



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 68655
UTLÄGGNINGSSKRIFT

- C (45) Patentti myönnetty 10 10 1985
Patent meddelat
- (51) Kv.lk./Int.Cl. C 13 K 1/02, C 08 B 1/00
- | | |
|---|----------|
| (21) Patenttihakemus — Patentansökning | 793042 |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag | 01.10.79 |
| (23) Alkupäivä — Giltighetsdag | 01.10.79 |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig | 05.04.80 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 28.06.85 |
- (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 04.10.78
Sveitsi-Schweiz(CH) 10298/78

- (71) Battelle Memorial Institute, 7, route de Drize, 1227 Carouge, Sveitsi-Schweiz(CH)
- (72) Alain Regnault, Par Ornex, Jean-Pierre Sachetto, St-Julien-en-Genevois, Hervé Tournier, Valleiry, Ranska-Frankrike(FR), Thomas Hamm, Le Lignon, Jean-Michel Armanet, Onex, Sveitsi-Schweiz(CH)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä väkevän kloorivetyhapon liuoksella käsittelemällä hajotetun lignoselluloosa-aineksen selluloosan jatkuvaksi liuottamiseksi -
Förfarande för kontinuerlig upplösning av cellulosan i ett lignocellulosamaterial som sönderdelats genom behandling med koncentreradklorvätesyralösning

Keksinnön kohteena on menetelmä väkevän kloorivetyhapon liuoksella käsittelemällä hajotetun lignoselluloosa-aineksen selluloosan jatkuvaksi liuottamiseksi.

Lisäksi keksinnön kohteena on laite, jolla liuotetaan jatkuvasti kloorivetyhappoon selluloosaa, joka on lignoselluloosa-aineksen osasissa, joista jää hienoja jäämäosasia happosuspensioon.

Liukoiset tai osittain liukoiset osasmaiset raaka-aineet, kuten lignoselluloosa-ainekset, ovat hyvin usein käytettävissä enemmän tai vähemmän epäsäännöllisten osasten muodossa. Niin muodoin aika, joka tarvitaan näiden epäsäännöllisten osasten liuottamiseen, voi vaihdella huomattavasti riippuen niiden koosta ja muodosta, koska suhteellisen pienet osaset voivat liueta paljon nopeammin kuin osaset, jotka ovat kooltaan monta kertaa suurempia.

Periaatteessa käytettävissä olevan raaka-aineen epäsäännöllisten osasten esilajittelu tekisi mahdolliseksi saada enemmän tai vähemmän säännöllisten osasten jakautumisen vastaavasti eri osaskoalueille ja siten saattaa ne eri liuotuskäsittelyihin, jotka vastaavat kutakin osaskoaluetta. Tämä johtaa kuitenkin huomattavaan ja usein liialliseen käsittelyn kokonaiskustannusten kasvuun, mikä aiheutuu esilajittelusta, liuotustoimitusten lisääntyneestä lukumäärästä ja käsittelemättömän aineksen häviöistä, joita on miltei mahdotonta välttää.

Samoin mekaanisesti suoritettu osaskoon esipienentäminen pienempien ja siten säännöllisempien osasten saamiseksi saattaisi periaatteessa helpottaa liuottamista, mutta tämä on silti suhteellisen monimutkaista sekä myös yleensä kallista, niin että sitä ei voida ajatella monissa teollisissa sovellutuksissa.

Toisaalta, kun tällaisia esikäsitteilyjä ei tehdä ja käytettävissä olevan kiinteän aineksen koko epäsäännöllinen osasmainen massa saatetaan liuotuskäsittelyyn liuottimessa, käsittelyn alussa saadut liukenemattomat hienot jäämäosaset saattavat jäädä hyödyttömästi suspensioon, kasautuen siten liuottimeen ja haitaten liuottimen vaikutusta liuotettavan aineksen osasiin. Itseasiassa on havaittu, että hienojen osasten kasautuminen liuottimeen voi estää lähtöaineen suurimpien osasten tehokkaan liuottamisen.

Sen tähden on ilmeisen toivottavaa eliminoida nämä hienot osaset poistamalla ne käsittelyn aikana, mutta yleensä tämä on mahdollista ainoastaan, jos samanaikaisesti poistetaan myös suurempia ja siten epätäydellisesti käsiteltyjä osasia.

Lisäksi suurien, epätäydellisesti käsiteltyjen osasten myöhempi erottaminen, mitä seuraa palauttaminen niiden saattamiseksi uusia käsittelyihin niiden liuottamiseksi, on myös suhteellisen monimutkaista ja kallista, niin että sitä ei voida ajatella monille teollisille sovellutuksille.

Olettaen, että edellä esitetyt ongelmat aiheutuvat pääasiallisesti enemmän tai vähemmän olennaisista eroista käsittelyajan pituudessa, joka vaaditaan erikokoisten osasten liuottamiseen, on suotavaa nopeuttaa liukenemista kaikissa tapauksissa niin pitkälle kuin mahdollista, esimerkiksi liuottimen järkevällä valinnalla, seoksen liikkeellä, joka parantaa liuotin/kiintoaine-kosketusta, nostamalla lämpötilaa tai jollakin muulla sopivalla tavalla.

Yleensä ei kuitenkaan ole mahdollista nopeuttaa liukenemista siten olennaisten erojen perusteellisesti tasaamiseksi tarvittavien liuotin/kiintoaine-kosketuksen kestoajkojen välillä tai päästä suurten ja pienten osasten liukenemiseen, joiden koot vaihtelevat huomattavasti, kuten asia usein on osasmaisten raaka-aineiden kohdalla, joiden liuottamisella on teollista mielenkiintoa.

Olettaen, että taloudelliset rajoitukset aiheutuvat edellä mainituista ongelmista, tulisi teollisessa prosessissa osasmaisten aineiden liuottamista varten suuressa mittakaavassa niin pitkälle kuin mahdollista ottaa huomioon seuraavat vaatimukset:

A. Käytettävissä olevan liuotettavan osasmaisen aineksen koko massan suurinpiirtein täydelliseen käsittelyyn on päästävä yksinkertaisimmilla mahdollisilla työvaiheilla ja laitteistolla.

B. Suurin mahdollinen hyöty liuottimen ja liuotuslaitteiston hyväksikäytössä.

C. Käsittely, joka tekee mahdolliseksi hyvin suurien määrien enemmän tai vähemmän epäsäännöllisesti osasiksi jakautuneiden aineiden jatkuvan liuottamisen.

Edellä mainitut ongelmat, jotka ovat erityisen tärkeitä suurmittakaavaisessa teollisessa prosessissa tulevat vielä monimutkaisemmiksi, jos viimeinen edellä mainituista vaatimuksista, nimittäin jatkuva liuottaminen, otetaan huomioon.

Siten on selvää, että jokaisella jatkuvalla käsittelyllä täytyy myös olla jatkuva ulostulo käsittelystä halutuille tuotteille, jotka tässä nimenomaisessa tapauksessa ovat toisaalta käsittelystä kiinteästä aineksesta saadut liuenneet tuotteet ja toisaalta samaan liuottimeen suspendoituneiden liukenemattomien hienojen osasten muodostama kiinteä jäännös.

Tunnetuilla menetelmillä ei kuitenkaan yleensä saada jatkuvasti pelkästään liuenneita tuotteita sisältävää liuotinta ja hienoja osasia suspensiossa, koska suuremmat, epätäydellisesti käsitellyt osaset, jotka myös ovat suspendoituneina liuottimeen, saadaan tällöin samanaikaisesti kuin hienot jäämäosaset suspensiossa.

Syntyy epätäydellisesti käsitellyn osasmaisen aineksen jäte, jonka myöhempi erottaminen palauttamista varten voi olla liian kallista teollisissa sovellutuksissa.

Tämän keksinnön kohteena on erityisesti teollinen sovellutus, joka on käytännöllisesti erittäin kiinnostava, jos edellä mainitut

tärkeät ongelmat ja taloudelliset rajoitukset otetaan huomioon, nimittäin seka-aineksen liukoisen osan jatkuva liuottaminen, erityisesti lignoselluloosa-ainesten, esimerkiksi erilaisten kasvijätteiden, kuten puulastujen ja sahajauhojen, olkien, bagassin, leseiden jne. osasten sisältämän selluloosan jatkuvasti liuottaminen.

Kuten tunnettua, voidaan selluloosaa, joka käsittää amorfisten vyöhykkeiden peittämiä kiteisiä vyöhykkeitä, liuottaa väkevillä vesipitoisilla hapoilla, jonka liuotuksen aikana se hydrolysoituu; kuitenkin kiteinen osa on paljon vaikeampi liuottaa happoon, koska sen saattaminen kosketukseen hapon kanssa on paljon vaikeampaa.

Siten selluloosan kiteisen osan täydellisen liukenemisen aikaansaaminen muodostaa pääongelman happohydrolyysissä, jolla on tarkoitus muuttaa lignoselluloosa-aines sokeriksi suuressa mittakaavassa taloudellisesti hyväksyttävällä saannolla.

Jotta happo helpommin pääsisi vaikuttamaan selluloosaan, on ehdotettu hydrolyysin suorittamista korotetuissa lämpötiloissa ja paineissa, mutta näihin ehdotuksiin liittyy laitteiston rakenteesta ja toiminnasta johtuen epäkohtia, koska laitteisto on suunniteltava kestämään nämä lämpötilat ja paineet ja sillä tavalla, että sokeriksi muuttaminen voidaan suorittaa taloudellisesti ja suuressa mittakaavassa. Lisäksi tällainen korkeassa lämpötilassa ja paineessa toteutettu happohydrolyysi antaa yleensä vain suhteellisen alhaisen 50 %:n glukoosi-saannon teoreettisesta, joka saadaan kasviaineksen täydellisestä hydrolyysistä.

