(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119032111 A
(43)申请公布日 2024.11.26

(21)申请号 202380030888.0
(22)申请日 2023.01.31
(30)优先权数据
102022102177.7 2022.01.31 DE
22154311.9 2022.01.31 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/052365 2023.01.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/144422 DE 2023.08.03
(71)申请人 利斯特技术股份有限公司
地址 瑞士阿里斯多夫
(72)发明人 伯恩哈德·施蒂茨勒
朱迪斯·安德里亚·米歇尔·京特
曼努埃尔·斯坦纳 罗兰·孔克尔
丹尼尔·维特
(74)专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250
专利代理师 秦杰
(51)Int.Cl.
C08B 1/00(2006.01)
C08L 1/02(2006.01)
C08J 3/09(2006.01)
D01D 1/02(2006.01)
D01F 2/00(2006.01)
B01F 21/00(2006.01)
B01F 27/00(2006.01)
B01F 27/707(2006.01)
B01F 33/82(2006.01)

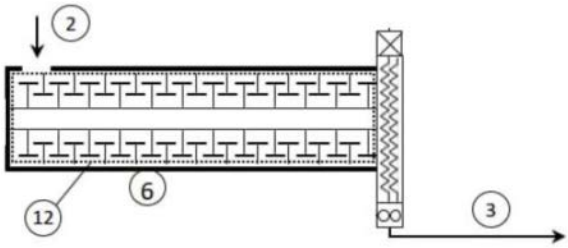
权利要求书2页 说明书17页 附图4页

(54)发明名称

根据干溶解法将起始材料加工为成型溶液的系统和方法

(57)摘要

本发明涉及一种根据干溶解法用由纤维素、水和功能介质组成的起始材料制造成型溶液的方法,其中先将起始材料送入高剪切装置,其中在高剪切装置中,从起始材料形成转移混合物,然后将转移混合物送入混合捏合机进行溶解。



CN 119032111 A

1.根据干溶解法用由纤维素、水和功能介质组成的起始材料制造成型溶液的方法,其中先将所述起始材料送入高剪切装置(5,8),

其特征在于,

在所述高剪切装置(5,8)中从所述起始材料形成转移混合物(A,B),然后将所述转移混合物(A,B)送入混合捏合机(6)中进行溶解。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述起始材料的组成与所述转移混合物(A、B)的组成基本相同。

3.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,机器控制器通过感测器对水、纤维素和功能介质在产品从所述起始材料到所述成型溶液的组成中的含量、产品温度、产品黏度、加热介质的压力或温度、制程室(12)中的压力、捏合机轴体的旋转速度或扭矩进行监测和控制或调节。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,加热和/或冷却所述混合捏合机(6)的至少一部分内表面。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述转移混合物(A,B)中的含水量大于所述成型溶液中的含水量,并且在所述混合捏合机(6)中蒸发水。

6.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,基本上直至完全以耗散方式提供蒸发水所需的能量,所述耗散是基于捏合元件与所述产品的相互作用而产生,所述捏合机轴体的旋转使所述捏合元件啮合。

7.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,基本上直至完全以耗散方式以及通过被加热的热交换面来提供蒸发水所需要的能量,所述耗散是基于捏合元件与所述产品的相互作用而产生,所述捏合机轴体的旋转使所述捏合元件啮合。

8.根据权利要求5至7中任一项所述的方法,其特征在于,所述捏合机轴体的轴体结构被配置为至少部分地没有加热腔。

9.根据权利要求5至8中任一项所述的方法,其特征在于,由于蒸发水而产生于产品表面的蒸发冷却将能量导出以冷却所述产品。

10.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在所述混合捏合机(6)中加入蒸发冷却水(13),由于蒸发所述蒸发冷却水(13)而产生于产品表面的蒸发冷却将能量导出以冷却所述产品。

11.根据权利要求5至10中任一项所述的方法,其特征在于,为了实现蒸发冷却,不蒸发水而是蒸发蒸发冷却介质,或者除蒸发水外还蒸发蒸发冷却介质,所述蒸发冷却介质或者与所述起始材料一起被送入所述高剪切装置(5,8),或者代替所述蒸发冷却水(13)被直接加入所述混合捏合机(6)的制程室(12)中。

