es wird demnach das zu hydrolysierende Material, wie z. B. Altpapier, Restholz, Stroh u. dgl., in an sich bekannter Weise zunächst zerkleinert, dann in einer verdünnten Schwefelsäure oder einer anderen geeigneten Säurelösung von 0,5 bis 10 % imprägniert, anschließend auf 10 bis 80 Gew. % Feuchte mechanisch entwässert und dann in erneut zerkleinerter Form locker in eine Vorwärmkammer eines Reaktorgefäßes eingeschüttet. In der Vorwärmkammer erfolgt mittels Abdampf eines vorhergehenden Reaktionsstufendurchlaufs eine Erwärmung des Ausgangsmaterials von Raumtemperatur auf 100 °C durch Kondensation des Dampfes. Danach wird das Material von der Vorwärmkammer in das eigentliche Reaktorgefäß geleitet.

In einer ersten Reaktionsstufe I läßt man nun bei einer Temperatur von 175 °C während einer Reaktionszeit von 40 sec. den Celluloseumsatz von 0 bis 4 % ansteigen.

In der folgenden Stufe II wird der Umsatz bei einer Temperatur von 225 °C während einer Reaktionszeit von 4,5 sec. von 4 % bis 30 % gesteigert, und schließlich wird der Umsatz in Stufe III bei einer Temperatur von 260 °C während einer Reaktionszeit von 1,3 sec. von 30 % auf 85 % erhöht. Nach Ablauf der Reaktionsdauer der letzten Stufe III wird die Temperatur durch Entspannen des Dampfes im Reaktionsgefäß schnell abgesenkt, um eine weitere Reaktion zu verhindern, welche bevorzugt den gebildeten Zucker zersetzen würde.

Man erkennt vor dem Hintergrund der experimentellen Ergebnisse, daß durch diese Betriebsweise sich eine höhere Ausbeute an vergärbaren Zuckern ergibt, als wenn man die Reaktionstemperatur sofort sprunghaft auf 260 °C anheben und die Reaktion vom Umsatz 0 auf 85 % fort-schreiten lassen würde.

Durch die im folgenden beispielhaft beschriebene Dampf-führung wird neben einer hohen Ausbeute auch ein minimaler Frischdampfverbrauch erzielt. Unter der Voraussetzung ausgeglichener Dampf- und Energiebilanzen in einem Reaktor-gefäß bei jeder Reaktionsstufe wird bei einer frei ge-wählten Zahl von 3 Stufen wie folgt vorgegangen:

Die zur Materialaufwärmung zum Zustand a (auf 100 °C vorgewärmtes Material) auf Zustand b (Reaktionsstufe I) und zur Druckbeaufschlagung des Reaktionsgefäßes vom Druck p_1 auf p_2 erforderliche Dampfmenge ist gleich derjenigen, die bei einer stufenweisen Entspannung vom Zustand c

(Reaktionsstufe II) in den Zustand b frei wird. Ein Dampfspeicher im Zustand b ist daher in der Lage, aus dem eingespeisten Entspannungsdampf aus der Zustandsänderung c - b den erforderlichen Heizdampf für die Zustandsänderung a - b zu liefern.

Die zur Materialerwärmung vom Zustand b auf c und zur Druckbeaufschlagung des Reaktors auf Druck p_3 erforderliche Dampfmenge ist gleich derjenigen, die bei der Entspannung vom Zustand d in den Zustand c frei wird. Ein zweiter Dampfspeicher im Zustand c ist daher in der Lage, aus dem eingespeisten Entspannungsdampf aus der Zustandsänderung d - c den erforderlichen Heizdampf für die Zustandsänderung b - d zu liefern.

Die zur Materialerwärmung vom Zustand c auf d und zur Druckbeaufschlagung des Reaktorgefäßes auf den Druck p_4 erforderliche Dampfmenge muß von einem Dampferzeuger geliefert werden. Sein Druck p_5 wird zweckmäßig sehr hoch gewählt, z. B. 100 bar, damit die Aufheizzeit von Zustand c auf d sehr kurz im Vergleich zur Reaktionszeit ist.

