



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 6

Zgłoszono: 23.IV.1965 (P 108 514)

Pierwszeństwo:

MKP C 08 b

3/06

Opublikowano: 20.X.1967

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Marian Rosiński, inż. Tadeusz Lewiński, mgr Zofia Izdebska, Regina Sikora

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Pronit” im. Bohaterów Studzianek, Pionki (Polska)

Sposób estryfikowania celulozy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób estryfikowania celulozy w procesie wytwarzania acetylocelulozy.

Znanych jest kilka sposobów estryfikowania celulozy w procesie wytwarzania acetylocelulozy. Jeden z nich polega na spęcznianiu drzewnej masy celulozowej w wodzie lub w wodnych roztworach alkaliów, po czym spęczniałą celulozę traktuje się bezwodnikiem kwasu octowego, a następnie mieszaniną acetylującą.

Inne znane sposoby polegają na działaniu na celulozę najpierw mieszaniną kwasu mrówkowego i octowego z dodatkiem kwasu siarkowego, azotowego lub chlorowodoru albo kwasem mlekowym, a następnie mieszaniną acetylującą składającą się z czynnika acetylującego, katalizatora i rozpuszczalnika, przy czym w przypadku stosowania jako rozpuszczalnika acetylocelulozy chlorku metylenu, reakcję estryfikacji prowadzi się w temperaturze poniżej 50°C.

Wadą tych sposobów jest nadmierne zużycie kwasu octowego i otrzymywanie w następstwie tego znacznych ilości rozcieńczonego kwasu, którego regeneracja jest bardzo kosztowna. Ponadto sposoby te są uciążliwe i długotrwałe. Czas potrzebny na pełne zacetylowanie celulozy wynosi od kilku do kilkunastu godzin.

W opisie patentowym NRF nr 1173077 opisano sposób otrzymywania acetylocelulozy umożliwiający przeprowadzenie reakcji acetylacji w tempera-

2

turach 60—110°C, w czasie 5—15 minut przy użyciu mieszaniny acetylującej składającej się z kwasu octowego i bezwodnika tego kwasu. W sposobie tym przed przeprowadzeniem reakcji acetylacji celulozę traktuje się w temperaturze 25—40°C przez okres jednej godziny lub więcej, steżonym roztworem kwasu octowego, który może być w połowie zastąpiony kwasem octowym lodowatym lub kwasem octowym lodowatym z pewną ilością kwasu siarkowego wynoszącą 0,02—0,75% wagi suchej celulozy.

W sposobie tym przez zastosowanie jako rozpuszczalnika acetylocelulozy kwasu octowego występuje duże zużycie bezwodnika kwasu octowego wynikające z konieczności związania wody zawartej w technicznym lodowatym kwasie octowym.

Stwierdzono, że pełne zestryfikowanie celulozy można osiągnąć w czasie nie przekraczającym 45 minut przy zastosowaniu mieszaniny acetylującej zawierającej chlorek metylenu jako rozpuszczalnik acetylocelulozy, a za tym przy minimalnym zużyciu kwasu octowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na celulozę o zawartości wilgoci poniżej 5% umieszczonej w naczyniu dostosowanym do pracy pod zmniejszonym i zwiększonym ciśnieniem, po uprzednim wytworzeniu w naczyniu podciśnienia wynoszącego 20 milimetrów słupa rtęci, działa się, licząc na jedną część wagową suchej celulozy,

najpierw 0,5 częściami wagowymi kwasu octowego lodowatego, a następnie po upływie 10 minut od zakończenia dozowania kwasu 0,5 częściami wagowymi bezwodnika kwasu octowego i bezpośrednio po nim 7 częściami wagowymi ogrzanej do temperatury 38°C mieszaniny acetylującej składającej się z bezwodnika kwasu octowego, chlorku metylenu i stężonego kwasu siarkowego, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 50—100°C i nadciśnieniu 1,6—3 atm. w ciągu 30 minut.

Po zakończeniu estryfikacji zawartość naczynia schładza się do temperatury 40°C, oddestylowuje chlorek metylenu i otrzymany trójoctan celulozy w zależności od przeznaczenia poddaje się częściowej hydrolizie i dalszej obróbce ogólnie znanymi sposobami.

Przykład. Do naczynia przystosowanego do pracy pod zmniejszonym i zwiększonym ciśnieniem zaopatrzonego w płaszcz grzejny załadowuje się 4 kg celulozy o zawartości wilgoci poniżej 5% i za pomocą pompy próżniowej wytwarza się w naczyniu podciśnienie wynoszące 20 mm słupa rtęci. Następnie do naczynia zasysa się 2 kg kwasu octowego lodowatego i po 10 minutach, licząc czas od zakończenia dozowania kwasu, wprowadza się kolejno 2 kg bezwodnika kwasu octowego i 28 kg podgrzanej do temperatury 38°C mieszaniny acetylującej o składzie: 42% wagowych bezwodnika kwasu octowego, 57% wagowych chlorku metylenu i 1% wagowy kwasu siarkowego (ciężar właściwy 1,84).

Po wprowadzeniu mieszaniny acetylującej i po wstępnym samoczynnym wzroście temperatury do 92°C i ciśnienia w naczyniu do 2,5 atm. (na skutek

ciepła wydzielającego się w wyniku przebiegu reakcji estryfikacji) należy tak regulować ogrzewanie, ażeby zawartość naczynia utrzymać w granicy temperatur 50—100°C przez okres 30 minut.

Następnie zawartość naczynia schładza się do temperatury 40°C, usuwa przez destylację chlorek metylenu, a otrzymany trójoctan celulozy o zawartości związanego kwasu octowego 62,5% poddaje się w znany sposób hydrolizie i dalszej obróbce.

Według wynalazku można również otrzymać pełne estry innych kwasów organicznych przez zastosowanie tych kwasów w reakcji estryfikacji celulozy, stosując metodę opisaną powyżej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób estryfikowania celulozy w procesie wytwarzania acetylocelulozy na drodze aktywowania celulozy za pomocą kwasu octowego lodowatego i acetylowania za pomocą mieszaniny acetylującej składającej się z bezwodnika kwasu octowego, chlorku metylenu i kwasu siarkowego, **znamienny tym**, że na celulozę o zawartości wilgoci poniżej 5% działa się, utrzymując podciśnienie 20 mm Hg, kwasem octowym lodowatym w ilości 0,5 części wagowych na 1 część wagową suchej celulozy, następnie po 10 minutach licząc czas od zakończenia dozowania kwasu, 0,5 częściami wagowymi bezwodnika kwasu octowego i bezpośrednio potem mieszaniną acetylującą w ilości 7 części wagowych na 1 część wagową suchej celulozy, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 30 minut w temperaturze 50—100°C i przy nadciśnieniu 1,6—3 atm.