12.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,被冷却的热交换面将能量导出以冷却所述产品。

13.根据干溶解法用由纤维素、水和功能介质组成的起始材料制造成型溶液的系统,所述系统由混合捏合机(6)和高剪切装置(5,8)组成,其特征在于,所述高剪切装置(5,8)直接或间接地连接在所述混合捏合机(6)的上游。

14.根据权利要求13所述的系统,其特征在于,所述混合捏合机(6)的加工容积被配置为完全对应于成型溶液容量的容量。

15.根据权利要求13或14所述的系统,其特征在于,所述高剪切装置(5,8)由第一大容积高剪切装置(8)和另一大容积高剪切装置(8)组成,所述第一大容积高剪切装置(8)和另一大容积高剪切装置(8)依次或并列布置在所述混合捏合机(6)的上游。

16.根据权利要求13或14所述的系统,其特征在于,所述高剪切装置被配置为连续运行的高速高剪切装置(5)。

根据干溶解法将起始材料加工为成型溶液的系统和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及根据权利要求1所述的根据干溶解法将起始材料加工为成型溶液的方法和根据权利要求11所述的根据干溶解法将起始材料加工为成型溶液的系统。

背景技术

[0002] 例如,EP 0 906 455 A1描述了在双螺杆挤出机中以干溶解法用纤维状纤维素粉末和液态NMMO产生成型溶液,该成型溶液必须在下游储存容器中以压力调节器加以稳定。

[0003] EP 1 191 038 A1描述了一种干溶解法,其中在双螺杆挤出机中以过冷的液态NMMO水合物和纤维素粉末制造溶胀混合物,该混合物被送入单螺杆挤出机,随后单螺杆挤出机中溶解。具体来说,这是关于一种起始材料的制造,该起始材料以熔化方式被加工成溶液。

[0004] EP 1 144 455 B1描述了一种在第一装置的两个剪切区中混合和均质化纤维素和含水NMMO以形成均质悬浮液的方法。在这种情况下,NMMO的量和含水量与纤维素的可能含水量相协调,以使形成的悬浮液的液相中的NMMO含量在70质量%至80质量%之间。此外,示出了一个示意性系统,所述系统由用于生产悬浮液的第一装置和与第一装置连接且用作蒸发级的第二装置组成。就下述发明而言,EP 1 144 455 B1涉及一种悬浮液的制造,该悬浮液的含水量如此之大,以至于用于制备纺丝溶液的后续处理阶段的特点是水的蒸发。

[0005] WO 2005/000945A1描述了一种方法,该方法包括将N-甲基吗啉N-氧化物(NMMO)粉末与研磨后的纤维素混合,随后进行溶解,其中这两个程序皆在一台双螺杆挤出机中进行。

[0006] WO 2006/071101A1描述了在挤出机将浆料溶解为成型溶液,其中该浆料在上游捏合机中以NMMO溶液和研磨后的纤维素制成,其中NMMO溶液由NMMO和少量纤维素粉末组成。因此,WO 2006/071101A1描述了将捏合机连接于挤出机上游,以便挤出机能够制备成型溶液。

[0007] 所有这些干溶解法皆使用挤出机来溶解纤维素。它们的区别在于不同的上游制程阶段。原因在于挤出机的高剪切强度。然而,干溶解法目前尚未在工业上大规模使用。原因是挤出机的容量有限。与混合捏合机相比,挤出机的直径D更小,间隙小,轴体转速高,非常适合用来混合两种粉末(室温下的冷冻功能介质如NMMO以及研磨后的纤维素,其中粉末状冷冻功能介质在挤出机中以施加剪切能的方式被熔化成液态功能介质),或将纤维素粉末与处于液体聚集态的功能介质混合,但与此同时,与混合捏合机相比,其产品停留时间短,因为小间隙导致加工容积明显小于混合捏合机,而高轴体转速同时又导致产品被强制输送(混合捏合机则不是如此),从而限制停留时间。此外,每单位加工容积极高的机械损耗还会进一步加剧这一有限的停留时间。

[0008] 停留时间不足(从短于搅拌器发挥特定机械作用所需的溶解时间的意义上讲)意味着成型溶液的均匀性和溶解状态不足,因此在随后的成型(如纺丝)过程中,会导致纤维撕裂、喷丝头堵塞或过滤器使用寿命缩短。