Der Abdampf aus der letzten Entspannungsstufe, der Zustandsänderung von b nach a wird zur Vorwärmung des mit Säure imprägnierten Materials in der Vorwärmkammer herangezogen. Nach erfolgter Aufwärmung kann ein neuer vollständiger Reaktionsstufendurchlauf beginnen.

Aus Fig. 5 geht hervor, daß die für den letzten Aufheisschritt erforderliche spezifische Dampfmenge d_F mit zunehmender Stufenzahl bzw. Zahl der Dampfspeicher und mit abnehmendem Wassergehalt des eingesetzten, imprägnierten, cellulosehaltigen Materials abnimmt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dient eine in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung. Diese umfaßt ein abschnittsweise konkav ausgebildetes Reaktorgefäß 1.

Dieses ist als Hochdruckbehälter ausgebildet. Die Innenseite des Gefäßes 1 ist mit einem säurebeständigen, schlecht wärmeleitenden Werkstoff, wie Keramik, überzogen, um das Kondensieren von Wasserdampf und daraus sich ergebende Verluste nach Möglichkeit zu vermeiden. Darüberhinaus ist eine in der Zeichnung nicht dargestellte Wärmeisolierung vorgesehen.

Oberhalb des Reaktorgefäßes 1 ist eine Vorwärmkammer 2 angeordnet. Diese ist über eine Einlaßöffnung 3 mit dem Reaktorgefäß 1 verbunden. Die Einlaßöffnung 3 wird durch ein bewegliches Ventilschließteil 4 verschlossen, welches in seiner geöffneten Position gestrichelt dargestellt ist. Dieses bildet zusammen mit einer die Vorwärmkammer 2 durchsetzenden Betätigungsstange 5 und hydraulischen oder pneumatischen Betätigungseinrichtungen 6 ein Einlaßventil 7.

Um die Betätigungsstange 5 sind Abstreifeinrichtungen 8 zum Abstreifen dort haftenbleibender Reste des Ausgangsmaterials vorgesehen, welche über hydraulische oder pneumatische Antriebseinrichtungen 9 betätigt werden.

An der Unterseite des Reaktorgefäßes 1 ist eine Auslaßöffnung 10 vorgesehen, welche durch ein Ventilschließteil 11 abgeschlossen wird, dessen geöffnete Position ebenfalls gestrichelt dargestellt ist. Das Ventilschließteil 11 ist über eine Betätigungsstange 12 mit einer hydraulischen oder pneumatischen Betätigungseinrichtung 13 verbunden, wobei die Betätigungsstange 12 einen sich an die Auslaßöffnung 10 anschließenden Produkt-Auslaßkanal 14' durchsetzt. Ventilschließteil 11, Betätigungsstange 12 und Betätigungseinrichtung 13 bilden zusammen ein Auslaßventil 14.

Die Vorwärmkammer 2 weist seitlich eine Zuführöffnung 15 auf, an die sich ein horizontaler Kanal 16 mit einem darin längsbeweglichen, dichtend geführten Stößel 17 anschließt. In den Kanal 16 mündet von oben ein trichterförmiges Unterteil 18 eines Materialvorratsbehälters 19.

Am Reaktorgefäß 1 ist unterhalb des Schließteils 4 des Einlaßventils 7 ein Ringdüsenkanal 20 mit einer Mehrzahl von Dampfeinlaßdüsen 21 vorgesehen. Der Ringdüsenkanal 20 ist mit einer Dampfauslaßöffnung 22 und einer Dampfauslaßleitung 23 verbunden. Von der Dampfauslaßleitung 23 führt eine Leitung 24 über eine Absperreinrichtung 25 zur Vorwärmkammer 2, während die Dampfauslaßleitung 23 ihrerseits mit Dampfdruckspeichereinrichtungen 26 und 27 verbunden ist. Den Dampfdruckspeichereinrichtungen 26 bzw. 27 sind Absperreinrichtungen 28 bzw. 29 zugeordnet.

