

(19) **KG** (11) **87** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)⁵ **D01F 2/00, 2/02;**
C08L 1/02; B01J 19/18

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики

(10) 1797630

(21) 4614835/SU

(22) 15.08.1989

(31) А 2036/88

(32) 16.08.1988

(33) АТ

(46) 01.07.1995, Бюл. №3, 1996

(71)(73) Ленцинг АГ, АТ

(72) Штефан Цикели, Бернд Вольшнер, Дитер Айхингер, Раймунд Юркович, Хайнрих Фирго, АТ

(56) РСТ 83/04415, кл. C08J 3/08, опубл. 1983

Патент Великобритании №2001320, кл. C08L 1/02, опубл. 1979 А.с. №1058596, кл. B01J 19/00, 1982

(54) Способ получения растворов целлюлозы в водосодержащей окиси третичного амина и устройство для его осуществления

(57) Сущность изобретения: дисперсию целлюлозы в смеси вода-окись третичного амина непрерывно вводят в устройство и в нем осуществляют непрерывное перемещение дисперсии в виде слоя толщиной 1.5-15 мм, распределенного на поверхности и нагретого до 70-80°C, при давлении 100-150 мбар в течение 3-4 мин. Радиальное расстояние от смесительных лопастей до внутренней стенки сосуда выбрано не превышающим 20 мм. Входной патрубок для суспензии целлюлозы расположен в верхней части сосуда. Выходной патрубок для гомогенного раствора целлюлозы расположен в нижней части сосуда. Устройство также снабжено установленным на смесительном валу распределительным кольцом для распределения суспензии целлюлозы на внутренней стенке сосуда. Смесительные лопасти установлены на валу с возможностью изменения угла их наклона к оси вала. 2 с.п. ф-лы, 2 з-п. ф-лы, 2 ил.

Изобретение относится к способу получения растворов целлюлозы в водосодержащих окисях третичного амина из суспензии целлюлозы в водном растворе окиси третичного амина подачей тепла при пониженном давлении, а также к устройству для осуществления способа.

Известен способ получения растворов целлюлозы, заключающийся в том, что

целлюлозу суспендируют в водном растворе окиси третичного амина, который содержит до 40 мас. % воды, и нагревают при перемешивании до 90-120°C.

Одновременно уменьшают давление до 80-150 мбар и отводят воду до тех пор, пока целлюлоза не растворяется. Таким путем можно получить прядильные растворы с 15 мас. % целлюлозы.

Формированием этих растворов получают пленки нити или формованные изделия на основе целлюлозы, т.е. предметы, которые в настоящее время получают в большом масштабе по вискозному способу. Но прядильные растворы целлюлозы в водных окисях третичного амина относительно совместимости с окружающей средой имеют по сравнению с вискозой решающее преимущество: в то время как при прядении окись третичного амина можно рекуперировать и снова применять, при разложении вискозы образуется H_2S , COS , CS_2 и коллоидная сера. Эти вещества можно нейтрализовать с трудом.

Вышеназванный способ с окисями третичных аминов в качестве агентов растворения до настоящего времени не смогли осуществить, так как он имеет еще ряд недостатков.

Так, в котле с мешалкой из-за неблагоприятного отношения поверхности жидкости к объему жидкости можно лишь с трудом отводить воду, что приводит к продолжительным временам пребывания в пределах 2-4 ч в котле с мешалкой. В течение этого времени происходит частичное расщепление полимерной целлюлозной цепи, которое ускоряется повышением температуры. Это частичное расщепление снова оказывает отрицательное влияние на определенные свойства конечных продуктов после процесса прядения, например, на их прочность, удлинение и прочность в петле. Далее, известно, что особенно при нагревании выше 130°C может происходить сильное обесцвечивание вследствие разложения примененной окиси амина. Это разложение у некоторых соединений, как например N-метил-морфолин-N-окиси, может протекать даже подобно взрыву, при интенсивном выделении газа, так что имеющиеся в котле с мешалкой растворы вследствие их количества представляют риск с точки зрения безопасности.

Поэтому при крупном промышленном осуществлении способа следовало бы работать с применением в качестве котлов с мешалками, автоклавов высокого давления, которые по причинам экономичности не применимы для непрерывного производства.

