



(12)

BREVET DE INVENTIE

**Hotarirea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocata
 in termen de 6 luni de la data publicarii**

(21) **Nr. cerere: 141220**(61) **Perfectionare la brevet:**
Nr.(22) **Data de depozit: 09.08.89**(62) **Divizata din cererea:**
Nr.(30) **Prioritate: 16.08.88 AT A 2036/88-1**(86) **Cerere internationala PCT:**
Nr.(41) **Data publicarii cererii:**
BOPI nr.(87) **Publicare internationala:**
Nr.(42) **Data publicarii hotaririi de acordare a brevetului:**
31.03.93 BOPI nr. 3/93(56) **Documente din stadiul tehnicii:**
PCT WO 83/04415(45) **Data publicarii brevetului:**
BOPI nr.(71) **Solicitant: (73)**(73) **Titular: Leuzing Aktiengesellschaft, Lenzing, AT**(72) **Inventatori: Stefan Zikeli, Bernd Wolschner, Dieter Eichinger, Raimund Jurkovic, Heinrich Firgo, AT**

(54) **Procedeu de obtinere a solutiilor de celuloza si instalatie pentru realizarea procedului**

(57) **Rezumat:** Pentru producerea de solutii de celuloza in N-metilmorfolin-N-oxid dintr-o suspensie de celuloza intr-o solutie de N-metilmorfolin-N-oxid prin incalzire sub presiune redusa, suspensia, care prezinta o viscozitate de 50...15000 Pas.s., masurata in sistem relativ, este intinsa sub forma de strat, respectiv de pelicula, peste o suprafata de incalzire, si transportata pina cind rezulta o solutie omogena de celuloza, iar admisia suspensiei si evacuarea solutiei omogene se efectueaza in proces continuu. Aceste solutii se obtin

intr-un recipient cilindric evacuabil, incalzit indirect, prevazut cu un dispozitiv de agitare centric in lagare, care are fixat pe el palete de agitare, ecartul radial al paletelor de agitare fata de peretele interior al recipientului este de maximum 20 mm si recipientul este prevazut, in partea sa inferioara, cu o gura de evacuare pentru solutia omogena de celuloza rezultata.

Revendicari: 5

Figuri: 2

RO 106262 B1



Invenția se referă la un procedeu de obținere a soluțiilor de celuloză în N-metil-morfolin-N-oxid dintr-o suspensie de celuloză într-o soluție apoasă a N-metil-morfolin-N-oxidului, prin încălzire sub presiune redusă, precum și la o instalație pentru realizarea procedurii.

Prin transformarea în apă a acestor soluții de celuloză în apă se obțin folii, fire sau bucăți fasonate pe bază de celuloză, deci obiecte care se produc în prezent în proporție mare prin procedeu viscoz. Soluțiile filabile de celuloză în amino-oxizi terțiari hidratați prezintă sub aspectul compatibilității cu mediul inconjurător următorul avantaj față de viscoz: în timp ce la filare amino-oxidul terțiar poate fi recuperat și refolosit, la descompunerea viscozei se formează H_2S , COS , CS_2 și sulf coloidal, pentru a căror îndepărtare sunt necesare cheltuieli mari.

Este cunoscut din brevetul PCT WO 83/04415 un procedeu de obținere a soluțiilor polimere în care celuloza se aduce în suspensie într-o soluție apoasă a unui amino-oxid terțiar, care conține până la 40% apă în masă și se încălzește, sub agitare, la temperaturi de 90...120°C. Concomitent, se reduce presiunea la valori de 80...150 mbar și se deshidratează atât timp până când celuloza se dizolvă. În felul acesta se pot obține soluții filabile cu până la 15% celuloză în masă.

Acest procedeu cu amino-oxizi terțiari ca agenți de dizolvare, prezintă o serie de dezavantaje.