On myös ehdotettu hapon väkevyyden nostamista arvoon, joka on lähellä kyllästysarvoa, täydelliseen hydrolyysiin pääsemiseksi ympäristön lämpötilassa.

Kuitenkin teollisuuslaitoksilla, joissa on ehdotettu käytettäväksi happohydrolyysiä raaka-aineen sokeriksi muuttamisessa, on yleensä haittana se, että ne ovat suhteellisen monimutkaisia, kalliita ja tilaa vieviä.

André Heren'in hyvin tunnetun sokeriksi muuttamisprosessin mukaisesti, joka on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 2 474 669, puulastuja kyllästetään kloorivetyhapolla, jonka väkevyys on 27-33 %, ja ne saatetaan sitten vastavirtaan kloorivety-

kaasua vastaan kyllästettyyn puuhun imeytetyn hapon pitoisuuden nostamiseksi 41 %:iin, jolloin happo laskeutuu painovoiman vaikutuksesta kolonnissa alaspäin kohdaten nousevan kaasumaisen kloorivetyvirran.

Kloorivetykaasun käyttö sokeriksi muuttamiseen käytetyn kloorivetyhapon tiitterin nostamiseksi on myös ennestään tunnettua US-patenttijulkaisusta 1 544 149. Lisäksi kloorivetykaasun käyttöä sokeriksi muuttamisprosessissa on kuvattu myös US-patenttijulkaisuissa 1 677 406 ja 1 795 166.

Huolimattalukuisista tutkimuksista, jotka koskevat puun sokeriksi muuttamista, ovat tähän asti kehitetyt teollisuuslaitokset selluloosan liuottamiseksi hydrolyysiä käyttäen, kuten jo edellä mainittiin, suhteellisen monimutkaisia rakenteeltaan ja/tai toimintatavaltaan vaikeat hallita, vaatien samalla suuren tilan. Niin muodoin näiden laitosten pääoma- ja käyttökustannukset ovat usein liian korkeat erilaisille teollisille sovelluksille.

Tämän keksinnön tavoitteena on aikaansaada menetelmä, joka tekee mahdolliseksi jatkuvasti liuottaa käytännöllisesti kaikki selluloosa hyvin suurista määristä osasmaisia lignoselluloosa-aineiksi, jotka koostuvat enemmän tai vähemmän epäsäännöllisistä osasista, jotka ovat erilaisia muodoiltaan ja alkuperiltään, samalla välttämällä suuressa määrässä edellä mainitut ongelmat ja haitat.

Tähän päämäärään päästään keksinnön mukaisella menetelmällä, jolle on tunnusomaista, että:

a) lignoselluloosa-aines, joka etukäteen on kyllästetty väkevällä kloorivetyhapolla, upotetaan väkevältä kloorivetyhaposta muodostettuun kylpyyn, jonka läpi pulputetaan kloorivetykaasua, kun kylpyä samalla sekoitetaan kohtuullisesti, ja pulputus ja sekoitusliike saadaan aikaan sillä tavalla ja niin pitkänä aikana, että varmistetaan oleellisesti kaiken upotetun aineksen sisältämän selluloosan liukeneminen happoon tämän sekoitusliikkeen ja kloorivetykaasun yhteisvaikutuksen alaisena, jolloin saadaan hienojen ligniiniosasten happosuspensio; ja

b) kylpyyn syötetään jatkuvasti väkevää kloorivetyhappoliuosta ja käsiteltävää lignoselluloosa-ainesta sellaisilla vastaavilla syöttönopeuksilla, että kaikki lignoselluloosa-osaset

pysyvät oleellisesti upotettuina kylpyyn, ja näin syntyneitä hienojen ligniini-osasten, jotka ovat suspendoituneet kylvyn yläosaan, suspensiosta poistetaan jatkuvasti ylijuoksutuksella.

Selluloosan jatkuvan liuottamisen aikana tämän menetelmän mukaisesti, kylvyn sisältämä happo voidaan edullisesti pitää HCl-kyllästetyssä tilassa kylvyn läpi pulputettavan kloorivetykaasun avulla.

Lisäksi kylpy edullisesti suljetaan säiliöön tai kammioon, josta jatkuvasti poistetaan kylvystä poistuvaa kaasua. Tällä tavalla päästään kylvyn kaasuunpoistoon samalla välttämättä ulkoisen ilmakehän saastuminen poistuvalla kloorivetykaasulla.

Lisäksi happokylvyn sisältämän kammion painetta voidaan lievästi alentaa suhteessa ilmakehän paineeseen niin, että estetään kloorivetykaasun vuotaminen ympäristön ilmakehään samalla edistämällä kaasun poistoa happokylvyssä.

Lisäksi osasmaisen, kylpyyn upotetun aineksen sekoitusliike voidaan saada aikaan, ainakin osittain, tämän pulputustoiminnan mekaanisten vaikutusten avulla, jolloin kaasun määrä on riittävä niin, että tähän sekoitusliikkeeseen päästään erityisesti sen johdosta, että kaasu palautetaan ja kulkee toistuvasti kylvyn läpi.

Tällä tavalla on mahdollista yhdistää tämä pulputustoiminta sekoitusliikkeen kanssa happokylvyn sisällä pitäen kylpy kyllästystilassa, sulkemalla kylpy säiliöön, poistamalla siitä kaasua ja palauttamalla kloorivetykaasu samalla saattaen se toistuvasti kulkemaan kylvyn läpi, ja kaikki tämä sillä tavalla, että varmistetaan optimi-olosuhteet kaiken käsitellyssä lignoselluloosa-aineksessa olevan selluloosan jatkuvaksi liuottamiseksi nopeasti ja yksinkertaisella ja taloudellisella tavalla.

Lisäksi on havaittu, että HCl-kaasun pulputtamisen väkevän kloorivetyhappokylvyn läpi ja samanaikaisen kohtuullisen sekoitusliikkeen yhdistynyt vaikutus tekee mahdolliseksi ei ainoastaan huomattavasti nopeuttaa tämän kiinteän aineksen sisältämän selluloosan täydellistä liuottamista, vaan myös olennaisesti pienentää nestemäisen hapon määrää, joka tarvitaan tällaiseen täydelliseen liukenemiseen pääsemiseksi.

Siten huomattiin esimerkiksi, että käytännössä on mahdollista täydellisesti liuottaa selluloosa oljesta, jota on käsitelty 39-%:isessä kloorivetyhappokylvyssä, jossa kiinteä/neste-

(olki/happo/ painosuhte oli n. 1:2 ja jossa olki altistettiin HCl-kaasun läpi pulputtamisen ja kylvyn hapon kohtuullisen sekoitusliikkeen yhdistetyille vaikutuksille. Kyllästystaso selluloosasta peräisin olevissa liuenneissa tuotteissa oli 700 g; tätä tasoa ei yleensä saavuteta nykyisessä prosessissa.

Lisäksi on mahdollista pienentää tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn liuottimen määrää palauttamalla liuotin, joka sisältää aineet, jotka ovat liuenneet siihen sen kulkiessa kylvyn läpi niin, että liuottimen toistuva käyttö suurimman mahdollisen määrän liuotettavaa ainesta käsittelemiseksi tulee mahdolliseksi, kunnes liuotin tulee enemmän tai vähemmän kyllästyneeksi.

Tämän keksinnön menetelmässä kiinteän aineen ja kylpynesteen syöttönopeudet ja kohtuullinen sekoitusliike on sovitettu toisiinsa niin, että kiinteät osat pysyvät pääasiallisesti upotettuina kylpyyn suurin piirtein täydelliseen liukenemiseensa asti parhaissa mahdollisissa olosuhteissa kussakin tapauksessa, samalla kun tästä kylvystä jatkuvasti poistetaan yksinkertaisesti erottamalla tai ylijooksulaitteella suspensio, joka sisältää pääasiallisesti hienot jäämäosat liuenneet tuotteet sisältävässä liuottimessa.

Kuten seuraavassa esitetystä yksityiskohtaisesta selostuksesta käy ilmi, voidaan keksintö toteuttaa suhteellisen yksinkertaisella laitteistolla, niin että on mahdollista, ei ainoastaan helposti käyttää, kussakin tapauksessa, kaikkia keinoja, jotka pystyvät edistämään jatkuvaa liuotusta niin nopeasti ja niin täydellisesti kuin mahdollista, vaan myös jatkuvasti ja selektiivisesti erottaa ja poistaa suspensiossa olevat hienot jäämäosat.

Tähän jatkuvaan, selektiiviseen hienojen jäämäosasten poistoon päästään keksinnön mukaisesti toisaalta lajittelulla, jossa suhteellisen suuret osat pidätetään kylvyn sisäosassa ja hienot jäämäosat suspendoidaan kylvyn pinnalle, ja toisaalta, yksinkertaisesti erottamalla tai ylijooksuttamalla liika kylpyneste. Toisin sanoen, sekoittamisaste asetetaan niin, että hienommat osat pysyvät suspensiossa nesteen pintakerroksissa, kun taas karkeammat osat, jotka vielä ovat epätäydellisesti hydrolysoituneet, pidättyvät nesteen alemmissa kerroksissa lopulliseen pienentymiseensä asti hienoiksi liukenemattomiksi osiksi.

On kuitenkin selvää, että tällainen selektiivinen lajittelu ja poisto on mahdollista ainoastaan, kun liuotettavan kiinteän aineen osaset saatetaan riittävän lievään sekoitusliikkeeseen sen takaamiseksi, että nämä suhteellisen suuret osaset eivät voi jäädä suspensioon eivätkä myöskään kylvyn pinnalle, mikä johtaisi epätäydellisesti käsiteltyjen osasten ennen aikaiseen poistoon.

