



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 982 A5**4(51) **C 08 B 3/14**
D 01 F 2/28**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 B / 281 019 5
(31) 843814(22) 25.09.85
(32) 27.09.84(44) 10.09.86
(33) FI

(71) siehe (73)

(72) Turunen, Olli T.; Huttunen, Jouko; Selin, Johan-Fredrik; Fors, Jan; Eklund, Vidar, FI

(73) Neste OY, 02150 Espoo, FI

(54) Zyklisches Verfahren zur Herstellung alkalischer Lösungen von Cellulosecarbamat

(57) Diese Erfindung bezieht sich auf ein zyklisches Verfahren zur Herstellung einer alkalischen Lösung von Cellulosecarbamat, zur Fällung des Cellulosecarbamats aus der alkalischen Lösung und zur Rückgewinnung und Rückführung der Chemikalien. Das Verfahren beinhaltet die folgenden Stufen: (a) Herstellung einer alkalischen Lösung von Cellulosecarbamat durch Auflösen von Cellulosecarbamat in einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid, (b) In-Kontakt-Bringen der in Stufe (a) hergestellten Lösung mit einer Fälllösung, die Natriumcarbonat enthält, wodurch das Cellulosecarbamat ausgefällt wird und abgetrennt werden kann, (c) Kristallisieren des Natriumcarbonats aus der Lösung von Stufe (c) und Zurückführen in die Fälllösung der Stufe (b) und (d) Zurückführen der in Stufe (c) erhaltenen, Natriumhydroxid enthaltenden Mutterlauge in die Stufe (a) zur Auflösung von Cellulosecarbamat. Die Kristallisation in Stufe (c) wird in zwei oder mehreren Stufen durch Kühlung herbeigeführt.

Erfindungsanspruch:

1. Zyklisches Verfahren zur Herstellung einer alkalischen Lösung von Cellulosecarbamat, zur Fällung des Cellulosecarbamats aus der alkalischen Lösung und zur Rückgewinnung sowie zur Wiederverwendung von Chemikalien, charakterisiert durch die folgenden Verfahrensstufen:
 - (a) Herstellung einer alkalischen Lösung von Cellulosecarbamat durch Auflösen von Cellulosecarbamat in einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid;
 - (b) In-Kontakt-Bringen der nach Stufe (a) erhaltenen Lösung mit einer Fälllösung, die Natriumcarbonat enthält, wodurch das Cellulosecarbamat ausgefällt wird und abgetrennt werden kann;
 - (c) Kristallisieren von Natriumcarbonat, das in der Lösungsstufe (b) erhalten worden war; und
 - (d) Rückführung der Mutterlauge, die in Stufe (c) erhalten wurde und die Natriumhydroxid enthält, in die Stufe (a) zur Auflösung von Cellulosecarbamat.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kristallisation in Stufe (c) in zwei oder mehreren Stufen durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kristallisation in Stufe (c) durch Kühlung ausgeführt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein zyklisches Verfahren zur Herstellung alkalischer Lösungen von Cellulosecarbamat, zur Fällung des Cellulosecarbamats aus der alkalischen Lösung und zur Wiedergewinnung und Rückführung der Chemikalien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Cellulosecarbamat ist ein alkalilösliches Cellulosederivat, das eine Verbindung aus Cellulose und Isocyanensäure darstellt. Es ist nun möglich, eine alkalische Lösung von Cellulosecarbamat herzustellen, die unter Verwendung eines Fällbades, durch das das Cellulosecarbamat aus der Lösung ausgefällt wird, in Fasern gesponnen und in Filmform gewonnen werden kann.

Als Fällbad wurde üblicherweise eine Lösung, die Schwefelsäure enthält, verwendet. Cellulosecarbamat ist in saurem Milieu stabil und wird deshalb bei der Fällung nicht abgebaut. Wenn die alkalische Lösung des Carbamats mit der Schwefelsäure in Kontakt gebracht wird, wird das Cellulosecarbamat ausgefällt und gleichzeitig durch die Neutralisation des Natriumhydroxids Natriumsulfat gebildet. In einem kontinuierlichen Verfahren werden sowohl Schwefelsäure als auch Natriumhydroxid verbraucht, während gleichzeitig Natriumsulfat produziert wird. Durch den Spinnprozeß wird folglich Natriumsulfat hergestellt, das abgetrennt, aus dem Verfahren entfernt und als Nebenprodukt verkauft werden muß.