С другой стороны, в котле с мешалкой и без предохранительного устройства возможен только периодический принцип работы, в результате чего гибкость способа ограничена, так как параметры, например, температуру и норму отработанного пара, можно изменять с трудом. К этому следует еще добавить, что вследствие высокой вязкости растворов целлюлозы много прядильной массы остается в котле с мешалкой, что затрудняет чистку котла и ухудшает дальше экономичность.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения растворов целлюлозы путем нагревания дисперсии целлюлозы в водном растворе окиси третичного амина в цилиндре экструдера с удалением воды до содержания ее в образующемся растворе целлюлозы 6 %. Полученный раствор далее подвергается экструзии с получением различных изделий.

Недостатком этого способа является невозможность достижения в используемых условиях высокой мощности испарения воды из суспензии. По этой причине для получения суспензии должна использоваться высококонцентрированная аминокись с более низким содержанием воды (около 25.27 мас. %). Это имеет тот недостаток, что не может использоваться непосредственно товарная аминокись, которая перед приготовлением суспензии целлюлозы должна доводиться до нужной концентрации. Кроме того, для приготовления суспензии целлюлозы в известном способе необходим изопропиловый спирт.

Наиболее близким к данному устройству по технической сущности и достигаемому

результату является устройство для получения растворов целлюлозы, содержащее вертикально установленный косвенно обогреваемый вакуумируемый сосуд, размещенное в нем перемешивающее устройство с центральным смесительным валом и смесительными лопастями на нем и входной и выходной патрубки для суспензии целлюлозы и гомогенного раствора целлюлозы.

Недостатком его являются плохие условия диффузии в суспензии, что отрицательно сказывается на теплообмене греющей поверхности.

Целью изобретения является упрощение способа.

Указанная цель достигается тем, что в способе получения растворов целлюлозы в водосодержащей окиси третичного амина, включающим непрерывное введение дисперсии целлюлозы в смеси вода - окись третичного амина в устройство, перемещение в нем дисперсии с одновременным ее нагреванием при пониженном давлении и частичным удалением воды, перемещении дисперсии осуществляют в виде тонкого слоя толщиной 1.5-15 мм, распределенного на поверхности и нагретого до 70-80°C, при давлении 100-150 бар в течение 3-4 мин.

Целью изобретения также является повышение качества готового продукта.

Поставленная цель достигается тем, что радиальное расстояние от смесительных лопастей до внутренней стенки сосуда выбрано не превышающим 20 мм, при этом входной патрубок для суспензии целлюлозы расположен в верхней части сосуда, а выходной патрубок для гомогенного раствора целлюлозы - в нижней части сосуда.

Кроме того, устройство снабжено установленным на смесительном валу распределительным кольцом для распределения суспензии целлюлозы на внутренней стенке сосуда.

Смесительные лопасти могут быть установлены на смесительном валу с возможностью изменения угла их наклона к оси сосуда.

Распределение суспензии целлюлозы в виде слоя или пленки над греющей поверхностью приводит к большой поверхности жидкости, которая облегчает отвод воды. Одновременно оно делает возможным быстрое нагревание суспензии до температуры, необходимой для получения раствора. Передвижением над греющей поверхностью достигают постоянного перемешивания суспензии, которое ускоряет дальше теплообмен и массообмен.

Для регулирования относительной вязкости раствора и для воздействия на набухаемость целлюлозы в суспензии можно добавлять в суспензию разбавитель, как например этанол.

Особенно хорошего перемешивания достигают, когда расположенный над греющей поверхностью слой имеет толщину предпочтительно 1.5-15 мм.

Выгодно применять в качестве окиси третичного амина N-метилморфолин-N-окись, предпочтительно в водном растворе с 40 мас. % воды.

Предпочтительный вариант осуществления способа по изобретению отличается тем, что суспензию доводят до 70-80°C, предпочтительно и подвергают давлению от 100 мбар до 150 мбар.

Особенно благоприятным оказалось, если суспензию поддерживают в контакте с греющей поверхностью в течение 3-4 мин. Этот промежуток времени, с одной стороны, является достаточным, чтобы получать однородный раствор, и с другой стороны, является таким коротким, что в значительной степени можно препятствовать разложению окиси третичного амина и расщеплению целлюлозы.

На фиг. 1 изображен общий вид устройства, реализующего предлагаемый способ, продольный разрез; на фиг. 2 - разрез А-А на фиг. 1.

Устройство для получения растворов целлюлозы содержит вертикально установленный обогреваемый вакуумируемый цилиндрический сосуд 1, размещенное в нем перемешивающее устройство с центральным смесительным валом 2, размещенным в сосуде 1 в подшипниках по центру, приводимым в движение мотором 3 и имеющим

смесительные лопасти 4.