Ein zweiter Ringdüsenkanal 30 befindet sich im Reaktorgefäß 1 oberhalb des Schließteils 11 des Auslaßventils 14 und ist mit einer Dampfeinlaßöffnung 31 und einer Dampfeinlaßleitung 32 verbunden. Die Dampfeinlaßleitung 32 ist über Absperreinrichtungen 33 und 34 bzw. 35 einerseits mit einer nicht dargestellten Frischdampfquelle und andererseits mit den Dampfdruckspeichereinrichtungen 26 und 27 verbunden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird so betrieben, daß in den Materialvorratsbehälter 19 das bereits vorimprägnierte, entwässerte und zerkleinerte cellulosehaltige Material eingefüllt wird. Das trichterförmige Unterteil 18 wirkt zusammen mit dem Kanal 16 als Dosierwanne, welche vom Stößel 17 in Fig. 1 in der Ausgangsposition rechts begrenzt wird. Durch eine Längsbewegung des Stößels 17 wird das Material in die Vorwärmkammer 2 geschoben, wobei das

Einlaßventil 7 sich in der geschlossenen Position befindet. In der Endlage verschließt der Stößel 17 die Zuführöffnung 15. An die Qualität dieser Abdichtung brauchen keine besonderen Anforderungen gestellt zu werden.

Nun wird in die Vorwärmkammer 2 bei geöffneter Absperr-
einrichtung 25 über die Leitung 24 Abdampf aus der letzten
Entspannungsstufe des jeweils vorherigen Reaktionsstufen-
10 durchlaufs eingelassen. Durch die Kondensationswärme des
Abdampfes wird das Material von Raumtemperatur auf ca.
100 °C aufgeheizt. Daraufhin öffnet das Einlaßventil 7,
so daß das Material aus der Vorwärmkammer 2 locker in
das Reaktionsgefäß 1 bei geschlossenem Auslaßventil 14
15 fallen kann. Durch Betätigung der Abstreifeinrichtung 8
wird verhindert, daß zurückgebliebene Materialreste un-
erwünschte Brücken bilden. Beim Schließen des Einlaß-
ventils 7 kann die Dichtfläche durch einen Dampfstrahl
gereinigt werden. Die Abstreifeinrichtung 8 und der Stößel
20 17 bewegen sich ebenfalls in ihre Ausgangsstellung zurück
und sind damit bereit, den Beschickungsvorgang zu wieder-
holen.

Im Reaktionsgefäß 1 laufen nun die Reaktionsstufen in
25 der vorstehend beschriebenen Weise ab, indem nacheinander
Dampf aus den Dampfdruckspeichereinrichtungen 26 und 27
über die Einlaßleitung 32 und schließlich Frischdampf
durch Öffnen der Absperreinrichtung 33 zugeführt wird.
Der jeweils zugegebene Dampf strömt über den Ringdüsen-
30 kanal 30 ein, so daß das zu hydrolysierende Material im
Reaktionsgefäß fluidisiert wird.