Tämä hienojen jäämäosasten jatkuva selektiivinen poisto tekee siten mahdolliseksi kylvyn optimi-hyväksikäytön sallien poistettujen hienojen osasten jatkuvan korvaamisen liuotettavalla tuoreella osasmaisella aineksella. Tämä lajittelu (dekantoinnalla) määrää lisäksi vastaavat pidätysajat, joiden aikana kiinteän aineksen eri osaset altistetaan liuotukselle ja niiden koko siten pienenee, kunnes saadaan pienet jäämäosaset.

Siten tällainen lajittelu selektiivisesti dekantoinnalla ja poistamalla voidaan suorittaa jatkuvana suhteellisen yksinkertaisilla laitteilla tätä keksintöä toteutettaessa.

Kuitenkin kaikissa tapauksissa, joissa, mistä tahansa syystä, olisi liian vaikeaa päästä käytännöllisesti katsoen täydelliseen liukenemiseen yhdessä yksinkertaisessa kylvyssä, sekä myös poistoon yhtä selektiivisesti kuin edellä kuvattiin, ts. kun ylijuoksulla kylvystä poistettu suspensio ei sisällä ainoastaan hienoja jäämäosasia, vaan myös suurempia, epätäydellisesti liuenneita osasia, voidaan keksintö helposti toteuttaa useammassa vaiheissa kylvyissä, jotka on järjestetty sarjaan (peräkkäisesti). Tämä tekee mahdolliseksi varmistaa täydellinen liukeneminen peräkkäisissä vaiheissa, joissa kiinteät osaset läpikäyvät asteittaisen koon pienenemisen ja vastaavan lajittelun kylvystä toiseen.

Kokeellinen tutkimus, joka suoritettiin tämän keksinnön valmisteleavan työn yhteydessä, antoi seuraavat tulokset, jotka ovat kiinnostavia selluloosan liuottamisen suhteen:

- Upottamalla viljakasvien olkia, jotka on kyllästetty vesipitoisella HCl:llä, väkevyydeltään 39-%:iseen kloorivetyhappokylpyyn 30°C:ssa säiliössä, kylvyn kiinteä/neste (olki/happo)-painosuhteen ollessa 1:7, ja sekoitettaessa tätä kylpyä hitaasti ja pulputtamalla sen läpi kloorivetykaasua (jonka ylimäärä kuljettuaan kylvyn läpi, poistetaan jatkuvasti säiliöstä),

päästään olkien sisältämän selluloosan täydelliseen liukenemiseen 15 minuutissa.

- Kun sama liuotus sen sijaan suoritetaan pulputtamatta HCl-kaasua kylvyn läpi muiden olosuhteiden pysyessä samoina kuin edellä kuvattiin, pitenee aika, joka tarvitaan samaan tulokseen, nimittäin oljen sisältämän selluloosan täydelliseen liukenemiseen pääsemiseksi, 45 minuutiksi.

- Tämä osoittaa, että selluloosan liuotus nopeutuu huomattavasti (tässä tapauksessa kolminkertaiseksi) johdetun HCl-kaasun toiminnan vaikutuksesta, jolloin täydelliseen liuotukseen vaadittava aika lyhenee näissä valmistuksissa.

- Niin muodoin 45:n (3 x 15) minuutin kokonaiskäsittelyajassa HCl-pulputuksen vaikutus tekee mahdolliseksi käsitellä kolme kertaa enemmän olkia samassa happomäärässä kuin pelkäästään massan sekoitusliikettä käyttäen (ilman pulputusta).

- Sen tähden näyttää ilmeiseltä, että tämä HCl-kaasun pulputus saa aikaan huomattavan vaikutuksen kaiken oljen sisältämän selluloosan täydelliseen liukenemiseen, jolloin aika sekä myös tähän liukenemiseen pääsemiseksi tarvittavan hapon määrä vähenvät kertoimella 3 tämän pulputuksen ansiosta.

- Samanlaiset käsittelyt, mutta suoritettuina happokylvyissä, joiden väkevyydet olivat huomattavasti pienemmät, esimerkiksi 35 %:iin asti, tekivät mahdolliseksi oljessa olevan selluloosan täydellisen liuottamisen, kun HCl-kaasua pulputettiin kylvyn läpi, jota sekoitettiin hitaasti, samalla kun saman tuloksen saamiseksi kaasumaisen HCl:n poissa ollessa, oli tarpeen käyttää happoa, jonka väkevyys oli ainakin 39 % ja sekoittaa kylpyä tällaiseen täydelliseen liukenemiseen pääsemiseksi ja tämä huomattavasti pitemmässä ajassa.

Edellä esitetyt tulokset osoittavat, että happokylpyyn johdetun kaasumaisen HCl:n ja osasmaisen lignoselluloosa-aineksen (olkien) sekoittamisen yhdistynyt vaikutus tarjoaa seuraavat tärkeät edut:

Selluloosa voidaan täydellisesti liuottaa nopeasti.

Kiinteä, irtonainen lignoselluloosa-aines voidaan nopeasti muuttaa ligniinin suspensioksi hapossa, niin että kylvyn käsittelykapasiteettia tilavuusyksikköä kohti voidaan vastaavasti lisätä samoin kuin suspensiossa olevan jäämäligniinin poistonopeutta.

Tulee mahdolliseksi liuottaa selluloosa täydellisesti kloorivetyhappokylpyyn, jonka väkevyys on olennaisesti alempi (esimerkiksi 35 %), johon päästään halvemmalla hinnalla.

Nestemäisen hapon määrä, joka tarvitaan liuottamaan selluloosa täydellisesti kylpyyn, jolla on annettu tilavuus, pienenee.

Seuraava yksityiskohtainen selostus valaisee keksinnön erilaisia toteutustapoja oheisen piirroksen avulla, jossa:

Kuvio 1 on kaaviokuva, joka valaisee laitteen toimintatapaa, jolla keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa.

Kuvio 2 esittää kaavamaisista pitkittäisleikkausta pyörivän laitteen eräästä suoritusmuodosta keksinnön toteuttamiseksi.

Kuten kuvioista 1 käy ilmi, voidaan tämän keksinnön toteuttamiseen käytettävän laitteen toiminnan yleisperiaate selittää seuraavasti:

Osasmaisen kiinteän aineen M liuottaminen tapahtuu nestemäisen liuottimen L kylvyssä B, joka on sijoitettu liuotuskammioon 1, jossa on nokan muotoinen ulostulo 2 tämän kammion 1 ylijouksun poistamiseksi kylvyn B pinnan 3 korkeudella.

Kahden syöttölaitteen 4 ja 5 tehtävänä on syöttää tähän kylpyyn B jatkuvasti nestemäistä liuotinta L ja vastaavasti osasmaista ainesta M. Nämä laitteet 4 ja 5 on varustettu säätölaitteilla 6 ja 7 liuottimen L ja vastaavasti aineksen M syöttönopeuksien säätämiseksi kylpyyn B.

Kuten kuviossa 1 on osoitettu, nämä laitteet 4 ja 5 ovat lisäksi vastaavasti varustetut syöttöputkilla 8 ja 9, jotka tässä tapauksessa avautuvat kylvyn B alempaan osaan. Tämä tekee mahdolliseksi varmistaa toisaalta aineksen M, jota jatkuvasti syötetään kylpyyn B, täydellinen kyllästyminen ja täydellinen upottaminen, ja toisaalta välttää liuottimen L ja kiinteän aineen M suora liike kohti poistonokkaa 2.

Kiinteä osasmainen aines M, jota täten kylläistetään ja upotetaan jatkuvasti ja joka pyrkisi laskeutumaan kylvyn B pohjalle, saatetaan kohtuulliseen sekoitusliikkeeseen, erityisesti tämän kylvyn alemmassa osassa haluttaessa esimerkiksi sekoittimella, joka on sijoitettu kylvyn B alempaan osaan. Tämä kohtuullinen sekoitusliike valitaan keksinnön mukaisesti sillä tavalla, että se edistää, toisaalta niin pitkälle kuin mahdollista kaiken upotetun kiinteän aineen läheistä kosketusta kylvyssä B olevan

kaiken liuottimen kanssa tämän kiinteän aineksen M kasautumisen välttämiseksi kylvyn pohjalle liikuttamalla sitä jatkuvasti kylvyn sisällä. Tällä tavalla tämä liike edistää kiinteän aineksen M kaikkien osasten liuotusta niin nopeasti ja niin täydellisesti kuin mahdollista, jolloin ainesta jatkuvasti syötetään kylpyyn B ja upotetaan siihen niin, että osaset voivat kaikki liueta samalla, kun niiden koko pienenee, kunnes ne jättävät ainoastaan hienoja liukenemattomia jäämäosasia suspensioon kylvyn liuottamisessa.

Tämän kiinteiden osasten jatkuvan sekoituksen lisäksi kylvyn B sisällä nämä kohtuullisen sekoitusliikkeen valitut lukuarvot vaikuttavat keksinnön mukaisesti toisaalta siten, että hienot osaset pysyvät suspensiossa liuottimessa kokonaisuudessaan, jolloin hienoimmat osaset sijaitsevat kylvyn B pinnan 3 läheisyydessä niiden poistamisen tekemiseksi mahdolliseksi jatkuvasti ylijouksuna kammion 1 poistokourun 2 tasolla.