[0009] 另一方面,随着在挤出机中的停留时间(以达到必要的溶解时间)或轴体转速(以

达到必要的机械作用)的增加,机械能的输入也会增加,进而导致产品或产品组分严重过热的风险上升,这意味着产品损坏和分解的风险,会产生大量成本,因为产品损坏后需做降价处理并更换(在采用NMMO以及特别是IL的情况下非常昂贵的)功能介质。此外,在挤出机的出料区,可能需要通过冷却来为产品散热,以避免过热或严重过热,这意味着能量的损失,会增加能源成本,并且由于挤出机的表面/加工容积之比的减小,随着直径的增加会变得越来越困难,最终也会限制合适的挤出机的尺寸。

[0010] 在NMMO作为功能介质的情况下,所有上述成型溶液制造方法皆存在爆炸危险,即便使用挤出机也是如此。此外,由于挤出机制程室中的自由体积小而不连续,因此没有简单的方法来监测和缓解整个制程室中由于功能介质的分解过程而形成的压力。

[0011] 除了上述挤出机,混合捏合机也是本领域技术人员已知的。混合捏合机优选具有恰好一个或恰好两个捏合机轴体,这些捏合机轴体用于实施会结壳的高黏性制程,可在真空、大气或超压下工作,并可通过热交换面被加热或冷却。此外,在典型的产品黏度下,捏合机轴体及其轴体结构可以通过旋转以及由此引起的能量耗散非常有效地加热产品。

[0012] 若存在恰好一个捏合机轴体,则为例如CH 674472A5中所描述的单轴混合捏合机。其中,捏合机轴体的轴体结构优选在工作过程中与壳体的静态结构(例如所谓的反钩)相适合。若存在恰好两个捏合机轴体,则为例如DE 4118884A1中所描述的双轴混合捏合机。捏合机轴体的轴体结构优选在工作过程中相互啮合。

[0013] 至少一个捏合机轴体包括圆盘及固定于圆盘上的棒材形式的轴体结构,其中至少一个捏合机轴体的轴体结构适于在工作过程中与第二捏合机轴体的轴体结构或与存在于混合捏合机中的静态配合元件相啮合。具有以此种方式相啮合的元件的混合捏合机是已知的,被称为“自清洁”,因为上述啮合可剥除啮合元件上可能存在的附着物。

[0014] 混合捏合机具有通向制程室的、用于将产品送入混合捏合机的制程室的开口(又称进料口)以及另一个通向混合捏合机的制程室的、用于从混合捏合机的制程室排出产品的开口(又称出料口)。从轴向看,进料口和出料口通常布置在混合捏合机的相对区域上。进料口也可以由一个以上的开口组成,这些开口分布在混合捏合机长度的轴向延伸部分上。其他通往混合捏合机制程室的开口通常可以布置在制程室的上半部分(又称排气口),以便能通过通往制程室的单独的开口排出混合捏合机中所释放的气体,这些开口(从轴向看)通常布置在进料口与和出料口之间。如果混合捏合机具有穹顶,由穹顶内侧限定的空间(又称穹顶气室)则直接与制程室的气室相接,这两者形成一个共同的气室。穹顶是一个竖直向上延伸的烟囱状附件,直接布置在混合捏合机的排气口上,其上部区域通常设有用于排出气体(又称蒸汽)的开口(又称蒸汽口)。穹顶的部分内表面也可以被加热或冷却。混合捏合机也可以配备一个以上的穹顶,这些穹顶被统称为穹顶。

[0015] 上述棒材、反钩和轴体结构又被统称为捏合元件。有几种方法可以用纸浆(或纤维素,其中纸浆与纤维素之间的区别与如何解释本专利申请无关,这两个术语可以互换使用)制造成型溶液。可以根据起始材料中对于成型溶液而言过量的含水量来区分这些方法。本领域技术人员还了解根据干溶解法用纸浆制造成型溶液的方法,其中用离子液体代替NMMO作为功能液。IL(离子液体)或者说离子液体是指一组有机化合物,这些有机化合物虽具有离子结构,但熔点低(<100℃),因此又被称为熔盐。因此,使用IL作为功能介质意味着在离子液体组中总有一个适合干溶解法的实施方式。