Astfel, într-un amestecător datorită raportului nefavorabil al suprafeței de lichid față de volumul de lichid, deshidratarea se poate face numai dificil, ceea ce duce la un timp de staționare mare în amestecător, situat în intervalul de 2...4 h. În acest interval de timp se produce o degradare parțială a lanțului de polimer celulozic, favorizată și de temperatura ridicată. Această degradare parțială acționează pe de altă parte dezavantajos asupra anumitor proprietăți

ale produselor finite, după procesul de filare, ca de exemplu asupra rezistenței lor, asupra alungirii și asupra rezistenței de înnodare. Mai este cunoscut faptul că, în special, la o încălzire peste 130°C se poate produce o decolorare puternică datorită descompunerii amino-oxidului folosit. Această descompunere poate avea loc la unii compuși, cum este de exemplu N-metil-morfolin-N-oxidul, chiar sub formă de explozie, prin formarea puternică de gaze, astfel că soluțiile aflate în amestecător constituie din cauza cantității lor un factor de risc pentru securitatea muncii. De aceea, în cazul procedurii condus pe scară industrială, la utilizarea de amestecătoare ar trebui să se lucreze în siguranță cu autoclave de presiune înaltă, dar din motive economice acest lucru nu poate fi realizat în cazul unui proces continuu.

Pe de altă parte, în amestecător și fără un dispozitiv de siguranță este posibil numai un mod de lucru discontinuu, ceea ce duce la o flexibilitate foarte redusă a procedurii, întrucât parametrii, ca de exemplu temperatura și debitul de abur evacuat, pot fi modificați numai foarte greu. La aceasta se adaugă faptul că, datorită viscozității înalte a soluțiilor de celuloză, amestecătorul reține multă masă de filat, ceea ce îngreunează curățirea cazanului și duce la înrăutățirea eficienței economice.

Invenția înlătură aceste dezavantaje printr-un procedeu de obținere a soluțiilor de celuloză în N-metil-morfolin-N-oxid, care poate fi condus în proces continuu și în care tratarea termică a suspensiei are loc într-un timp considerabil mai scurt, în vederea reducerii la minim a solicitării termice a celulozei și a amino-oxidului terțiar. În plus, sunt diminuați factorii de risc inerenți din stadiul tehnicii. Invenția mai are ca scop realizarea unei instalații pentru conducerea procedurii, care nu prezintă dezavantajele legate de amestecătoare, respectiv de autoclavele de presiune înaltă.

Procedeul care face obiectul invenției obține soluții de celuloză în N-metil-morfolin-N-oxid conținând apă, dintr-o suspensie de celuloză într-o soluție de N-metil-N-morfolin-oxid care conține, de preferință circa 40% în masă apă și constă în aceea că suspensia este transportată la o temperatură de 50...150°C, de preferință 60...100°C și la o presiune de 0,5...1000 mbar, de preferință 50...150 mbar, sub formă de strat sau film, este întinsă pe o suprafață de încălzire până se formează o soluție omogenă de celuloză care prezintă viscozitate de 50...15000 Pas.sec, durata de transport în timpul căreia suspensia este în contact cu suprafața de încălzire fiind de 1...60 min.

Instalația pentru realizarea procedeului, conform invenției, constând dintr-un vas cu evacuare încălzit indirect, prevăzut cu un dispozitiv de agitare, este caracterizată prin aceea că vasul are forma unui recipient cilindric cu un ax de amestecare sprijinit centric în lagăr, având pe el palete de agitare, la care distanța radială a paletelor de agitare până la peretele interior al recipientului este de maximum 20 mm și recipientul este prevăzut în partea superioară cu o admisie pentru suspensia de celuloză și la capătul inferior cu un orificiu de evacuare pentru soluția omogenă de celuloză.

Pe axul de agitare este prevăzut un inel de distribuire pentru întinderea sub formă de strat, respectiv de peliculă a suspensiei de celuloză pe peretele interior al recipientului.

În scopul acționării transportului suspensiei de celuloză de-a lungul peretelui interior al recipientului paletele de agitare prezintă față de axa axului de agitare un unghi de înclinare cu mărime reglabilă.