Tällä tavalla on mahdollista keksinnön mukaisesti seoksen kohtuullisen liikkeen sopivalla valinnalla päästä liuotuksen alaisten upotettujen kiinteiden osasten lajitteluun dekan-toimalla niin, että suurimmat osaset pyrkivät jäämään kylvyn 1 pohjan läheisyyteen; että osaset nousevat kylvyssä, kun ne pienenevät kooltaan; ja että pääasiallisesti hienot jäämäosaset nousevat kellumaan kylvyn pinnan 3 välittömään läheisyyteen jatkuvasti poistettaviksi poistoaukon 2 ja poistojohdon 12 kautta säiliöön 11 liuotusprosessin tuotteiden varastointia varten. Johto 12 avautuu kaasutiiviisti suljetussa kammiossa 1 ilmakehän paineessa olevaan kylpyyn.

Kylpy B muodostetaan väkevällä kloorivetyhapolla, jota syötetään jatkuvasti syöttölaitteella 4, 6, 8 ja sen tarkoituksena on liuottaa syöttölaitteella 5, 7, 9 jatkuvasti syötetyn lignoselluloosa-aineen sisältämä selluloosa.

Laitteessa on lisäksi kolmas syöttölaite 13-16 kloorivetykaasun syöttämiseksi kylpyyn kolmitieventtiilin 14 läpi, joka on asennettu kaasun syöttöjohdon 15 kautta pulputusputkeen 16, joka kulkee kylvyn B pohjaa pitkin. Tämän kolmannen syöttölaitteen 13-16 tehtävänä on pulputtaa säädettävä määrä HCl-kaasua konsentroidun happokylvyn B läpi. Ylimääräinen HCl-kaasu poistetaan lisäksi suljetusta kammioista poistoputken 17 avulla, joka on puhaltimen 18 ja palautusputken 19 kautta yhdistetty kolmitie-

venttiilin 14 sisääntuloon (venttiilin toisen sisääntulon ollessa yhdistetty HCl-kaasulähteeseen 13).

Edellä mainittu kohtuullinen sekoitusliike voidaan saada ainakin osittain aikaan kylvyn B suhteellisen kohtuullisella sekoituksella HCl-kaasun pulputuksen vaikutuksesta, jonka työskentelymäärää voidaan säädellä kolmitieventtiilin 14 avulla. Toisaalta tämä liike voidaan aikaansaada myös sekoittimen avulla, kuten edellä jo todettiin.

Tällä laitteella päästään jatkuvaan liuotukseen.

Kuvio 2 esittää pitkittäisleikkausta eräästä keksinnön mukaisesta laitteesta, joka on muodostettu erikoiseksi pyöriväksi putkimaiseksi vaakasuoraksi reaktoriksi tämän keksinnön mukaisen jatkuvan liuotuksen suorittamiseksi, jolla liuotetaan lignoselloosa-aineksen sisältämää selluloosaa.

Tämä kuvion 2 mukainen pyörivä reaktori käsittää kaksi osaa:

- apurummun 1A syöttöä ja kyllästystä varten, joka käsittää sisääntulopään, joka on varustettu poikittaisseinällä 320, jossa on akselinsuuntainen sisääntulo 321 kiinteän osasmaisen aineksen sisäänkäyntiä varten sekä vapaa poistopää;

- päärummun DR, jossa on sisääntulopää, joka on yhteydessä apurummun 1A vapaan ulosmenon kanssa liitoksen 322 kautta, sekä poistopää 341.

Käsiteltävää osasmaista kiinteää ainetta M syötetään jatkuvasti varastosiilosta 305 säädettävän jakelijan 307 avulla, joka on yhteydessä apurummun 1A akselinsuuntaisen sisääntulon 321 kanssa. Tähän rumpuun 1A syötetään lisäksi jatkuvasti nestemäistä liuotinta, jota syötetään nesteen jakolaitteella 323, joka on yhdistetty liuotinlähteeseen, tässä tapauksessa väkevän kloorivetyhapon säiliöön 304 syöttöjohdolla 308, joka on varustettu venttiilillä 306 liuotinsyötön virtausnopeuden säätöä varten.

Apurumpu 1A on varustettu joukolla säteittäisiä väliseiniä 340, jotka on jaettu kehämäisesti ja pituussuuntaisesti sen sisäpinnalle, sekä kierukkamaisella ohjauslevyllä 324, joka myös työntyy esiin tästä sisäpinnasta, mutta jolla on suurempi säteittäinen ulottuvuus kuin väliseinillä 340, siten että kierukkamainen ohjauslevy 324 rajaa kierukkamaisen kanavan 325, joka avautuu tämän rummun 1A sisäosan suuntaan.

Nestemäinen liuotin, jota jatkuvasti syötetään jakelulaitteella 323, putoaa siten tähän kierukkamaiseen kanavaan 325 muodostamaan siinä kyllästyskylvyn B1 ohjauslevyn 324 kierteiden väliin. Osasmainen kiinteä aine, jota jatkuvasti syötetään säädettävän jakelijan 307 avulla aksiaaliseen sisääntuloon 321, putoaa tähän kyllästyskylpyyn B1, josta säteittäiset väliseinät 340 nostavat tätä kiinteää ainetta jaksoittain rummun 1A pyöriessä ja siten aines on pyörivässä liikkeessä. Siten kiinteä aine on tällä tavalla jaksoittain upotettuna kyllästyskylpyyn B1 pyörimisliikkeen vaikutuksesta, jolla on nouseva liikerata väliseinien 340 noustessa, vuorotellen laskevan liikkeen kanssa, jossa jähmeä aine putoaa takaisin liuotinkylpyyn.

Tämä jaksoittainen upottaminen takaa siten väliseinien 340 toiminnan ansiosta koko osasmaisen kiinteän aineksen läheisen sekoittumisen kylvyn liuottimen kanssa samalla, kun kierukkamainen ohjauslevy 324 takaa kyllästyskylvyn B1 liuottimen ja osasmaisen kiinteän aineksen samanaikaisen pitkittäisen etenemisliikkeen toimien Arkimedeen ruuvin lailla.

Tämän jaksoittaisen upottamisen ansiosta kylpyyn B1, joka etenee pitkin apurumpua 1A kierukkamaisen ohjauslevyn 324 vaikutuksesta, tähän rumpuun jatkuvasti syötetty kiinteä osasmainen aine läpikäy hyvin nopeasti täydellisen kyllästymisen, jonka kesto-aikaa voidaan säätää tämän pyörivän rummun 1A pyörimisnopeuden funktiona.

Tämän pyörivän rummun 1A rakenne ja toimintatapa on jo kuvattu sveitsiläisessä patentissa n:o 609 092 (patenttihakemus n:o 4120/77), mutta ne on tässä annettu ainoastaan suoritusmuodon esimerkkinä laitteistosta, joka tekee mahdolliseksi jatkuvasti suorittaa täydellinen esikyllästys ennen liuotuskäsittelyn suorittamista tarkasti tämän keksinnön mukaisesti.

Toisin sanoen, vaikka edellä kuvattu apurumpu 1A suorittaa osittaisen liuottamisen, sen tehtävänä tässä on pääasiallisesti täydellisesti, nopeasti ja jatkuvasti kyllästä jatkuvaan liuotuskäsittelyyn päärummussa DR, jonka muodostaa pyörivä pääreaktori, saatettava kiinteä aine, ja tällä tavalla varmistaa päärumpuun jatkuva syöttö mitatuilla, säädettävillä määrillä kiinteää, osasmaista, jo kyllästettyä ainesta sekä liuotinta, liuotuskäsittelyä varten.

Kuten kuviosta 2 käy ilmi, on pyörivän reaktorin muodostava päärummu DR varustettu sarjalla rengasmaisia poikittaisia seinä 326-329, joilla on vastaavasti keskusaukot 330-333, joiden läpimitta kasvaa jokaisesta seinästä seuraavaan ja jotka vastaavasti rajaavat kolme peräkkäistä liuotuskammiota 334-336, jotka ovat yhteydessä toisiinsa vastaavien keskiaukkojen 331-332 kautta.

Tämän päärummun eli reaktorin DR ensimmäinen poikittainen seinä 326 sijaitsee sen sisääntulopäässä ja siinä on keskussisääntuloaukko 330 (ks. kuvio 2), jonka läpimitta on pienempi kuin seuraavan seinän 327 aukon 331 läpimitta.

Tähän päärummuun reaktoriin DR syötetään siten jatkuvasti liuotinta ja kyllästettyä osasmaista kiinteää ainetta kierukkamaisen ohjauslevyn 324 toiminnalla apurummun 1A pyöriessä. Liuotin, joka tulee tämän rummun 1A vapaaseen poistoaukkoon, joka sattuu yhteen päärummun/reaktorin DR aksiaalisen sisääntulon 330 kanssa, virtaa sitten jatkuvasti ensimmäiseen kammioon 334 muodostaakseen siinä liuotuskylvyn BD_a , joka täyttää tämän kammion 334 alemman osan, kulkeakseen sen jälkeen ylijooksun vaikutuksesta tästä kylvystä seinän 327 toisen keskusaukon 331 alemman reunan yli väliskammion 335 sisääntuloon muodostamaan jälkimmäisessä väliliuotuskylvyn BD_b . Tämä kylpy purkautuu samalla tavalla aukkoon 332 muodostaen lopuksi viimeisessä kammiossa kolmannen liuotinkylvyn BD_c , joka purkautuu tämän pyörivän päärummun/reaktorin DR viimeisen poikittaisseinän 329 keskusaukkoon 333, päärummun ulostulopään ollessa kaasutiiviin liitoksen 337 kautta yhteydessä kiinteään kokoojakammioon 338. Tästä kammioista 338 neste sitten virtaa poistoaukon 341 kautta kokoomasäiliöön 342.

Kyllästetty osasmainen kiinteä aines, joka tulee apurummun vapaasta poistoaukosta, virtaa jatkuvasti samanaikaisesti liuottimen kanssa ensimmäiseen kammioon 334, jossa se upotetaan ensimmäiseen liuotinkylpyyn BD_a , joka on suunniteltu liuottamaan tämä kiinteä aines.