[0016] 本领域技术人员知道,IL通常在温度升高时容易发生热分解,因此,使用被加热IL的制程必须将IL的温度保持在其分解温度以下。

[0017] 本领域技术人员还知道,当NMMO-水-纤维素混合物的含水量因温度升高而减小时,NMMO开始分解。当温度通常高于140℃时,随着含水量的下降,例如爆炸性自催化分解所带来的爆炸危险会越来越大,随之而来的是温度的进一步升高以及迫在眉睫的爆炸危险。根据混合物的组成,也可能自125℃以上的温度起便能观察到分解,因为例如还原剂(如纤维素)及重金属离子(如铁离子)的存在会降低分解温度。

[0018] 本领域技术人员还了解,在本发明范围内被称为严重过热问题的以下事实:为了避免功能介质分解,必须非常注意控制产品的温度(以下又称产品温度)。因此,本领域技术人员会选择能使理想的产品温度及平衡温度皆低于分解温度的制程。

[0019] 就多组分混合物如纤维素-功能介质-水混合物而言,混合物的每种组成在主导性制程条件(压力)下皆对应于一个平衡温度,混合物在该平衡温度下开始沸腾。如果向多组分混合物输送能量,便会有一部分挥发性组分(在此为水)蒸发。同时,混合物的组成发生变化,从而也会改变平衡温度。因此,当提供能量时,混合物会被加热,而由于挥发性组分的蒸发,混合物的组成会沿着平衡曲线变化。

[0020] 在NMMO作为功能介质且存在输运限制的情况下,放热分解过程还会导致局部材料过热(热点),反应热不能充分地从这些部位散失。这后续将引发进一步的放热分解过程。

[0021] 然而,严重过热也会影响纤维素或纤维素-功能介质-水混合物(或者说产品,如前文所定义)的分解,因为在过高温度下,以及可能在(通常在黏度升高时普遍存在的)剪切作用增大的情况下,严重过热会导致纤维素的聚合度(本领域技术人员称之为DP)降低。

[0022] 如本领域技术人员所知,溶解过程并不是瞬间发生,而是在一段时间内以一定的溶解速度进行,并且需要最短溶解时间。本领域技术人员还知道,溶解速度受温度等各种因素影响,并且除温度外,功能介质的浓度及混合物所受到的机械处理也对溶解速度有影响。因此,在组成相同且温度相同的情况下,以相同的处理时间对材料进行不同的机械处理,可能会出现不同的溶解状态。

[0023] 本领域技术人员还了解根据直接溶解工艺用纸浆制造成型溶液的方法,与成型溶液中的含水量相比,该方法的起始材料具有如此之大的含水量,以至于制程和装置很大一部分的特点是水的蒸发(湿溶液法),例如像WO1994/006530A1中所描述的那样,其中使用NMMO作为功能介质,使用薄膜蒸发器来蒸发水。湿溶液法的缺点是蒸发水所带来的高能耗。

[0024] 因此对于成型溶液的制造来说,除了合适的含水量外,对产品的机械作用也是必要的,该机械作用是通过为混合装置专门选择的几何形状而实现,而且必须在一定时间内进行。

[0025] 例如,也有一些已知的成型溶液制造方法对产品使用了更多的机械作用,该机械作用是通过为混合装置专门选择的几何形状而实现,但必须在一定的时间内进行。

[0026] 可被设计成热交换面的包括但不限于工艺设备或机器(如混合捏合机壳体、挤出机壳体或薄膜蒸发器壳体,以及(多个)捏合机轴体和混合捏合机的圆盘)的可加热或可冷却的内侧。

[0027] 混合捏合机的捏合机轴体的圆盘被设计成热交换面时具有用于电加热元件的孔或用于传热介质或冷却介质的空腔,后者具有由捏合机轴体中的流入口供料的流入口和回

流到捏合机轴体中的回流口的流出口。空腔通常可被设计成双壁或孔,为此需要更大的壁厚和更大的轴体结构尺寸以及壁厚更大的捏合机轴体,因此与没有空腔(下文中又称“无加热腔”)的圆盘相比,会明显增大制造难度,而由于省略了热交换面,没有空腔的圆盘通常可以制造得更小更简单。

[0028] 捏合机是本领域技术人员已知的,例如在JP 1994055267 B2中有所描述。捏合机与挤出机的不同之处在于,捏合机的自由加工容积相对较大,剪切作用相对较小,而与混合捏合机的不同之处则特别在于一维啮合,因而不具有能产生混合捏合机的典型混合作用的棒材。捏合机可以连续和不连续地工作。