Procedeul, conform invenției, realizat cu instalația respectivă este deosebit de flexibil în ceea ce privește modificarea parametrilor de funcționare și prezintă un factor de risc al securității

muncii considerabil mai redus față de stadiul tehnicii, întrucât nu se încălzește dintr-o dată o cantitate mare de solvent, ci numai o cantitate comparativ redusă, datorită întinderii sub formă de strat peste suprafața de încălzire.

Se dau, în continuare, două exemple de realizare a invenției în legătură și cu fig.1 și 2, care reprezintă:

- fig.1, secțiune longitudinală parțială a instalației la scară mărită;

- fig.2, secțiune de-a lungul liniei II-II, din fig.1.

Exemplul 1. Cu 1 este notat peretele interior al unui corp rotativ, de preferință vertical, care în exemplul de execuție prezentat are aproape pe toată lungimea sa forma unui recipient cilindric 2. Peretele interior 1 este înconjurat în cea mai mare parte de mantaua de încălzire 3, cu racordurile 4 și 5 pentru mediul de încălzire, racordul 4 fiind destinat aducției mediului de încălzire și racordul 5 evacuării acestuia.

În recipientul 2 este sprijinit centric în lagăr un ax de agitare 7, acționat de motorul 6, care are pe el paletele de agitare 8. Paletele de agitare 8, care sunt de formă plană, se întind radial față de ax, iar planul lor prezintă un unghi de înclinare alfa față de axa 9 a axului de agitare 7, a cărui mărime este reglabilă după preferință. Deasupra paletelor de agitare 8, pe axul de agitare 7, este montat inelul de distribuire 10, care întinde suspensia de celuloză introdusă prin admisia 11 pe peretele interior 1, sub formă de strat. Inelul de distribuire 10 se află, deci, la înălțimea admisiei 11.

Modul de întindere sub formă de strat, respectiv de peliculă a suspensiei de celuloză peste suprafața de încălzire, determină o suprafață de lichid mare, care înlesnește îndepărtarea apei. Totodată, permite o încălzire rapidă a suspensiei la temperatura necesară pentru obținerea soluției. Prin transportul peste suprafața de încălzire se obține o amestecare continuă a suspensiei, ceea ce accelerează în continuare schimbul de

căldură și de materie.

Pentru reglarea viscozității soluției, care se măsoară prin sistemul relativ și pentru influențarea comportării la gonflare a celulozei în suspensie, se poate adăuga suspensiei un agent de diluare, ca de exemplu etanol.

O amestecare deosebit de bună se obține atunci când grosimea stratului întins peste suprafața de încălzire este de maximum 20 mm, de preferință de 1,5 până la 5 mm.

La capătul inferior recipientul este subțiat în formă de trunchi de con, cu o gură de evacuare 12 pentru soluția omogenă de celuloză. Paletele de agitare 8 au în întregul domeniu al recipientului 2 un ecart radial 13 constant față de peretele interior 1 al recipientului 2 care este de maximum 20 mm.

Pe partea superioară a recipientului 2, și anume deasupra nivelului de distribuție 10, este prevăzută deschiderea 14 pentru evacuarea recipientului 2 și pentru îndepărtarea aburului.

Instalația funcționează în felul următor:

Suspensia de celuloză este introdusă continuu, dacă e cazul în stare prealabil temperată, prin admisia 11 în recipientul 2, care se găsește sub presiune redusă, acolo este preluată de inelul de distribuție 10, întinsă pe peretele interior 1 și transportată de paletele de agitare 8 de-a lungul peretelui interior 1, indirect încălzit, care servește ca suprafață de încălzire, spre gura de evacuare 12 la capătul inferior al recipientului. Pentru încălzirea indirectă sunt adecvate medii de transmitere a căldurii cu apa, uleiul sau aburul.

În timpul transportului suspensiei de celuloză de-a lungul peretelui interior 1, încălzit indirect, suspensia este încălzită, timp în care, datorită presiunii reduse, se evaporă apă, așa că amino-oxidul terțiar se concentrează, până când celuloza se dizolvă.