Bei der stufenweisen Entspannung nach Beendigung des Reaktionsstufendurchlaufs wird Dampf über den oberen Ringdüsenkanal 20 und die Leitung 23 abgezogen und je nach Reaktionsstufe den Dampfdruckspeichereinrichtungen 5 26 oder 27 zugeführt. Der Abdampf der letzten Entspannungsstufe wird über die Absperreinrichtung 25 der Vorwärmkammer 2 zugeleitet. Damit ist die Vorrichtung wieder bereit, im quasikontinuierlichen Betrieb einen neuen Reaktionszyklus zu durchlaufen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur hydrolytischen Spaltung von Cellulose umfassend eine Säure- und Entwässerungsbehandlung der
5 zerkleinerten Celluloserohmasse und das anschließende Einwirkenlassen von Wasserdampf mit erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in einem Reaktorgefäß,
dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserdampfbeaufschlagung in mehreren aufeinanderfolgenden, diskreten
10 Reaktionsstufen mit jeweils definierten Temperatur- und Druckwerten derart vorgenommen wird, daß die Temperatur von einer zur nächsten Stufe steigt und die Reaktionsdauer abnimmt und im Anschluß an die letzte Reaktionsstufe eine schnelle Entspannung er-
15 folgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsdauer aufeinanderfolgender Reaktions-
20 tur annähernd exponentiell abnehmend bemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach Erreichen der letzten Reaktions-
stufe eine schnelle, den durchlaufenen Reaktionsstu-
25 fen entsprechende stufenweise Entspannung vorgenommen, Dampf aus verschiedenen Entspannungsstufen separaten Druckspeichern zugeführt und der Abdampf einer n+1-ten Reaktionsstufe bei quasi-kontinuierlicher Arbeitsweise zur Einstellung der Reaktions-
30 bedingungen einer n-ten Reaktionsstufe des jeweils nächsten vollständigen Reaktionsstufendurchlaufs herangezogen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß der Abdampf der letzten
Entspannungsstufe zur Vorwärmung des Celluloseroh-
materials herangezogen wird.
- 5
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach
einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß sie einen Hochdruck-Schüttbettreaktor umfaßt.
- 10 6. Vorrichtung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch
eine oberhalb des eigentlichen Reaktorgefäßes (1)
des Schüttbettreaktors angeordnete, mit diesem ver-
bundene Vorwärmkammer (2).
- 15 7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekenn-
zeichnet, daß ein zur Vorwärmkammer (2) führender,
etwa horizontaler Kanal (16) mit einem darin dichtend
geführten, im Kanal (16) längsverschiebbaren Stößel (17)
vorgesehen ist, wobei oberhalb des Kanals (16) ein in
20 diesen mündender Materialvorratsbehälter (19) ange-
ordnet ist und der Stößel (17) in seiner einen End-
position den Materialvorratsbehälter (19) und die Vor-
wärmkammer (2) abdichtet.
- 25 8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktorgefäß (1) oben
bzw. unten durch ein Einlaß- bzw. Produkt-Auslaßven-
til (7 bzw. 14) begrenzt und wenigstens abschnitts-
weise konisch ausgebildet ist.
- 30
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß das Produkteinlaßventil
(7) über eine die Vorwärmkammer (2) durchsetzende Stan-
ge (5) betätigbar ist, wobei um die Stange (5) Ab-
35 streifeinrichtungen (8) vorgesehen sind.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 9,
gekennzeichnet durch einen im Bereich der Unterseite
des Reaktorgefäßes (1) mit der Dampfeinlaßleitung
(32) verbundenen Ringdüsenkanal (30).

5

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 10,
gekennzeichnet durch einen im Bereich der Oberseite
des Reaktorgefäßes (1) mit der Dampfauslaßleitung (23)
verbundenen Ringdüsenkanal (21).

10

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 11,
gekennzeichnet durch wenigstens eine mit den Dampf-
einlaß- und Dampfauslaßleitungen (32 bzw. 23) ab-
sperrbar verbundene Dampfdruckspeichereinrichtung

15 (26 bzw. 27).

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 12,
gekennzeichnet durch eine mit der Dampfauslaßlei-
tung (23) absperrbar verbundene, zur Vorwärmkammer

20 (2) führende Leitung (24).