[0029] Z型捏合机和西格玛型桨式混合机是本领域技术人员已知的,例如在DE 1058188A1中有所描述。它们的特点是两个Z形的或多重Z形的捏合臂,每个捏合臂皆围绕平行于另一个捏合臂的轴线的水平轴旋转,并以相互啮合或不相互啮合的方式布置在大体积(通常是槽形的)反应室中,并且只能分批操作。由于大体积和分批操作,它们特别适合于混合较大比例的固体和预混合,如DE 3720325 A1中所述,特别是因为分批操作而使定量给料更容易。然而,由于自由空间大以及缺乏连续操作,它们不适合以工业规模对纸浆进行充分的均质和溶解。

发明内容

[0030] 本发明解决的问题

[0031] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点。

[0032] 特别是要描述一种按照用于将转移混合物加工为成型溶液的干溶解法来将起始材料加工为成型溶液的系统和方法,二者主要能克服现有技术中干溶解工艺的缺点,特别是提高产品品质,同时能提高产能。

[0033] 问题的解决方案

[0034] 根据权利要求1和13的特征为用以达成该目的的解决方案。

[0035] 有利的技术方案记载于从属权利要求中。

[0036] 本发明涉及一种方法和一种系统,特别是一种用于加工转移混合物的混合捏合机,作为在混合捏合机中根据干溶解法所进行的至少两阶段制程的最后一个制程阶段,其中考虑到了前文提出所欲达成的目的时所述及的所有情况。其中,在混合捏合机上游设有高剪切装置。

[0037] 与挤出机相比,混合捏合机被设计成通常具有较大的体积,相对于停留时间来说,允许较长的停留时间,并且具有低于高剪切装置的剪切作用。

[0038] 与混合捏合机相比,高剪切装置的特点是具有高剪切作用,与混合捏合机相比停留时间更短。

[0039] 在加工构件(特别是如高剪切装置或混合捏合机)中,对产品的混合、捏合和剪切作用主要产生于产品与加工构件中由于轴的旋转而相对运动的元件的相互作用(又称混合-捏合相互作用),并取决于加工容积和产品体积又(填充度)、制程室中元件的几何形状和表面的设计、至少一个轴体的旋转速度,以及待加工产品的黏度及其在加工构件中的停留时间。

[0040] 在本发明范围内,产品是指从起始材料到溶液的任一种初始状态、连续状态和最

终状态。

[0041] 剪切作用是剪切力乘以发生剪切的加工时间所得到的结果。

[0042] 一方面,尽可能大的剪切力是通过最大的剪切面而实现,该剪切面既可在两个剪切面相对运动的方向上延伸,也可以在与此正交的方向上延伸。此外,尽可能窄的剪切间隙(即两个剪切面之间沿正交于剪切面的方向所测得的距离)也会增大剪切力。此外,两个剪切面尽可能高的相对速度以及产品在剪切间隙中尽可能高的填充度也会增大剪切力。

[0043] 高剪切装置是具有至少一个轴体的加工构件,其转速(通常明显)高于混合捏合机的捏合机轴体的转速和/或其混合或捏合元件与壁面和第二轴体的混合或捏合元件的间隙明显更小和/或其剪切面与加工容积的比率明显大于混合捏合机和/或其作用时间(通常由于分批而非连续的操作模式)明显长于混合捏合机,因此,由这些特性组合产生的剪切作用明显大于具有可比加工容积的混合捏合机的剪切作用。在设备方面,高剪切作用可通过高转速高剪切装置来实现,与混合捏合机相比,其特点是制程室体积小,至少一个轴体快速旋转,间隙质量窄,停留时间短,而且像混合捏合机一样连续操作。高转速高剪切装置的一个典型例子是挤出机或高转速混合机。高速混合机与挤出机不同,它们是通过相对较高的转速和较低的扭矩实现高剪切作用,如Ystral@混合机或IKA的固液混合机或Cellwood Machinery@的所谓KRIMA@分散机。与挤出机相比,高转速混合机的特点是转速更高,停留时间更短,轴体扭矩更小。就设备而言,高剪切作用也可通过大容积高剪切装置来实现,与混合捏合机相比,其特点是剪切面大,在大容积的制程室中具有优选可调节的间隙质量,至少一个轴体类似于捏合机轴体那样快速旋转,停留时间长且可自由选择,与工业操作的混合捏合机不同,完全是分批操作。大容积高剪切装置的一个典型例子是Z型捏合机或西格玛型桨式混合机。高转速混合机的典型停留时间最多为10秒,挤出机最多为5分钟,大容积高剪切装置至少为15分钟。