Într-o formă de realizare preferată a procedurii, conform invenției, suspen-

sia este adusă la o temperatură de 50...150°C și este expusă la o presiune de 0,5...1000 mbar, de preferință 50...150 mbar.

5 S-a dovedit a fi deosebit de avantajosă menținerea suspensiei în contact cu suprafața încălzită, pe o durată de timp de 1...60 min. Acest interval de timp este pe de o parte suficient pentru a produce o soluție omogenă și pe de altă parte este atât de scurt încât o descompunere a amino-oxidului terțiar și o degradare a celulozei pot fi evitate în mare măsură.

10 În fig.2 se vede detaliat modul de prelucrare a suspensiei de celuloză în recipientul 2. Este reprezentat axul de agitare 7 împreună cu paletele de agitare, peretele interior 1 și mantaua de încălzire 3, la care s-a considerat o mișcare de rotație a axului de agitare 7 în direcția acelor ceasornicului, notată prin săgeata 7'. Întinderea sub formă de strat, respectiv grosimea stratului suspensiei de celuloză este asigurată prin ecartul radial 13 al paletelor de agitare 8 față de peretele interior 1 încălzit. Pe palete se formează, datorită mișcării de rotație, unde curbate din suspensie de celuloză, reprezentate schematic în fig.2. În aceste unde curbate particulele de celuloză sunt rostogolite, așa cum este indicat în fig.2, această mișcare se transmite și asupra stratului de suspensie întins pe peretele interior 1. Prin aceasta este asigurată o stratificare neîntreruptă, precum și o amestecare a suspensiei, ceea ce favorizează considerabil schimbul de căldură și de substanță.

40 De importanță hotărâtoare pentru conducerea în proces continuu a procedurii, conform invenției, este faptul că aburul eliminat este îndepărtat în contracurent față de transportul suspensiei. Afară de aceasta este important ca în vederea îndepărtării rapide a aburului să se prevadă un spațiu de vaporii 15, suficient de mare, care este existent atunci cînd raportul dintre lungimea și diame-

trul părții cilindrice a recipientului 2 are o valoare între 4 și 8.

Invenția permite producerea de soluții de celuloză cu până la 30% celuloză în masă.

În această instalație se introduce prin admisia 11, în cantitate de 90 kg/h, o suspensie de prehidrolizat de sulfat de celuloză (grad de polimerizare circa 1400) într-o soluție apoasă de N-metil-morfolin-N-oxid cu un conținut de apă de 40% în masă care a fost temperată la 70°C. Conținutul în prehidrolizat de sulfat de celuloză în suspensie a fost astfel ales, încât după evaporarea apei excedentare să se obțină o concentrație finală de celuloză de 10% în masă.

Axul de agitare 7 se acționează cu o rotație de 450 min⁻¹, ceea ce determină ca grosimea stratului întins peste perețele interior 1 să fie 15 mm. Perețele interior 1, încălzit indirect, având o suprafață de 0,5 m², s-a asigurat o astfel de admisie de ulei pentru transmiterea căldurii, încât corespunzător încălzirii suspensiei (în contracurent cu uleiul de termotransmitere) a rezultat o diferență medie de temperatură de 83°C. În spațiul de vaporii 15 s-a reglat o presiune de 100 mbar.

La gura de evacuare 2 se obțin 72 kg/h soluție omogenă de celuloză, ceea ce corespunde la un timp de menținere a suspensiei în instalație de 3 min. Soluția este evacuată sub formă degazificată și prezintă o viscozitate de 15000 Pas. sec (măsurată în sistem relativ). Prin examinarea microscopică a soluției s-a constatat că în soluție nu există particule de celuloză nedizolvate.

Aburul secundar a fost extras în contracurent cu o temperatură de 70°C și după aceea condensat, proces la care fluxul de distilat a fost de 29 kg/h.