Ein weiterer, noch bemerkenswerter Nachteil ist, daß das durch die Schwefelsäure neutralisierte Natriumhydroxid nicht auf einfache Art und Weise wieder in das Verfahren zurückgeführt werden kann. Das Natriumhydroxid stellt einen wesentlichen Posten der Kosten an Ausgangsstoffen des Verfahrens dar. Es erscheint daher wünschenswert, ein Fällverfahren zu entwickeln, in dem keine unerwünschten Nebenprodukte hergestellt werden. Ein derartiges Fällverfahren würde besonders dann vorteilhaft sein, wenn in ihm überhaupt keine Mineralsäure verwendet werden müßte und wenn in ihm wenigstens ein wesentlicher Teil des Natriumhydroxids auf ökonomische Art und Weise wiedergewonnen werden könnte. Gleichzeitig sollte das Verfahren bestimmte Anforderungen an die Qualität der Fasern oder der Filme erfüllen. Die Anfangsfestigkeit der gefällten Fasern sollte z. B. ausreichend sein, so daß das hergestellte Produkt den mechanischen Belastungen gewachsen ist, denen es während der Behandlung ausgesetzt ist. Bei der Herstellung von Fasern ist z. B. das Strecken der Fasern im Spinnprozeß eine wesentliche Voraussetzung, um die gewünschten Festigkeitseigenschaften zu erreichen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung alkalischer Lösungen von Cellulosecarbamat und zur Fällung des Cellulosecarbamats, das einfacher und wirtschaftlicher ist als bekannte Verfahren und Fasern guter Qualität liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein zyklisches Verfahren zur Verfügung zu stellen zur Lösung von Cellulosecarbamat, zur Fällung des Cellulosecarbamats aus alkalischer Lösung und zur Wiedergewinnung der Chemikalien.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Stufen charakterisiert:

- (a) es wird eine alkalische Lösung von Cellulosecarbammat durch Auflösen von Cellulosecarbammat in einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung hergestellt,
- (b) die in Stufe (a) hergestellte Lösung wird mit einer Fälllösung, die Natriumcarbonat enthält, in Kontakt gebracht und dadurch das Cellulosecarbammat ausgefällt, so daß es von der Lösung abgetrennt werden kann,
- (c) aus der Lösung, die in Stufe (b) erhalten wurde, wird das Natriumcarbonat kristallisiert und in die Fälllösung der Stufe (b) zurückgeführt, und
- (d) die Mutterlauge, die Natriumhydroxid enthält und in Stufe (c) erhalten wurde, wird in Stufe (a) zurückgeführt und dient der Auflösung von Cellulosecarbammat.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein vollständiger zyklischer Prozeß zur Verfügung gestellt, der in einem Zyklus die Herstellung von Cellulosecarbammatlösung unter Verwendung von aus dem Verfahren zurückgewonnener Natriumhydroxidlösung, die Fällung der Cellulosecarbammatlösung in einem Fällbad, das keine Mineralsäure enthält, die Regenerierung und Wiederverwendung des Fällbades und die ökonomische Wiedergewinnung des Natriumhydroxids sowie seine Rückführung in die Auflösungsstufe miteinander verbindet. In dem erfindungsgemäßen zyklischen Verfahren besteht im Prinzip keine Notwendigkeit, Chemikalien hinzuzufügen oder zu entfernen, und das ist insgesamt neuartig im Vergleich zum bisherigen Stand der Technik.

Die erste Stufe in dem erfindungsgemäßen, zyklischen Verfahren ist die Herstellung einer alkalischen Lösung von Cellulosecarbammat. Für das Spinnen von Carbamatfasern wird eine Spinnlösung hergestellt, indem Cellulosecarbammat in einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid aufgelöst wird. Die Spinnlösung enthält üblicherweise 4 bis 15 Gew.-% Cellulosecarbammat gelöst in einer Lösung mit 5 bis 12 Gew.-% Natriumhydroxid. Für die Lösungsstufe wird vorteilhafterweise eine Natriumhydroxidlösung verwendet, die auf eine Art und Weise bei der Regenerierung des Fällbades zurückgewonnen worden ist, die weiter unten beschrieben werden wird.

Die Natriumhydroxidlösung des Cellulosecarbamats, die auf die weiter oben beschriebene Art und Weise in der Spinnstufe hergestellt worden ist, wird auf die übliche Weise durch Spinndüsen in ein Fällbad gesponnen, wodurch das Carbamat als ein faserartiges Produkt gefällt wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Fälllösung eine Natriumcarbonatlösung, vorzugsweise eine wäßrige Lösung davon, verwendet. Die Konzentration des Carbonats im Fällbad beträgt 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise über 20 Gew.-% und am vorteilhaftesten etwa 25 Gew.-%.

Es ist wesentlich, daß die Fälllösung im erfindungsgemäßen Verfahren keine Schwefelsäure oder andere Mineralsäure enthält, wie es in den Verfahren nach dem Stand der Technik der Fall ist. Die ersponnene Faser wird aus dem Fällbad entfernt und nach im Stand der Technik bekannten Art und Weise gewaschen und getrocknet.