1/4
FIG. 1

0081678

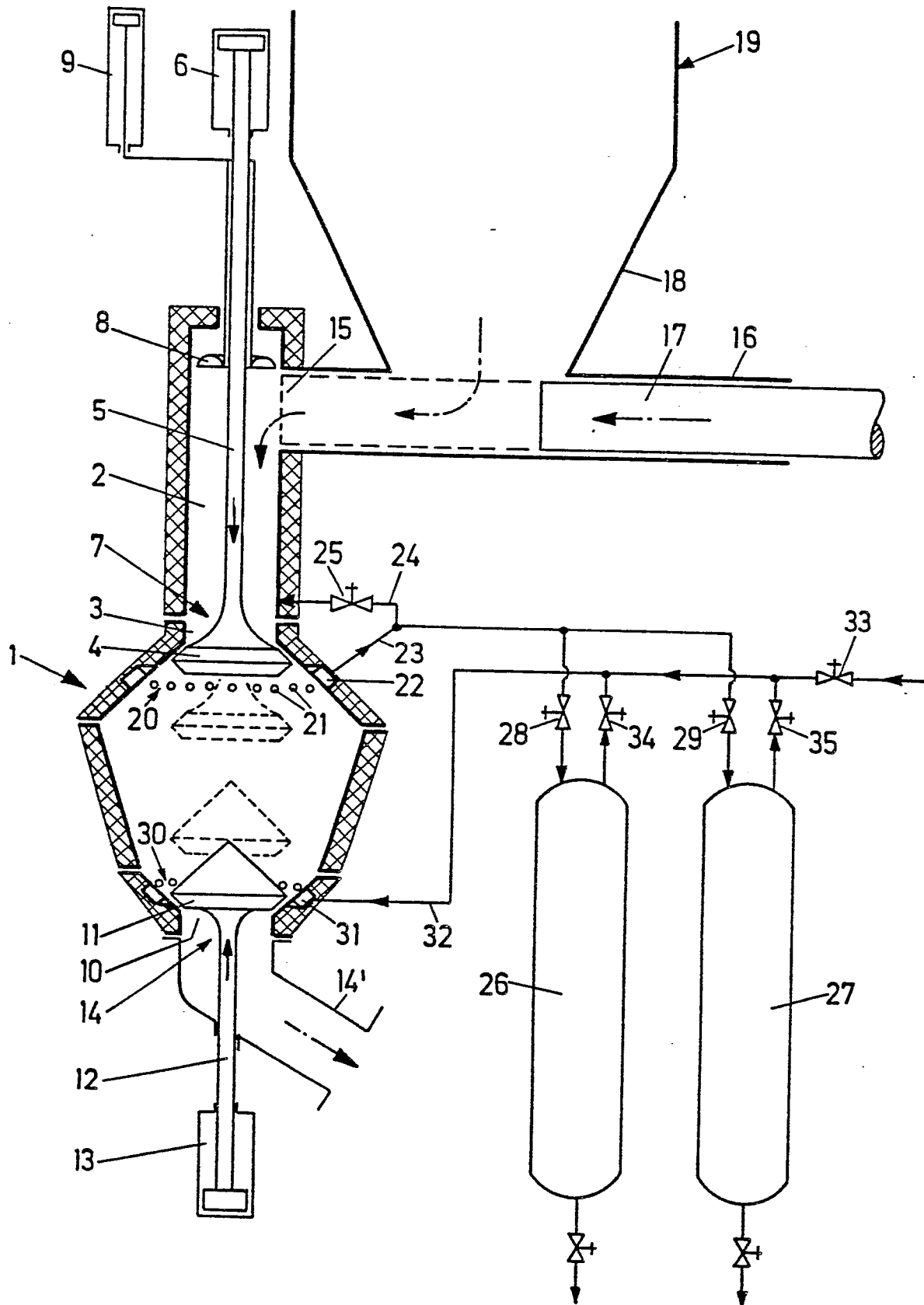