Внутренняя стенка 5 сосуда 1 большей частью окружена греющей рубашкой 6 с патрубками 7 и 8 для подачи и отвода теплоносителя.

Устройство также содержит входной и выходной патрубки 9 и 10 для суспензии целлюлозы и гомогенного раствора целлюлозы.

Смесительные лопасти 4 выполнены плоскими и расположены радиально к оси, причем радиальное расстояние d от них до внутренней стенки 5 сосуда 1 выбрано не превышающим 20 мм.

Входной патрубок 9 для суспензии целлюлозы расположен в верхней части сосуда 1, а выходной патрубок 10 для гомогенного раствора - в нижней части сосуда 1.

Устройство также снабжено установленным на смесительном валу 2 перемешивающего устройства распределительным кольцом 1 для распределения суспензии целлюлозы на внутренней стенке 5 сосуда 1.

Смесительные лопасти 4 установлены на смесительном валу 2 с возможностью изменения угла α их наклона к оси 12 вала 2.

В верхней части сосуда 1, а именно выше плоскости распределительного кольца 11, предусмотрено отверстие 13 для вакуумирования сосуда 1 и для отвода водяного пара.

Устройство работает следующим образом.

Суспензию целлюлозы - в случае необходимости с предварительно установленным температурным режимом - непрерывно вводят через входной патрубок 9 в сосуд 1, который находится при пониженном давлении, ее принимает распределительное кольцо 11, распределяет на внутренней стенке 5, и смесительные лопасти 4 передвигают ее вдоль косвенно обогреваемой внутренней стенки 5, которая служит греющей поверхностью, к выходному патрубку 10, на нижнем конце сосуда 1, для косвенного обогрева применяются теплоносители, как вода, масло или пар.

Во время передвижения суспензии целлюлозы вдоль косвенно обогреваемой внутренней стенки 5 суспензия нагревается, причем одновременно вследствие пониженного давления выпаривается вода, так что окись третичного амина концентрируется, пока не растворяется целлюлоза.

На фиг. 2 подробно видно, как перерабатывают суспензию целлюлозы в сосуде 1. Показаны смесительный вал 2 вместе со смесительными лопастями 4, внутренняя стенка 5 и греющая рубашка 6, причем направление вращения смесительного вала 2 предполагалось по направлению часовой стрелки и показано стрелкой. Распределение слоя или толщина слоя суспензии целлюлозы обеспечивается радиальным расстоянием d смесительных лопастей 4 от обогреваемой внутренней стенки 5. На смесительных лопастях 4 по причине вращательного движения образуются головные ударные волны из суспензии целлюлозы, которые схематически показаны на фиг. 2. В этих головных ударных волнах - как показано на фиг. 2 - циркулируют частички целлюлозы, причем это движение переносится также на распределенный на внутренней стенке 5 слой суспензии. В результате этого обеспечивается постоянное переслаивание и интенсивное перемешивание суспензии, которое значительно благоприятствует теплообмену и массообмену.

Для непрерывного осуществления способа по изобретению решающее значение имеет то, что осажденный водяной пар отводится в противотоке к передвижению суспензии. Кроме того, важно, чтобы было предусмотрено для быстрого отвода водяного пара достаточно большое выпарное пространство 14, которое имеется в том случае, если отношение длины к диаметру цилиндрической части сосуда 1 имеет величину между 4 и 8.

Изобретение позволяет получать растворы целлюлозы с концентрацией до 30 мас. % целлюлозы.

Изобретение поясняется еще подробнее на следующих примерах.

Пример 1. Суспензию от предварительного гидролиза сульфатной целлюлозы

(степень полимеризации около 1400) в водном растворе N-метилморфолин-N-окиси с содержанием воды 40 вес. % доводят до установленного температурного режима 70°C и непрерывно вводят в количестве 90 кг/ч через патрубок 9 в устройство по изобретению. Содержание в суспензии сульфатной целлюлозы от предварительного гидролиза выбирали таким образом, чтобы после выпаривания избыточной воды конечная концентрация целлюлозы была 10 мас. %.

Смесительный вал 2 работал с числом оборотов 450 мин⁻¹, причем толщина распределенного над внутренней стенкой 5 слоя имела 15 мм. Косвенно обогреваемая внутренняя стенка 5 имела площадь 0.5 м² и нагружалась маслом-теплоносителем таким образом, чтобы соответственно нагреванию суспензии (в противотоке к маслу-теплоносителю) получалась средняя разность температур 83°C. В выпарном пространстве 14 устанавливалось давление 100 мбар.