Pyörivä rummu/reaktori DR sulkee siten sisäänsä happokylvyn, joka on jaettuna kolmeksi peruskylvyksi BD_a - BD_c , jotka on sijoitettu peräkkäin ja joiden tarkoituksena on selluloosan täydellinen liuottaminen.

Kuten kuviosta 2 edelleen näkyy, kolme kiinteää pulputusputkea 316_a - 316_c on upotettu vastaavasti kylpyjen BD_a , BD_b ja BD_c pohjalle kammioissa 334-336 ja ne on yhdistetty yhteiseen syöttö-

putkeen 315, joka on varustettu kolmitieventtiilillä 314, jonka ensimmäinen sisääntulo on yhdistetty syöttösäiliöön 313, joka sisältää paineistettua kaasua, joka on tarkoitettu pulputettavaksi kylpyjen BD_a - BD_c läpi. Tämän venttiilin 314 toinen sisääntulo on yhteydessä kokoojasäiliön 338 yläosaan poistoputken 317 kautta, kaasun imuun 318 ja kaasun palautusjohtoon 319.

Rummun/reaktorin DR kammiot 334-336 ovat lisäksi varustetut kukin sarjalla pieniä säteittäisiä sisäväliseiniä, joilla on pieni korkeus, 310_a , 310_b ja 310_c , jotka vastaavasti on tarkoitettu pyyhkäisemään vastaavien kylpyjen BD_a - BD_c pohjaa.

Kun rumpua/reaktoria DR pyöritetään hitaasti, esimerkiksi kierrosnopeudella 1 kierros minuutissa, saatetaan kyllästetty kiinteä aines, joka on upotettu liuotinkylpyyn BD_a , joka on muodostunut ensimmäiseen rengasmaiseen kammioon 334, jatkuvasti kohtuulliseen sekoitusliikkeeseen, joka tekee mahdolliseksi koko upotetun kiinteän aineksen läheisen kosketuksen koko liuottimen kanssa kylvyssä.

Tämä kohtuullinen sekoitusliike valitaan toisaalta siten, että se edistää kiinteän aineksen jatkuvaa nopeaa liuottamista, nopeuttaen siten sen muuttumista hienoiksi liukenemattomiksi jäämäosiksi, ja että se lisäksi riittää pitämään nämä osaset suspensiossa kylvyn BD_a pinnalla niiden jatkuvan poiston tekemiseksi mahdolliseksi nestemäisen liuottimen avulla, joka purkautuu seuraavaan kylpyyn. Toisaalta tämän sekoitusliikkeen täytyy olla riittävän kohtuullinen taatakseen, että liuotuksen alaisen kiinteän aineksen olennaisesti suuremmat osaset pysyvät kylvyssä BD_a , kunnes ne ovat muuttuneet hienoiksi jäämäosiksi suspensiossa, jotka sitten poistetaan jatkuvasti nestemäisen liuottimen avulla, joka valuu seuraavaan kylpyyn BD_b .

Tämän kohtuullisen sekoitusliikkeen sopiva valinta tekee siten mahdolliseksi päästä jatkuvaan liuotukseen enemmän tai vähemmän nopealla tavalla, yhdessä lajitteluvaikutuksen kanssa pitkin liuotinkylvyn BD_a korkeutta, jolloin saadut hienot osaset ovat suspendoituneina tämän kylvyn pinnalla samalla, kun niitä jatkuvasti poistetaan nestemäisen liuottimen avulla, joka virtaa tältä pinnalta seuraavaan kylpyyn BD_b , kun taas kiinteän aineen suuremmat osaset pyrkivät laskeutumaan ja niin muodoin jäämään ensimmäiseen kylpyyn BD_a liuetakseen siinä.

Edellä kuvatussa pyörivässä päärummussa/reaktorissa DR, (kuvio 2), saadaan keksinnön mukaisesti aikaansaatusena kohtuullinen se-

koitusliike, osaksi rummun DR pyörivän liikkeen ja pienten väli-
seinien 310_a-310_c vaikutuksesta, jotka on yhdistetty siihen suh-
teessa kiinteisiin pulputusputkiin, jotka sijaitsevat vastaavasti
kylpyjen BD_a-BD_c pohjan läheisyydessä.

Koska suuret kyllästetyt lignoselluloosa-osaset pyrkivät
laskeutumaan ensimmäisessä kylvyssä BD_a , niitä siten sekoitetaan
jatkuvasti ja altistetaan kohtuullisen sekoitusliikkeen hapon kans-
sa tämän kylvyn sisällä ja kylvyn läpi kulkevan kuplivan kloorive-
tykaasun yhdistetylle vaikutukselle, jolloin lignoselluloosa-ainek-
sen sisältämä selluloosa täten pystyy liukenemaan nopeasti tämän
yhdistetyn vaikutuksen ansiosta. Kammioon 338 tuleva neste voidaan
kerätä sellaisenaan säiliöön 342 tai saattaa lisävaiheisiin kiin-
teän aineen erottamiseksi haihduttamalla neste jälkimmäisestä, kui-
vaamalla kiinteä aine sumuttamalla.

Tämän kuvion 2 mukaisen laitteen toimintatapaa voidaan edel-
leen selittää seuraavalla tavalla:

Väkevän kloorivetyhapon, jota säädettävä määrä jatkuvasti
syötetään edellä mainitulla syöttölaitteella 304, 306, 308 ja 323,
tehtävänä on aluksi täydellisesti kyllästää hapolla kiinteä osas-
mainen lignoselluloosa-aines, jonka säädettävä määrä jatkuvasti
syötetään apurummun 1A sisääntuloon syöttölaitteella 305, 307.

Tämän apurummun 1A kierukkamainen ohjauslevy 324 panee, ro-
peudella, joka on säädettävissä tämän rummun 1A pyörimisnopeuden
funktiona, väkevän nestemäisen hapon ja kyllästetyn kiinteän ainek-
sen etenemään ja nämä sitten yhdessä putoamaan rummun/reaktorin DR
ensimmäiseen liuotuskammioon 334, jossa ne ensiksi muodostavat en-
simmäisen liuotuskylvyn BD_a , kunnes keskusaukon 331 rajaama yli-
juoksutaso saavutetaan (jolloin tämän aukon läpimitta on suurempi
kuin sisääntuloaukon 330 läpimitta).

Kiinteä kyllästetty aines on siten saatettu jatkuvaan liuo-
tukseen tämän keksinnön mukaisesti edellä mainittujen yhdistettyjen
vaikutusten alaisena (kohtuullinen sekoitus hapon kanssa ja kaasui-
misen HCl:n läpipulputus), aluksi pääreaktorin DR ensimmäisessä
kammiossa 334.

Näiden yhdistettyjen vaikutusten (sekoittaminen/pulputtamis-
nen) ansiosta lignoselluloosa-aineksen sisältämä selluloosa liuke-
nee hyvin nopeasti ensimmäisessä väkevässä happokylvyssä BD_a , niin
että tämän seurauksena tämän aineksen osasten koko nopeasti pie-
nenee.

Hienot (liukenemattomat) jäämäligniiniolosaset, jotka saadaan
osasten enemmän tai vähemmän täydellisestä liuotuksesta, jäävät

toisaalta jatkuvasti suspensioon koko tässä ensimmäisessä kylvyssä (BD_a) edellä mainitun kohtuullisen sekoitusliikkeen vaikutuksesta, kunnes saavutetaan pinta 303a (kuvio 3), poistuakseen ensimmäisestä kammioista 334 jatkuvasti väkevän happokylvyn BD_a ylijooksutuksella keskuaukon 331 läpi, joka siten muodostaa poistoaukon tästä ensimmäisestä kammioista 334.

Sekoitusliike ensimmäisessä kammiossa 334 valitaan lisäksi niin, että se on riittävän lievä pitääkseen kiinteän aineksen suuremmat osat ensimmäisen kylvyn BD_a sisäosassa (ts. olennaisesti sen pinnan 303_a alapuolella), kunnes näiden suurempien osasten sisältämä selluloosa on enemmän tai vähemmän täydellisesti liuennut tämän ensimmäisen kylvyn BD_a väkevään happoon, joka purkautuu ylijooksulla seuraavaan kammioon 334.

Jokaisen näistä osasista pidätysaika ensimmäisessä kylvyssä BD_a , kunnes niiden sisältämä selluloosa on täydellisesti liuennut, riippuu sen tähden pääasiallisesti kunkin osan alkuperäisestä koosta ja muodosta, kun taas hienot ligniini-osat, jotka ovat peräisin liuotuksesta, poistetaan jatkuvasti tämän kylvyn BD_a ylijooksulla keskuaukon 331 muodostaman poistoaukon läpi.

Siten osasmaisen kyllästetyn aineksen syöttönopeutta säädetään jatkuvasti (jakelijan 307 avulla) riippuen ensimmäisen kylvyn BD_a mitoista siten, että vältetään tämän aineksen, joka pyrkii huonontamaan nopeaa ja täydellistä liukenemistä ensimmäisessä kylvyssä BD_a , liiallista kasautumista.

Lisäksi väkevän hapon syöttönopeutta säädetään venttiilillä 306 rajoittaen siten ylijooksupurkautumisen nopeutta aukon 331 läpi kylvyn BD_a ulostulossa, ts. toisaalta väkevän hapon keskimääräistä pidätysaikaa tässä kylvyssä BD_a ja toisaalta hapon ja pienten osasten poistonopeutta tästä kylvystä.

Kylvyn BD_a (samoin kuin kylpyjen BD_b ja BD_c) läpi pulputettavan HCl-kaasun syöttönopeutta säädetään lisäksi kolmitieventtiilin 314 avulla kaasun halutun vaikutuksen saamiseksi liuotettavaan kiinteään ainekseen yhdessä kohtuullisen sekoitusliikkeen vaikutuksen kanssa, joka saadaan pyörittämällä päärupua DR.