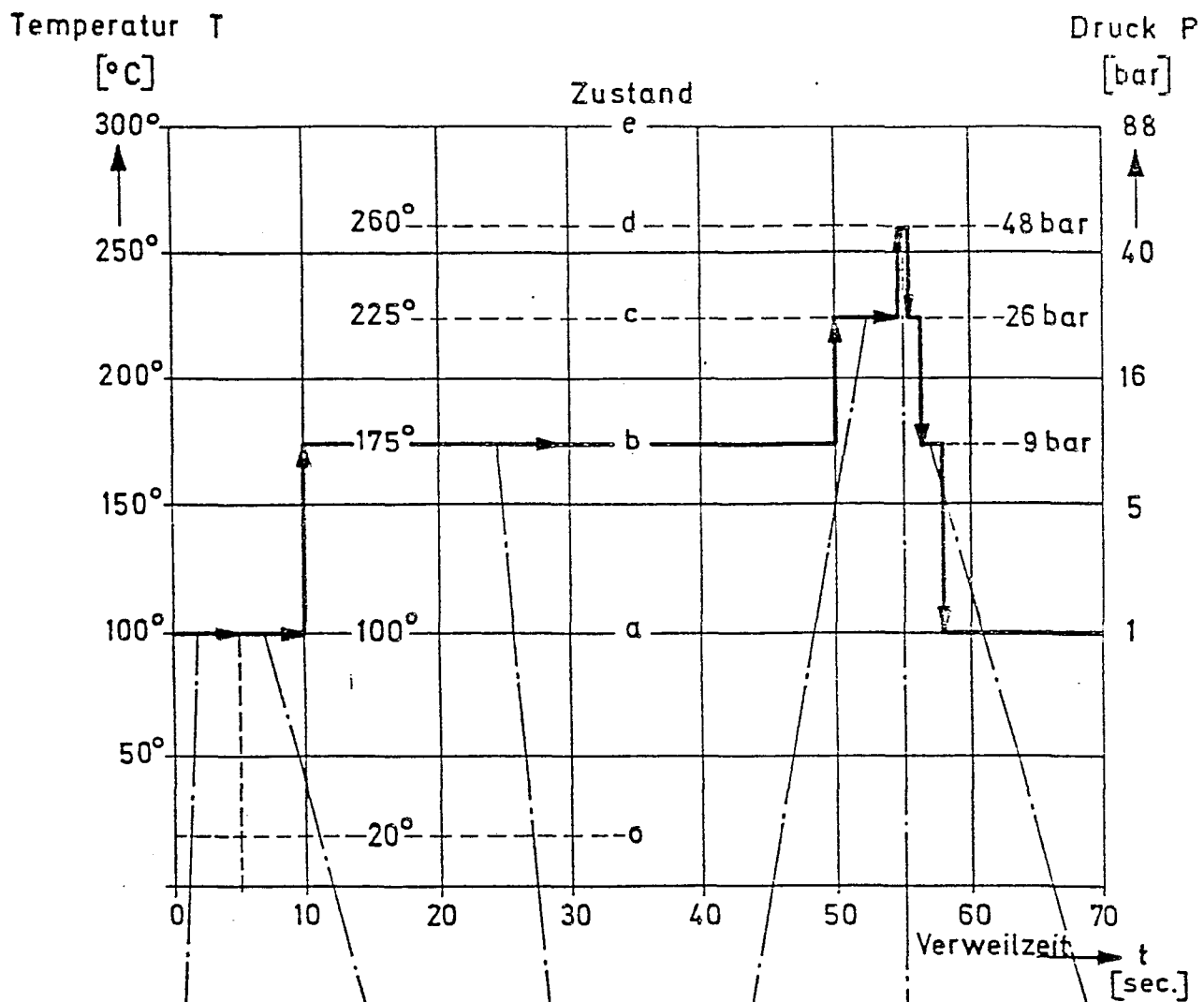
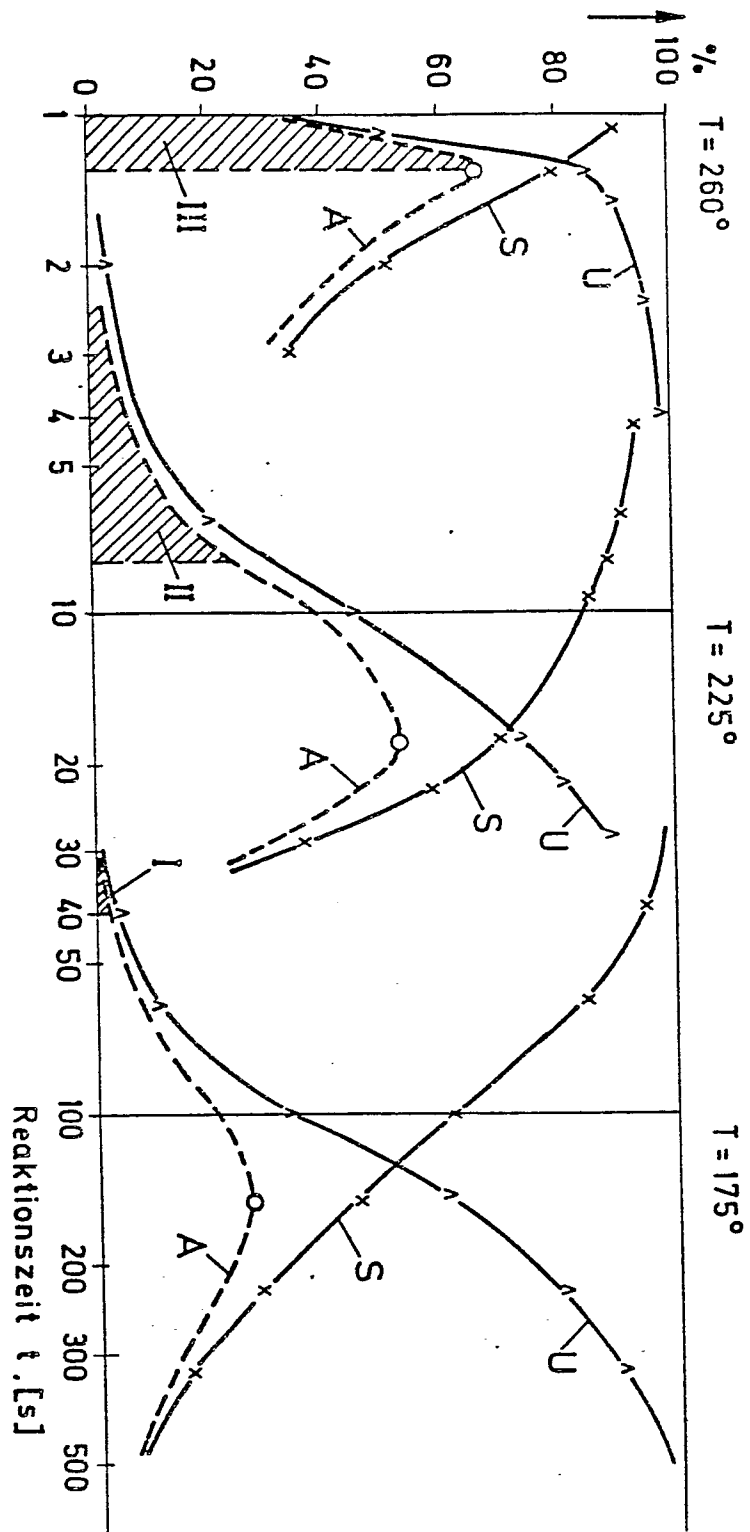