На выходе в патрубке 10 смогли получать за 1 ч 72 кг однородного раствора целлюлозы, что соответствует времени пребывания суспензии в устройстве по изобретению 3 мин. Раствор можно было выводить в дегазированной форме. Вязкость составляла 1500 PaS.c. (измеренная в относительной системе). Микроскопическим исследованием раствора было установлено, что в растворе не было никаких нерастворенных частиц целлюлозы.

Получающиеся соковые пары отводили в противотоке с температурой 70°C и затем конденсировали, причем поток дистиллята составляла за 1 ч 29 кг.

Пример 2. Суспензию измельченной сульфатной целлюлозы предварительного гидролиза (степень полимеризации около 1400) в водном растворе N-метил-морфолин-N-окиси с содержанием воды 40 мас. % доводит до установленного температурного режима 80°C и непрерывно вводят в количестве 90 кг/ч через патрубок 9 в устройство по изобретению. Содержание сульфатной целлюлозы предварительного гидролиза выбирали таким образом, чтобы после выпаривания избыточной воды получали концентрацию целлюлозы 15 мас. %.

Смесительный вал 2 работал с числом оборотов 450 мин⁻¹, причем толщина расщепленного над внутренней стенкой 1 слоя имела 1.5 мм. Косвенно обогреваемая внутренняя стенка 5 имела площадь 0.5 м² и нагружалась маслом-теплоносителем таким образом, чтобы соответственно нагреванию суспензии (в противотоке к маслу-теплоносителю) получали среднюю разность температур 112°C. В выпарном пространстве 14 устанавливали давление 150 мбар.

На выходе в патрубке 10 смогли получать в 1/ч 64 кг однородного раствора, который получали в дегазированной форме. Этот поток массы соответствовал времени пребывания 4 мин.

Раствор получали как высоковязкую массу (11.000 PaS с, измеренную в относительной системе), причем под микроскопом не смогли обнаружить нерастворенных частиц целлюлозы. Раствор подавали прямо на прядильную машину и пряли в целлюлозные волокна.

Получающиеся соковые пары отводили в противотоке с температурой 80°C и затем конденсировали, причем поток дистиллята составлял 26 кг/1 ч.

Формула изобретения

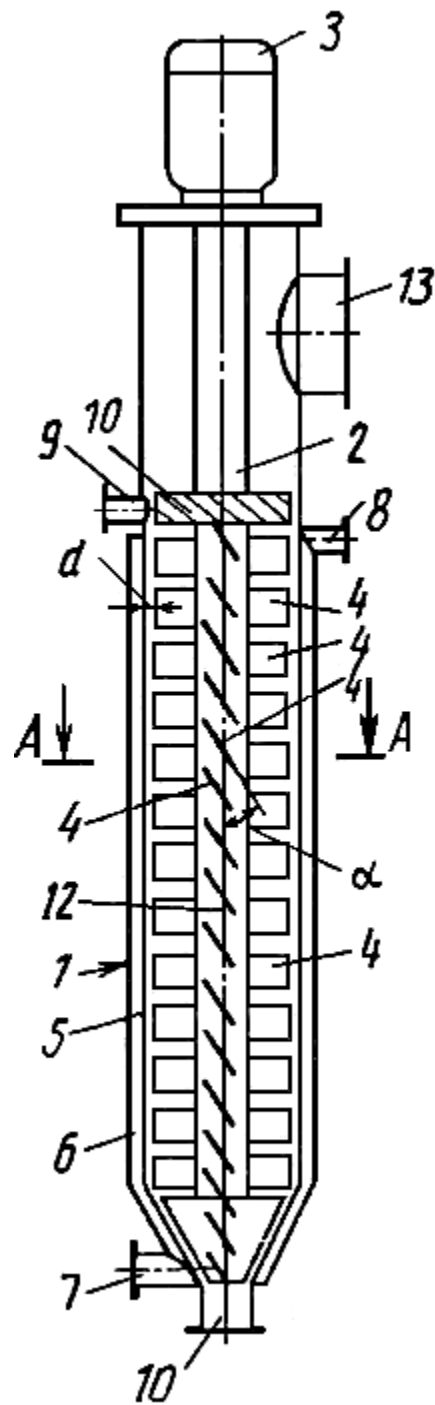
1. Способ получения растворов целлюлозы в водосодержащей окиси третичного амина, включающий непрерывное введение дисперсий целлюлозы в смеси вода - окись третичного амина в устройство, перемещение в нем дисперсии с одновременным ее нагреванием при пониженном давлении и частичным удалением воды, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что с целью упрощения способа, перемещение дисперсии осуществляют в виде тонкого слоя толщиной 1.5 - 15.0 мм, распределенного на поверхности и нагретого до температуры 70 - 80°C, при давлении 100 - 150 мбар в течение 3-4 мин.