Zusammen mit der Spinnlösung tritt ebenfalls Natriumhydroxid in das Fällbad ein. In einem kontinuierlichen Verfahren ist es notwendig, eine gleich große Menge an Natriumhydroxid daraus zu entfernen, um die Konzentration immer auf der gleichen Höhe zu halten. Üblicherweise kann das Fällbad bis zu maximal 5 Gew.-% Natriumhydroxid enthalten, ohne die Fälligenschaften des Bades wesentlich zu beeinträchtigen. Ebenso ist es notwendig, dafür zu sorgen, daß der Carbonatgehalt des Fällbades innerhalb der vorgegebenen Grenzen gehalten wird.

Die Regenerierung des Fällbades nach dem erfindungsgemäßen, zyklischen Verfahren stellt eine Anzahl von Reaktionsstufen dar, die selbst an sich nicht neu sind, die jedoch bisher nicht zur Herstellung von Fasern aus Cellulosederivaten verwendet wurden oder dazu vorgeschlagen wurden. Wie durch die Erfindung gelehrt wird, wurde beobachtet, daß das Natriumhydroxid aus der Fälllösung auf einfache Art und Weise dadurch wiedergewonnen werden kann, daß aus der Lösung das Natriumcarbonat durch Kristallisation abgetrennt wird. Die zurückbleibende Mutterlauge enthält im wesentlichen Natriumhydroxid und kann in dieser Form zum Auflösen von Cellulosecarbammat verwendet werden.

Die Kristallisation des Carbonats aus dem Fällbad wird am besten durch Kühlung der Lösung herbeigeführt. Die Kristallisation kann in einem oder in mehreren Schritten erfolgen, wobei eine stufenweise abnehmende Kristallisationstemperatur angewendet wird. Das letztere Verfahren kann mehr empfohlen werden, da durch dieses die Rückgewinnung der Mutterlauge leichter ist. Bei einer Einstufen-Kristallisation ist es notwendig, einen sehr dicken Kristallbrei zu verarbeiten, wodurch bei den Verfahrensoperationen Schwierigkeiten entstehen können.

Wird ein Mehrstufen-Kristallisationsverfahren angewendet, ist es in der ersten Stufe ausreichend, auf etwa 10 bis 20°C abzukühlen. Die abgetrennten Kristalle werden in das Fällbad überführt und die Mutterlauge wird weiter abgekühlt, um eine zusätzliche Kristallisation herbeizuführen. Eine geeignete tiefste Abkühltemperatur ist etwa -5°C, da bei dieser Temperatur die Löslichkeit des Natriumcarbonats nur etwa 1,6% beträgt, so daß die Mutterlauge in dieser Form zum Auflösen verwendet werden kann. Darüber hinaus ist eine Lösung mit dieser Temperatur am geeignetsten, da das Auflösen des Carbamats am besten gerade bei dieser Temperatur erfolgt.

Natürlich können beim Kristallisationsprozeß alle üblichen Hilfsmittel angewendet werden, z. B. Zugabe, Entnahme und Wiederaufführung von Kristallisationskeimen. Weiterhin ist es in der Kristallisationsstufe möglich, je nach Bedarf kontinuierliche oder chargenweise arbeitende Kristallisatoren zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden mittels des in der beigefügten Abbildung dargestellten Prozeßschemas beschrieben. Cellulosecarbammat, in der Abbildung mit der Bezeichnung 1 versehen, wird in die Auflösungsstufe 2 zugeführt. Das Cellulosecarbammat wird in einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung aufgelöst, die in die Auflösungsstufe 2 durch die Zuführung 3 eingespeist wird. Die Konzentration der Carbamatlösung, die in Stufe 2 hergestellt wird, kann in Abhängigkeit von den gewünschten Spinnbedingungen durch Veränderung der Menge an Natriumhydroxid, das in die Auflösungsstufe 2 eingespeist wird, durch Verdünnen mit Wasser oder durch Verdampfen von Wasser eingestellt werden. Üblicherweise beträgt die Konzentration der Carbamatlösung etwa 4 bis 15 Gew.-% und der Natriumhydroxidgehalt liegt im Bereich von 5 bis 12 Gew.-%, typisch sind z. B. etwa 10 Gew.-%. In der Auflösungsstufe 2 können Reagenzien, die die Löslichkeit erhöhen, bei Bedarf verwendet werden, jedoch liegt ihre Verwendung nicht innerhalb des Umfangs dieser Erfindung.