Exemplul 2. O suspensie de prehidrolizat de sulfat de celuloză măcinat cu grad de polimerizare de circa 1400, într-o soluție apoasă de N-metil-morfolin-N-oxid cu un conținut de apă de 40% în masă a fost temperată la 80°C, introdusă

continuu în instalația conform invenției, într-o cantitate de 90 kg/h prin admisia 11. Conținutul în prehidrolizat de sulfat de celuloză a fost astfel ales, încât după evaporarea apei excedentare a fost obținută o concentrație finală de celuloză de 15% în masă.

Axul de agitare 7 se acționează cu o rotație de 450 min⁻¹, ceea ce determină ca grosimea stratului întins peste perețele interior 1 să fie de 1,5 mm. Perețele interior 1 încălzit indirect având o suprafață de 0,5 m², s-a asigurat o astfel de admisie de ulei de transmitere a căldurii, încât corespunzător încălzirii suspensiei (în contracurent față de uleiul de transmitere a căldurii) a rezultat o diferență de temperatură medie de 112°C. În spațiul de vaporii 15 s-a reglat o presiune de 150 mbar.

La gura de evacuare 12 se obțin 64 kg/h soluție omogenă sub formă degazificată. Acest flux de masă corespunde unei durate de menținere de 4 min.

Soluția a fost obținută ca masă cu o viscozitate ridicată, de 11.000 Pas.sec, măsurată în sistem relativ, iar la microscop nu s-au putut constata particule de celuloză nedizolvate. Soluția a fost dusă direct la o mașină de filat și s-au filat din ea fibre celulozice.

Aburul secundar a fost eliminat în contracurent la o temperatură de 80°C și apoi condensat, proces la care fluxul de distilat a fost de 26 kg/h.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a soluțiilor de celuloză în N-metil-morfolin-N-oxid conținând apă dintr-o suspensie de celuloză într-o soluție de N-metil-morfolin-N-oxid conținând, de preferință, circa 40% în masă apă prin alimentare cu căldură sub presiune scăzută, caracterizat prin aceea că, în scopul conducerii continue a procedurii și scurtării timpului de reacție, suspensia este transportată la o temperatură de 50...150°C, de preferință de 60...100°C și la o pre-

siune de 0,5...1000 mbar, de preferință de 50...150 mbar, sub formă de strat sau film, întinsă peste o suprafață de încălzire, până se formează o soluție omogenă de celuloză, care prezintă o viscozitate de 50...15000 Pas.s, durata de transport în timpul căreia suspensia este în contact cu suprafața de încălzire fiind de 1...60 min.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că stratul întins peste suprafața de încălzire are o grosime de maximum 20 mm, de preferință de 1,5...5 mm.

3. Instalație de realizare a procedurii, conform revendicării 1, cu un vas evacuabil încălzit indirect, prevăzut cu un dispozitiv de agitare, caracterizată prin aceea că vasul are forma unui recipient cilindric (2) cu un ax de amestecare (7), susținut centric în lagăre și cu niște palete de agitare (8) montate pe

acesta, la care ecartul radial (13) al paletelor de agitare (8) față de peretele interior (1) al recipientului (2) este de maximum 20 mm și în partea superioară a recipientului este prevăzută o admisie (11) pentru suspensia de celuloză și la capătul inferior o gură de evacuare (12) pentru soluția de celuloză omogenă.