FIG. 2



Entleeren des Kessels	Füllen des Kessels	Hydrolyse I	Hydrolyse II	Hydrolyse III	Entspannen
5 sec.	5 sec.	40 sec.	4.5 sec.	1.3 sec.	2 sec.

FIG. 3



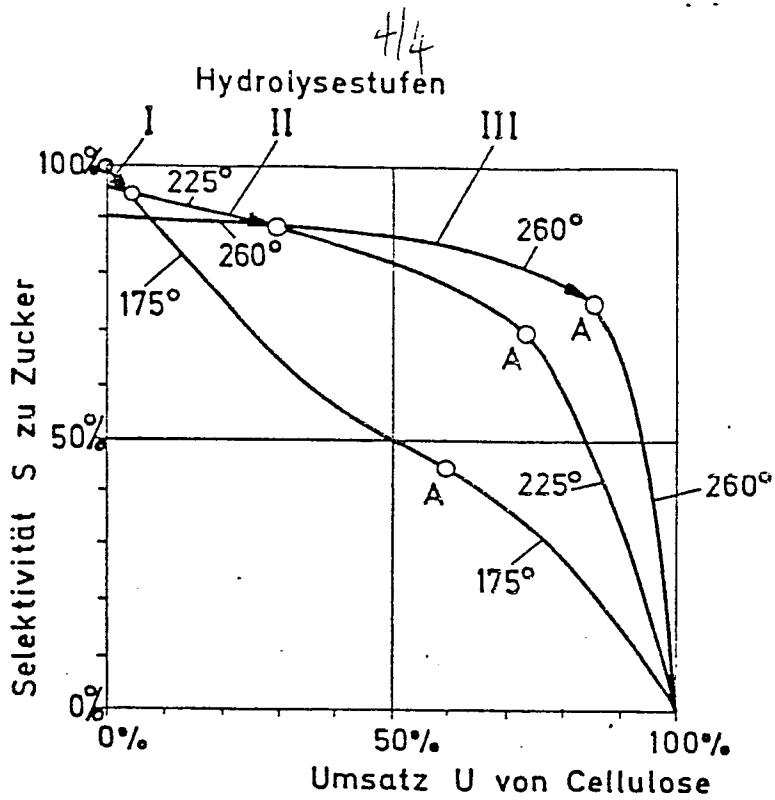
I, II, III = Hydrolysestufen

U = Umsatz von Cellulose in %

A = Ausbeute von Zucker in %

S = Selektivität zu Zucker in %

$$\frac{A}{100} = \frac{U}{100} \cdot \frac{S}{100}$$



spezif. Dampfverbrauch
[kg Dampf / kg Trockenmasse]