Die alkalische Lösung des Cellulosecarbamats, die in Stufe 2 erhalten wurde, wird durch die Verbindung 4 in die Spinn- und Fällstufe 5 überführt, in die die Lösung durch Spinndüsen auf eine nach dem Stand der Technik bekannte Art und Weise in das Fällbad gepreßt wird (wobei die Spinndüsen selbst nicht dargestellt sind), wodurch das Cellulosecarbammat aus der Lösung in

Faserform ausfällt. Weiterhin können zur Herstellung von Filmen Breitschlitzdüsen verwendet werden. Die Fällflüssigkeit in Stufe 5 ist eine wäßrige Lösung von Natriumcarbonat. Die Lösung in der Spinn- und Fällstufe 5 enthält auch Natriumhydroxid, das zusammen mit der zu verspinnenden Lösung in das Bad eintritt. Die Menge an Natriumhydroxid darf ein solches Niveau nicht erreichen, daß es die Fällung des Cellulosecarbamats stören würde. In der Praxis wurde gefunden, daß maximal 5 bis 6 Gew.-% Natriumhydroxid in der Spinnstufe 5 zulässig sind, die Menge wird jedoch vorzugsweise auf einem niedrigeren Niveau gehalten, und zwar bei nicht mehr als 3 Gew.-%.

Das Cellulosecarbamats 7, das in der Spinnstufe 5 hergestellt worden ist, kann abgetrennt, vorbehandelt und über die Verbindung 6 der Wasch- und Trockenstufe 8 zugeführt und dort gewaschen und getrocknet werden, alles nach Methoden, die nach dem Stand der Technik bekannt sind. Diese Stufen, die mit den Zahlen 6 bis 8 bezeichnet sind, sind im Hinblick auf die Erfindung nicht wesentlich und ihre genauere Beschreibung wird folglich als überflüssig erachtet.

Aus der Spinn- und Fällstufe 5 wird durch die Verbindung 9 Lösung abgezogen. Diese Lösung enthält außer Natriumcarbonat auch Natriumhydroxid, wie bereits oben beschrieben wurde. In Stufe 10 wird die Abtrennung des Natriumhydroxids, das in der Lösung anwesend ist, durch Auskristallisieren des Natriumcarbonats aus der Lösung durchgeführt. Die Kristallisation wird mit Hilfe von Kühlvorrichtungen, die nicht dargestellt sind, vorgenommen.

Das kristallisierte Natriumcarbonat wird von der Lösung abgetrennt und wenn nötig mit Wasser gewaschen. Danach können die Kristalle durch die Verbindung 11 in die Fällstufe 5 zurückgeführt werden. Die Natriumhydroxid enthaltende Mutterlauge wird durch die Verbindung 3 in die Carbat-Auflösestufe 2 zurückgeführt.

Es ist offensichtlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren in vielerlei Hinsicht modifiziert werden kann, ohne daß vom Umfang der Erfindung abgewichen wird. So kann z. B. die Stufe 10 zur Kristallisation des Natriumcarbonats in mehrere Einzelstufen unterteilt werden, in denen nun verschiedene Temperaturen und verschiedene Kristallisationshilfsmittel angewendet werden, die selbst nicht Bestandteil des erfindungsgemäßen Verfahrens sind.

In dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße, zyklische Verfahren genauer beschrieben.

Ausführungsbeispiel

Es wurde eine Lösung mit 6,9 Gew.-% Cellulosecarbamats und 9 Gew.-% Natriumhydroxid hergestellt. Die Lösung wurde bei 25°C in ein Fällbad gesponnen, das 25 Gew.-% Natriumcarbonat und 3 Gew.-% Natriumhydroxid enthielt. Durch den Spinnprozeß wurden Carbatfasern mit vollkommen zufriedenstellenden Eigenschaften hergestellt. Die Fasern wurden aus dem Fällbad entnommen und auf übliche Art und Weise gewaschen und getrocknet.

Aus dem Fällbad wurden 100 Gewichtsteile der Lösung entnommen und fünf Stunden unter Rühren auf 21,5°C gekühlt. Um die Kristallisation zu erleichtern, wurden der Lösung 0,02 Gewichtsteile $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ als Kristallisationskeime zugesetzt. Der so erhaltene Kristallbrei wurde durch Vakuumfiltration aufgetrennt und die Mutterlauge (51,6 Gewichtsteile) analysiert. Sie enthielt 5,3% NaOH und 13,3% Na_2CO_3 .

Die Mutterlauge wurde auf -5°C abgekühlt und 5 Stunden gerührt. Die sich dabei bildenden Kristalle wurden durch Filtration abgetrennt. Die Mutterlauge enthielt 1,5% Na_2CO_3 und 9,7% NaOH. In dieser Zusammensetzung ist sie zur Auflösung von Cellulosecarbamats geeignet.