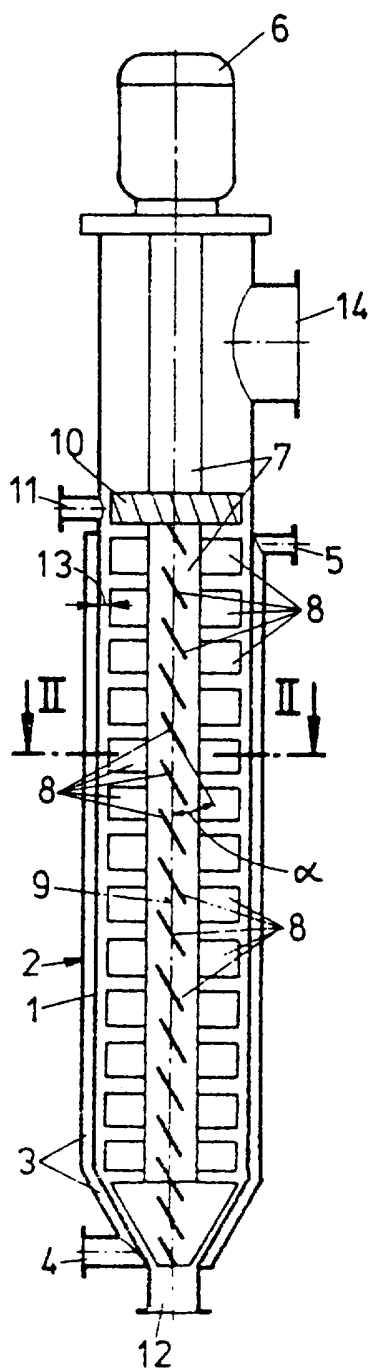
4. Instalație, conform revendicării 3, caracterizată prin aceea că axul de agitare (7) are un inel de distribuție (10) pentru întinderea sub formă de strat, respectiv de peliculă a suspensiei de celuloză pe peretele interior (1) al recipientului.

5. Instalație, conform revendicării 3 și 4, caracterizată prin aceea că peretele de agitare (8) prezintă față de o axă (9) a axului de agitare (7) un unghi de înclinare care este reglabil în mărime.

(56)Referințe bibliografice

Președintele comisiei de invenții: dr.ing. Paraschiv Adriana
Examinator: ing. Ionescu Bucura

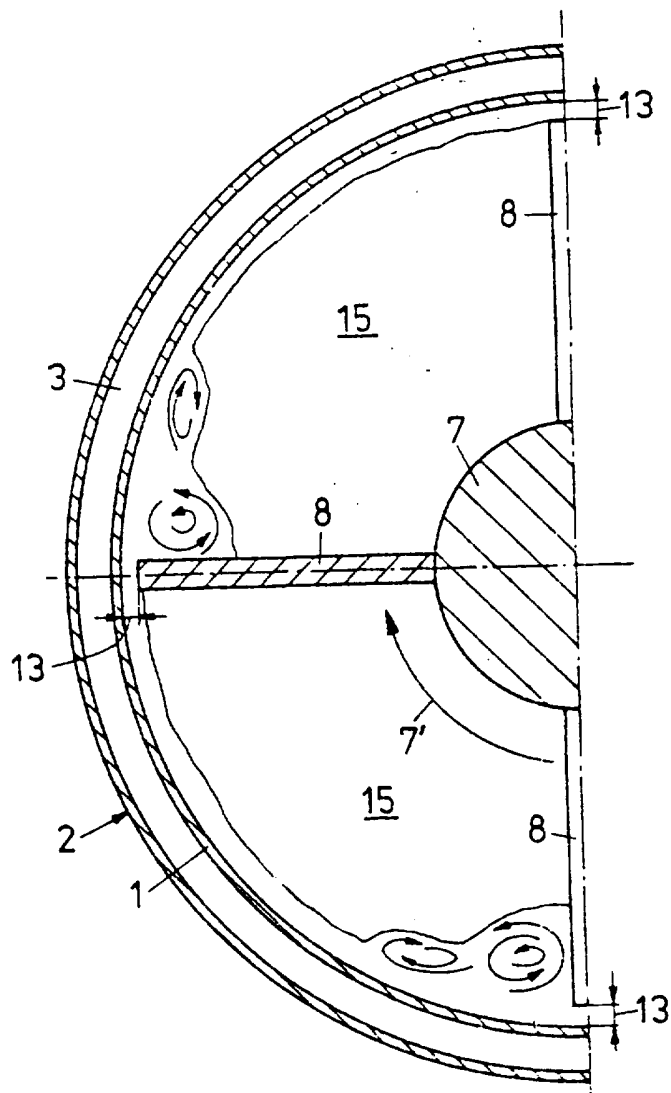
FIG. 1



106262

(51) Int. Cl.⁵: C 08 J 3/03;
C 08 L 1/02

FIG. 2



Grupa 12

Preț lei 1109.00