2. Устройство для получения растворов целлюлозы в водосодержащей окиси

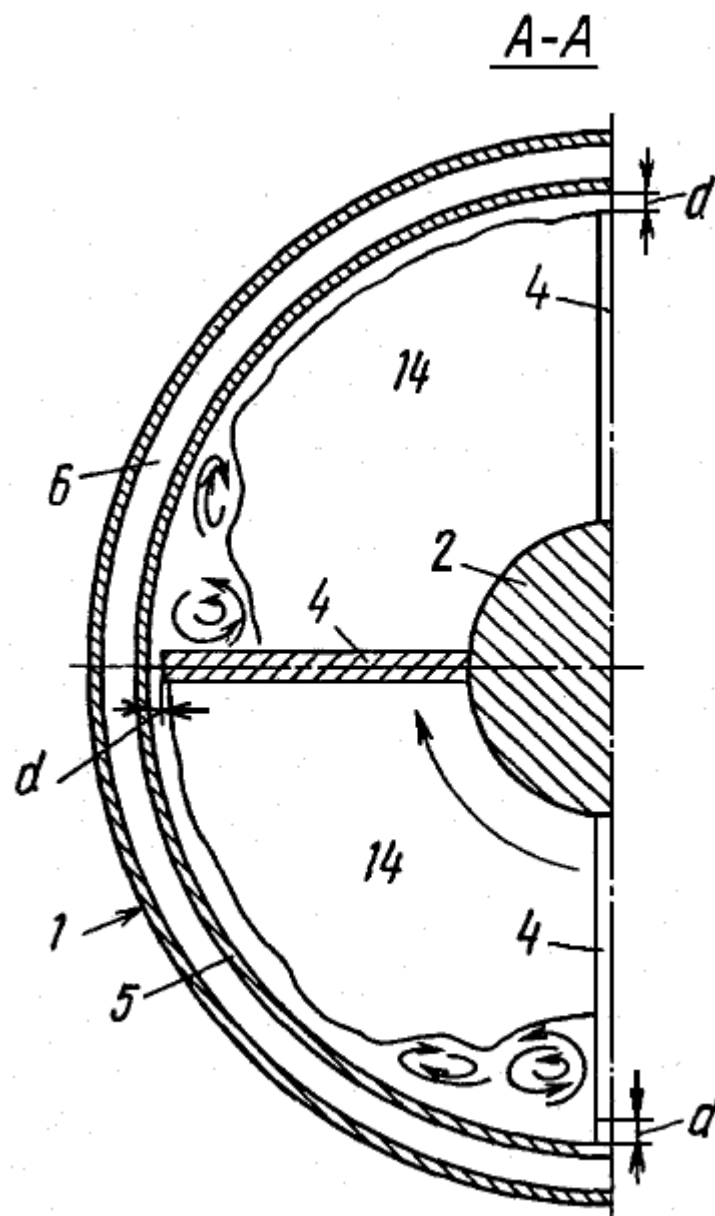
третичного амина, содержащее вертикально установленный косвенно обогреваемый вакуумируемый сосуд и размещенное в нем перемешивающее устройство с центральным смесительным валом и смесительными лопастями на нем и входной и выходной патрубки для суспензии целлюлозы и гомогенного раствора целлюлозы, отличающееся тем, что с целью повышения качества готового продукта, радиальное расстояние от смесительных лопастей до внутренней стенки сосуда выбрано не превышающим 20 мм, при этом входной патрубок для суспензии целлюлозы расположен в верхней части сосуда, а выходной патрубок для гомогенного раствора целлюлозы - в нижней части сосуда.

3. Устройство по п. 2, отличающееся тем, что оно снабжено установленным на смесительном валу распределительным кольцом для распределения суспензии целлюлозы на внутренней стенке сосуда.

4. Устройство по п. 2, отличающееся тем, что смесительные лопасти установлены на смесительном валу с возможностью измерения угла их наклона к оси вала.



Фиг. 1



ФИГ. 2

Ответственный за выпуск

Ногай С.А.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03