Osa läpipulputetusta HCl-kaasusta absorboituu kylvyn nestemäiseen happoon ja lisää siten hapon väkevyyttä suuremmassa tai pienemässä määrässä. Tämä happoväkevyyden lisäys selittää kuitenkin ai-noastaan osittain sen huomattavan nopeutumisen selluloosan täydelli-

sessä liukenemisessa, johon päästään pulputtamalla kylvyn läpi HCl-kaasua.

Pulputtamisen jälkeen jäljelle jäänyttä HCl-kaasua, joka poistuu happokylvystä ja täyttää reaktorin DR vapaan tilan kylpyjen BD_a - BD_c yläpuolella, poistetaan jatkuvasti reaktorista DR imurilla 318 putken 317 kautta ja palautetaan tähän reaktoriin palautusputken 319, kolmitieventtiilin 314 ja syöttöputken 315 kautta. Tätä HCl-kaasun palautusta säädetään lisäksi venttiilillä 314, niin että reaktorissa DR ylläpidetään ilmakehän painetta alempi paine, joka edistää kaasun poistoa happokylvyistä samoin kuin HCl:n pulputusvaikutusta ja estää myös kaasumaisen HCl:n vuotamisen ympäristön ilmakehään.

Kohtuullista sekoitusliikettä näissä kylvyissä voidaan lisäksi säätää toisaalta rummun DR (jota pyöritetään nopeudeltaan säädettävällä laitteella, jota ei näy kuvassa) pyörimisnopeudella ja toisaalta näiden kylpyjen läpi pulputettavan HCl-kaasun virtausnopeudella.

Tämän sekoitusliikkeen ansiosta saatetaan kaikki kyllästetyn kiinteän aineen osaset, joita jatkuvasti syötetään rumpuun DR, hyvään kosketukseen ei ainoastaan kylpyjen hapon kanssa, vaan myös kuplivan HCl-kaasun kanssa.

Hapon ja kuplivan HCl-kaasun yhdistetyn sekoitustoiminnan vaikutuksesta lignoselluloosa-aines paisuu ja joutuu alttiiksi väkevän nestemäisen hapon voimakkaalle vaikutukselle, niin että sen sisältämä selluloosa liukenee hyvin nopeasti tähän väkevään happoon.

Useiden kylpyjen järjestäminen sarjaan, kuten edellä on selostettu ja esitetty kuviossa 2, tekee mahdolliseksi hyvin suurten määrien epäsäännöllisten osasten muodossa olevia eri lignoselluloosa-aineita tehokkaan käsittelyn suorittamisen tämän keksinnön mukaisesti.

Tämä kylpyjen BD_a , BD_b ja BD_c järjestäminen peräkkäin sallii sen tähden kaikkien kiinteiden osasten sisältämän selluloosan täydellisen liuottamisen jakamisen kolmeen peräkkäiseen vaiheeseen, joissa nämä osaset joutuvat erilaisiin lajitteluihin kokoalueiden suhteen, jotka kapenevat kylvystä toiseen.

Siten ei enää ole kovin tärkeitä poistaa vain ensimmäisen kylvyn BD_a hienot jäämäosaset, koska keskikokoiset osaset,

jotka saattavat purkautua tästä ensimmäisestä kylvystä, voivat täydellisesti liueta seuraavissa kylvyissä BD_b ja BD_c .

Siten riittävän lievän liikkeen sovittaminen pääosan osasista pysymisen varmistamiseksi kylvyssä, kunnes ne täydellisesti liukenevat, ei ole kaikkein tärkein ehto tässä ensimmäisessä kylvyssä BD_a , koska kolme kylpyä BD_a - BD_c , jotka on järjestetty peräkkäin, ovat käytettävissä takaamaan täydellisen liukenemisen kaikissa tapauksissa.

Sen tähden useiden liuotuskylpyjen järjestäminen peräkkäin auttaa pääsemään täydelliseen liukenemiseen, kuten tämän keksinnön mukaisesti edellytetään ja tekee myös mahdolliseksi lisätä tuotantokykyä käsiteltynä kiinteänä aineena näiden kylpyjen tilavuusyksikköä kohti.

On tietenkin selvää, että kolmen komponenttikylvyn järjestäminen peräkkäin, kuten edellä on kuvattu, on esitetty ainoastaan esimerkin omaisesti. On sen tähden ymmärrettävä, että liuotuskylpy voi olla jaettu kuinka moneen sopivaan peräkkäiseen komponenttikylpyyn tahansa keksinnön toteuttamiseksi.

Edelleen on huomattava, että HCl-kaasun kuvattu läpipulputtaminen tekee mahdolliseksi olennaisesti vähentää nestemäisen kloorivetyhapon, joka tarvitaan selluloosan täydellisen liuottamisen suorittamiseen, määrää sekä myös väkevyyttä.

Seuraavat esimerkit valaisevat lähemmin tuloksia, joihin voidaan päästä toteuttamalla tätä keksintöä eri lignoselluloosa-ainesten sisältämän selluloosan liuottamiseen.

Esimerkki 1

Tässä tapauksessa osasmainen käsitelty lignoselluloosa-aines oli kuivattua vehnän olkea, joka käsitti eripituisia osasia väliltä 0,5 - 2 cm ja jonka kokoomus paino-prosenteissa oli 25 % pentosaneja, 40 % selluloosaa ja 20 % ligniiniä.

Käsittelyn suorittamiseksi kylpy, joka käsitti 600 ml väkevyydeltään 40-%:ista kloorivetyhappoa ja jonka lämpötila oli 20°C , pantiin pyöreäpohjaiseen pulloon, joka kiinnitettiin Rotavapor-tyyppiseen laitteeseen, joka antaa pullolle pyörimisliikkeen.

Sen jälkeen, kun 100 g kuivattua vehnäolkea oli upotettu tähän happokylpyyn, pulputettiin pyörimisliikkeeseen saatetun pullon sisältämän kylvyn läpi HCl-kaasua. HCl-kaasun läpipulputtaminen sekä

myös pullon pyörimisliike saivat aikaan koko happokylvyn ja upotetun oljen läheisen sekoitusliikkeen.

Samanaikaisesti ylläpidettiin pieni alipaine pullon sisältämän hapon yläpuolella kaasun poiston edistämiseksi kylvystä HCl-kaasun pulputuksen aikana.

Tällä tavalla happokylvyn väkevyys pidettiin kyllästystasolla työskentelylämpötilassa, ts. 40 %:ssa käsittelyn aikana.

10-15 minuuttia kuvatun käsittelyn jälkeen oli oljen sisältämä selluloosa täydellisesti liuennut kylvyn happoon ja tällä tavalla saatiin liukenemattoman ligniinin hienojen osasten suspensio.

Sen sijaan, kun oljen liuottaminen suoritettiin upottamalla kloorivetyhappokylvpyyn, jonka väkevyys oli 40 %, kuumentaan asteittain 30°C:seen kaasun poistamiseksi, mutta pulputtamatta läpi HCl-kaasua, vaadittiin 45 minuutin käsittelyaika samaan tulokseen pääsemiseksi, ts. oljen sisältämän selluloosan täydelliseen liukenemiseen ja sen muuttamiseen hienojen ligniini-osasten suspensioksi hapossa. Tässä vertailutestissä olki/happo-suhde oli sama kuin edellä kuvatussa testissä.

Niinmuodoin tämä vertailutesti osoittaa, että aikaa, joka tarvitaan oljen sisältämän selluloosan täydelliseen liuottamiseen, voidaan vähentää kertoimella 3-4 HCl-kaasun pulputusvaikutuksen ja kaasun poiston ansiosta kylvystä.

Sen jälkeen, kun näin saatua suspensiota oli pidetty 30°C:ssa kolme tuntia, oli mahdollista tällä tavalla saattaa loppuun happoon liuenneiden ja oljen alunperin sisältämästä hemiselluloosasta ja selluloosasta peräisin olevien tuotteiden hydrolyysi. Tästä täydellisestä hydrolyysistä saadun liuoksen analyysi on osoittanut, että 90-95 % tämän oljen potentiaalisesta glukoosista oli liuennut happoon.

Esimerkki 2

Erilaisia kasviaineksia, kuten olkea, bagassia, sahajauhoa (joiden kosteussisältö oli n. 10 %) saatettiin vastaavasti jatkuvaan liuotuskäsittelyyn rumpu-reaktorissa DR, joka vastasi edellä kuvioon 2 viitaten kuvattua suoritusmuotoa, jonka läpimitta oli 60 cm ja kokonaispituus 180 cm ja pyörimisnopeus yksi kierros/min. Rengasmaisten seinien 327, 328 ja 329, jotka vastaavasti rajaavat kolmen komponenttikylvyn BD_a , BD_b ja BD_c tason tämän rummun DR pohjan suhteen,

alenevat säteittäiset korkeudet olivat vastaavasti 10, 9 ja 8 cm, jolloin jokaisen kylvyn pituus oli 60 cm ja näiden kolmen kylvyn kokonaistilavuus oli n. 50 l.

Tämän rumpureaktorin DR sisääntuloon syötettiin jatkuvasti käsiteltävää kasviainesta ja 24-37 l/h väkevää kloorivetyhappoa 27-30°C:ssa, jonka väkevyys painosta laskettuna oli 39 - 40,5 %.

Kiinteä/neste-suhde tässä reaktorissa DR asetettiin tapauksesta toiseen riippuen siihen jatkuvasti syötetyn kasviaineksen tiheydestä, arvoon väliltä 1:6 - 1:10.

Samanaikaisesti johdettiin kolmen kylvyn BD_a - BD_c pohjalle kuplien jatkuvasti kloorivetykaasua, jota syötettiin pulputusputkien 316_a - 316_c läpi kokonaisvirtausmäärän ollessa useita litroja minuutissa (6-10 l), jolloin tämä virtausmäärä asetettiin niin, että saatiin aikaan nesteen sekoittuminen käsiteltävän jähmeän aineksen läheisyydessä.

Kasviaines, jota jatkuvasti syötettiin pyörivään reaktoriin DR ja joka kyllästettiin ensimmäisessä kylvyssä BD_a , liukeni siinä nopeasti ja sen koossa tapahtui huomattava pieneneminen reaktorin hitaasta pyörittämisestä aiheutuvan seoksen liikkeen ja kylvyn läpi pulputetun HCl-kaasun yhdistettyjen vaikutusten ansiosta. Kylpyyn suspendoituneita kooltaan pienentyneitä osasia poistettiin jatkuvasti hapon ylijuuksutuksella tasolla 303_a , aukon 334 läpi (kuvio 2), kulkeakseen sen jälkeen seuraavaan kylpyyn BD_b , jossa liukeneminen jatkui samalla tavalla siirtymiseen asti viimeiseen kylpyyn BD_c selluloosan siinä täydellisesti liuottamiseksi.

Reaktorin DR jatkuvasti syötetty kasviaines muuttui siten hienojen ligniini-osasten suspensioksi, jota jatkuvasti poistettiin ylijuuksutuksella kokoomakammioon 338 .

Edellä kuvatuissa olosuhteissa kasviaineksen keskimääräinen pidätysaika reaktorissa DR selluloosan täydellistä liuottamista varten oli suuruusluokaltaan yksi tunti.

Monosakkaridit (ksyloosi ja glukoosi) voitiin ottaa talteen reaktorissa DR näin tuotetusta ligniini/happo-suspensiosta. Tämän jälkeen tätä suspensiota pidettiin 30°C:ssa kolme tuntia kypsytystilassa 342 ja kuivattiin sitten sumuttamalla kuumassa kaasuvirrassa (ruiskukuivaus) monosakkaridien ja ligniinin jauhemaisen seoksen saamiseksi.

Jos, kun työskennellään, kuten edellä, kaasumaisen HCl:n läpipulputus jätetään pois, lignoselluloosa-aineuksen liukeneminen on epätäydellinen ja kammioon 338 keräytyy suspensio, jossa on ligniini- ja selluloosaosasia, jotka eivät ole liuenneet väkevään happoon.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä väkevän kloorivetyhapon liuoksella käsittelemällä hajotetun lignoselluloosa-aineksen selluloosan jatkuvaksi liuottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että:

a) lignoselluloosa-aines, joka etukäteen on kyllästetty väkevällä kloorivetyhapolla, upotetaan väkevästä kloorivetyhaposta muodostettuun kylpyyn, jonka läpi pulputetaan kloorivetykaasua, kun kylpyä samalla sekoitetaan kohtuullisesti, ja pulputus ja sekoitusliike saadaan aikaan sillä tavalla ja niin pitkänä aikana, että varmistetaan oleellisesti kaiken upotetun aineksen sisältämän selluloosan liukeneminen happoon tämän sekoitusliikkeen ja kloorivetykaasun yhteisvaikutuksen alaisena, jolloin saadaan hienojen ligniiniosasten happosuspensio; ja

b) kylpyyn syötetään jatkuvasti väkevää kloorivetyhappoliuosta ja käsiteltävää lignoselluloosa-ainesta sellaisilla vastaavilla syöttönopeuksilla, että kaikki lignoselluloosa-osaset pysyvät oleellisesti upotettuina kylpyyn, ja näin syntyneitä hienojen ligniiniosasten, jotka ovat suspendoituneet kylvyn yläosaan, suspensiota poistetaan jatkuvasti ylijuoksutuksella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happokylpy muodostetaan pulputtamalla kaasumaista HCl:ää suljetussa suojuksessa ja että suojuksesta poistetaan jatkuvasti ylimääräistä kloorivetykaasua, joka ei ole liuennut kylpyyn pulputusvaiheen aikana.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojuksesta poistettu kloorivetykaasu palautetaan niin, että se saatetaan toistuvasti jaksoittain kuplimaan kylvyn läpi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojuksessa ylläpidetään lievä alipaine.

5. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kylvyn happoliuos pidetään kyllästystilassa kloorivetykaasulla, jota pulputetaan jatkuvasti kylvyn läpi.

6. Laite, jolla liuotetaan jatkuvasti kloorivetyhappoon selluloosaa, joka on lignoselluloosa-aineksen osasissa, joista jää hienoja jäämäosasia happosuspensioon, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:

a) kyllästyslaitteen, jossa on pyörivä vaakasuora apurumpu (1A), joka on varustettu poikittaisella seinällä (320), joka rajaa tämän rummun sisääntulopään ja jossa on akselinsuuntainen sisääntuloaukko (321) kyllästettävän osasmaisen kiinteän aineksen syöttöä varten, nesteen syöttölaitteella (304, 306, 308, 323) säädettävän määrän osasmaisen aineksen kyllästämiseen ja liuottamiseen tarkoitettun kloorivetyhapon syöttämiseksi jatkuvasti tähän apurumpuun, laitteella (324) kyllästämissä kylvyn (B1) muodostamiseksi tämän apurummun (1A) pohjalle ja tämän kylvyn ja kiinteän aineksen saamiseksi etenemään pitkin rummun (1A) pohjaa, laitteella (340), joka tekee mahdolliseksi osasmaisen aineksen jaksoittaisen upottamisen tähän kyllästyskylpyyn (B1), sekä poistopäällä, joka muodostaa vapaan poistoaukon, joka tekee mahdolliseksi poistaa jatkuvasti kyllästettyä osasmaista ainesta samanaikaisesti hapon kanssa tästä apurummusta (1A);

b) vaakasuoran pyörivän päärummun (DR) kyllästetyn osasmaisen aineksen jatkuvasti liuottamiseksi, jossa rummussa on ensimmäinen poikittaisseinä (326), joka rajaa akselinsuuntaisen sisääntulopään (330), joka on yhteydessä apurummun (1A) vapaaseen poistopäähän, niin että kyllästetty osasmaisen aines ja happo voivat yhdessä jatkuvasti purkautua päärummuun (DR) sen akselinsuuntaisen sisääntuloaukon (330) läpi, päärummu (DR) on yhteydessä apurummun (1A) ja sen poistopäässä sijaitsevan kokoojakammion (338) kanssa, niin että ne yhdessä muodostavat suljetun kammion; ja että

c) vaakasuora päärummu (DR) on jaettu joukoksi toistensa kanssa yhteydessä olevia kammioita (334-336), joita vastaavasti rajoittavat ensimmäinen poikittainen rengasmaisen seinä (326) päärummun sisääntulossa, ainakin yksi poikittainen väliseinä (327, 328) päärummussa ja viimeinen poikittaisseinä (329), joka rajaa päärummun poistopään;

d) rengasmaisissa poikittaisissa seinissä (326-329) on jokaisessa akselin suuntainen aukko (330-333), joiden läpimitat kasvavat seinästä toiseen pitkin päärummuun (DR) siten, että happo voi muodostaa näihin kammioihin (334-336) joukon peräkkäin järjestettyjä kylpyjä (BD_a - BD_c), jolloin jokaisen kylvyn ylijuoksu purkautuu seuraavaan kylpyyn ja purkautuu viimeisellä ylijuoksulla pois päärummusta sen poistopäässä;

e) päärumpu (DR) on sovitettu antamaan kylpyihin (BD_a - BD_c) upotetulle kyllästetylle osasmaiselle ainekselle säädettävä sekoitusliike, joka tekee mahdolliseksi pitää tämän aineksen osaset läheisessä kosketuksessa hapon kanssa näissä kylvyissä, pitää osasten osittaisesta liukenemisestä syntyvät hienot jäämäosaset suspensiossa, ja poistaa jatkuvasti suspendoituneita hienoja osasia hapon ylijuksutuksella, ja

f) päärumpuun (DR) on yhdistetty kaasunsyöttölaite (313-316), jonka avulla säädettävä määrä kloorivetykaasua saadaan kuplimaan kylpyjen läpi selluloosan liuottamiseksi kylvyn läpi pulppuavan kaasun ja säädettävän sekoitusliikkeen yhdistetyn vaikutuksen alaisena.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että se käsittää laitteet (317-319, 314), joilla suljetusta kammiosta poistetaan jatkuvasti kloorivetykaasu, joka ei ole liuennut pulputusvaiheen aikana, ja palautetaan tämä poistettu kaasu sen siten saattamiseksi toistuvasti jaksoittain kuplimaan kylpyjen läpi.

Patentkrav

1. Förfarande för kontinuerlig upplösning av cellulosa i ett lignocellulosamaterial som sönderdelats genom behandling med en koncentrerad klorvätesyralösning, k ä n n e t e c k n a t därav, att

a) lignocellulosamaterialet som på förhand impregnerats med koncentrerad klorvätesyra, sänks ned i ett bad av koncentrerad klorvätesyra, genom vilket klorvätegas bubblas under måttlig omröring, och denna bubbling och omröringsrörelse åstadkoms på ett sådant sätt och under en så lång tid, att det säkerställs att väsentligen all cellulosa som det sänkta materialet innehåller upplöses i syran under samverkan av omröringsrörelsen och klorvätegasen, varvid en syrasuspension av fina ligninpartiklar erhålls; och

b) koncentrerad klorvätesyralösning och lignocellulosamaterial, som skall behandlas, matas kontinuerligt till badet med motsvarande matningshastigheter så, att alla lignocellulosapartiklar förblir väsentligen nedsänkta i badet, och den resulterande suspensionen av fina ligninpartiklar, som suspenderats i den övre delen av badet, avlägsnas kontinuerligt medelst överströmning.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att syrabadet bildas genom att bubbla HCl i gasform i ett slutet skydd och att den överflödiga klorvätegasen som inte lösts i badet under bubblingsskedet kontinuerligt avlägsnas från skyddet.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att klorvätegasen som avlägsnats från skyddet åter införs så, att den upprepade gånger periodvis bubblas genom badet.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett lindrigt undertryck upprätthålls i skyddet.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att syralösningen i badet upprätthålls i mättat tillstånd med klorvätegas, som kontinuerligt bubblas genom badet.

6. Apparatur för kontinuerlig upplösning i klorvätesyra av cellulosa, som ingår i lignocellulosamaterialets partiklar, varav fina restpartiklar kvarhålls i syrasuspensionen, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar

a) en impregneringsanordning som har en roterande horisontal hjälptrumma (1A), som är försedd med en transversal vägg (320), som avgränsar denna trummas inloppsända och som har en axial inloppslöpning (321) för matning av det partikelformiga solida materialet som skall impregneras, en anordning (304,306,308,323) för matning av vätska, som möjliggör kontinuerlig matning av en justerbar mängd klorvätesyra avsedd för impregnering och upplösning av det partikelformiga materialet till nämnda hjälptrumma, en anordning (324) för bildande av ett impregneringsbad (B1) på botten av denna hjälptrumma (1A) och för åstadkommande av förskjutning av detta bad och det solida materialet längs botten av denna trumma (1A), en anordning (340) som möjliggör periodvis nedsänkning av det partikelformiga materialet i detta impregneringsbad (B1), samt en avloppsända som bildar en fri avloppsöppning som möjliggör kontinuerligt avlägsnande av det impregnerade partikelformiga materialet samtidigt med syran från denna hjälptrumma (1A);

b) en horisontal roterande huvudtrumma (DR) för kontinuerlig upplösning av det impregnerade partikelformiga materialet, vilken trumma har en första transversal vägg (326) som avgränsar en axial inloppsända (330) som kommunicerar med hjälptrummans (1A) fria avloppsända så, att det impregnerade partikelformiga materialet och syran tillsammans kontinuerligt kan sippra ut till huvudtrumman (DR) genom dess axiåla inloppsöppning (330), huvudtrumman (DR) kommunicerar med hjälptrumman (1A) och en samlarkammare (338) i dess avloppsända så, att de tillsammans bildar en sluten kammare, och att

c) den horisontala huvudtrumman (DR) är indelad i ett flertal med varandra kommunicerande kammare (334-336) som på motsvarande sätt avgränsas av den första transversala ringformiga väggen (326) vid huvudtrummans inlopp, av minst en transversal mellanvägg (327,328) i huvudtrumman och en sista transversal vägg (329) som avgränsar huvudtrummans utloppsända;

d) var och en av de transversala ringformiga väggarna (326-329) har en axial öppning (330-333), vilkas diameter ökar från en vägg till den följande längs huvudtrumman (DR) så, att syran kan bilda ett flertal efter varandra anordnade bad (BD_a - BD_c) i dessa kammare, varvid överströmningen i ett bad utmynnar i följande bad

och den sista överströmningen töms ut ur huvudtrumman i dess avloppsändan;

e) huvudtrumman (DR) är anpassad att ge det i baden ($BD_a - BD_c$) nedsänkta, impregnerade partikelformiga materialet en justerbar omröringsrörelse, varvid partiklarna i detta material kvarhålls i intim kontakt med syran i dessa bad, de fina restpartiklarna som bildas vid partiell upplösning av partiklarna kvarhålls i suspensionen och de suspenderade fina partiklarna kontinuerligt avlägsnas medelst överströmning av syran, och

f) till huvudtrumman (DR) har anslutits en anordning (313-316) för matning av gas, medelst vilken anordning en justerbar mängd klorvätegas bubblas genom baden för att upplösa cellulosan under samverkan av den genom badet bubblande gasen och den justerbara omröringsrörelsen.

7. Apparatur enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar anordningar (317-319, 314) för kontinuerligt avlägsnande av klorvätegas som inte lösts under bubblings-skedet från den slutna kammaren, och för återföring av denna avlägsnade gas så att den upprepade gånger periodvis bubblas genom baden.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Suomi-Finland(FI) 40 621 (C 13 k 1/02).
 Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 9335 (89 i). Saksan
 Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 719 057 (12 C 1).
 USA(US) 4 119 533 (B 03 B 3/02).

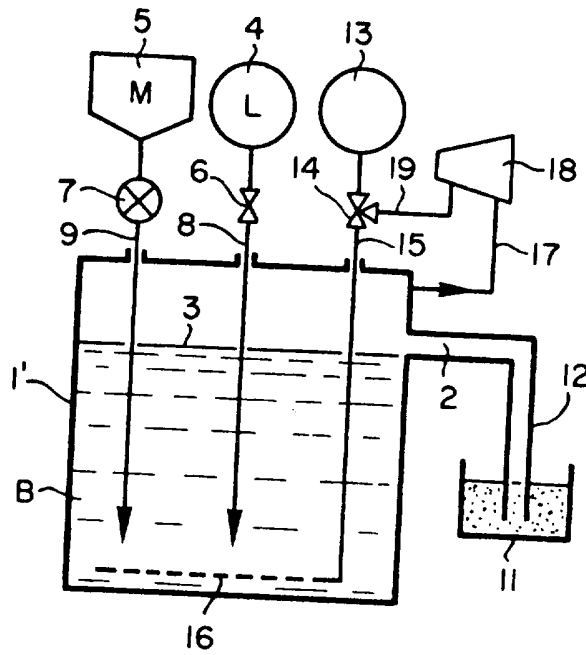


FIG. 1

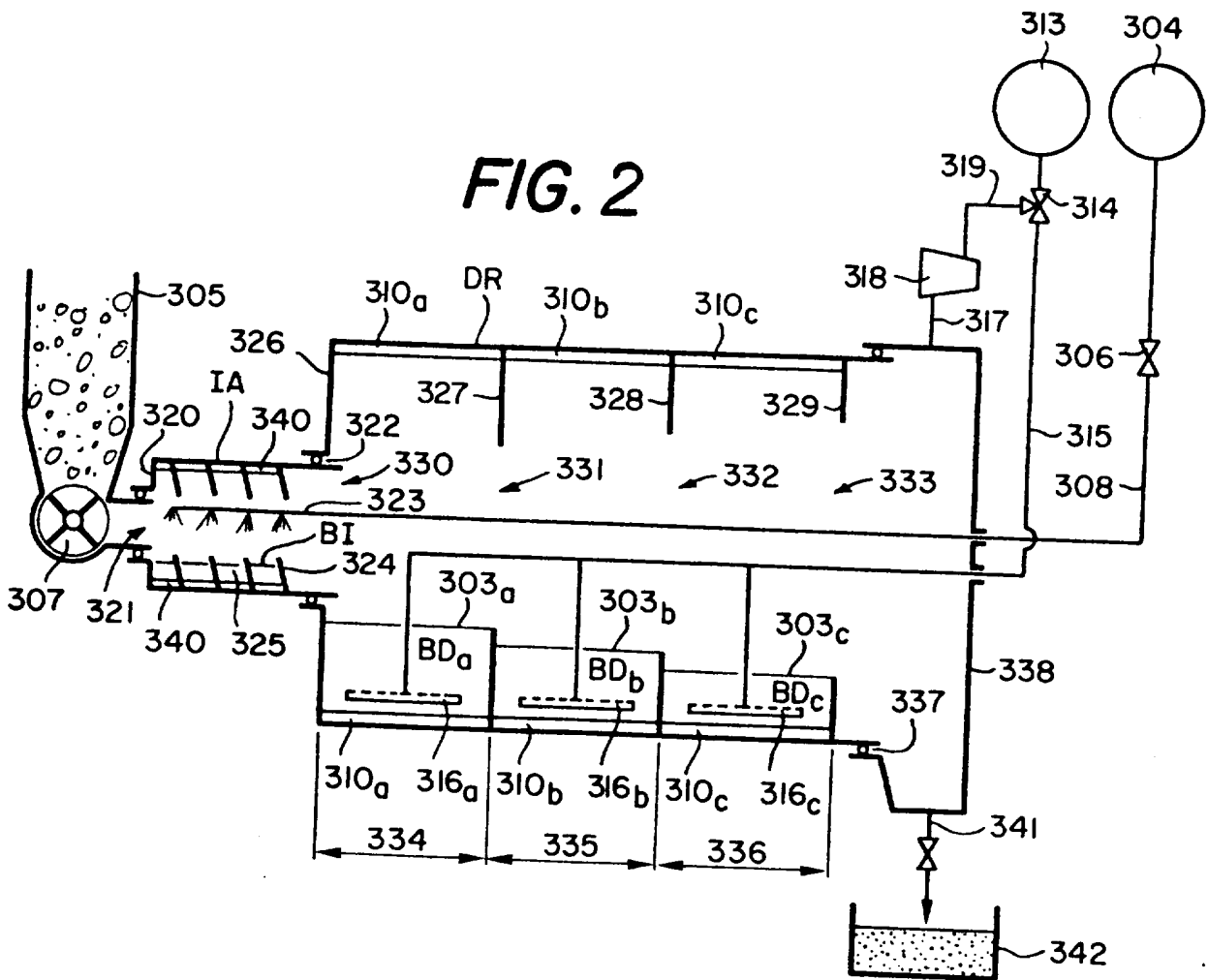


FIG. 2