[0044] 在干溶解法和系统中,将混合捏合机置于高剪切装置下游的做法,可以对混合捏合机在干溶解工艺中的技术优势加以具体利用。事实证明,将高剪切装置设于混合捏合机上游是有利的。根据本发明,这是因为高剪切装置利用高剪切装置的混入能力来补充混合捏合机的操作模式,并补偿高剪切装置的缺点,即高转速高剪切装置的有限停留时间或大容积高剪切装置所缺乏的连续操作方式。

[0045] 在本发明范围内,起始材料被视为干溶解法中所引入的水、纤维素和功能介质的混合物。其中,转移混合物相当于一个中间步骤,其中起始材料已在高剪切装置中经过混合,但尚未被加工为成型溶液。在本发明范围内,成型溶液是指基本上适于发生后续变形(如特别适合用来纺丝,又称“挤出”)的物质。

[0046] 产品体积相当于加工构件(如根据本发明的混合捏合机)所包含的待加工产品的体积。产品体积与加工容积的比率与填充度相对应。

[0047] 加工容积相当于加工构件(如根据本发明的混合捏合机)可用来容纳待加工产品的容积。在转子-定子系统的情况下,这尤其意味着被搅拌容积,因此,例如连接管中的未搅拌容积不能被视为加工容积。例如,可以通过“容积测量”来加以测定,即用液体完全填充制程室并测量该液体的体积。

[0048] 混合捏合机的典型二维(径向和轴向)啮合是一种根本不同于挤出机的混合捏合原理,在挤出机中,混合作用通常只在径向进行,并利用混合捏合块或强制部分回流在轴向

间隔开的区域中进行,并且总是相对非常小的规模。

[0049] 由于混合捏合机通常以部分填充度运行,进料流量和出料构件的吞吐量通常基本上可以单独(即不受捏合机轴体的转速影响)选择,并且与挤出机不同,由于混合捏合机中的产品在混合捏合相互作用的情况下容易偏离轴向输送,因此在混合捏合机中,捏合机轴体的转速只是吞吐量的影响变量之一,它与实际存在的或理想的填充度或其轴向分布、输入流量、输出流量和吞吐量相协调,并且与挤出机相比,它不是一个能形成很大轴向压力的影响变量。对于给定的机器和给定的产品,混合捏合机的混合捏合作用也不仅取决于转速,特别是还取决于停留时间和填充度这两个可自由选择的调节变量。

[0050] 而在挤出机中,混合捏合效果和产品的输送皆基本上直接取决于转速(强制输送),这意味着,由于高度混合所需的高转速,产品输送很快,因此与混合捏合机相比,停留时间很短。其原因主要在于挤出机的典型特性,即对于给定的挤出机,不能独立于转速地来设定停留时间。因此,挤出机的混合捏合作用只能透过旋转轴体的相互接合以及轴向间隔开的混合捏合区与产品的相互作用来实现。对于轴体配置给定的给定机器和给定的产品(因此而具有给定的产品黏度,该产品黏度也仍然取决于温度和转速或剪切力)来说,挤出机的混合捏合作用基本上只取决于转速。而为了达到一定的停留时间,与混合捏合机相比,挤出机必须具有较大的轴体长度L:挤出机的长度直径比L/D明显大于混合捏合机,通常为24至48,而典型的混合捏合机则为3至6。

[0051] 传统上,混合捏合机和挤出机的目的是对因黏度大幅提高而不能再由通常采用单侧支承的经典立式搅拌构件在大容积容器中进行搅拌或混合的质量,而且机械能的输入对制程具有决定性作用。

[0052] 干溶解法包括所有用于以起始材料制造成型溶液且不进行脱水或大量脱水(特别是水蒸发)的方法。起始材料的含水量通常比溶解纤维素所需的含水量高0%到10%。大量脱水意味着在设计上具有决定性作用的是,系统由于需要脱水而必须设计得更大,或者必须增添额外的产品加工装置或额外的产品加工机器(用于对蒸发所产生的蒸汽流进行冷凝的系统除外)。干溶解法蒸既包括以NMMO或IL为成型溶液的干式直接溶解工艺,又包括使用基于原液(酸或碱)的成型溶液(例如苛性钠或磷酸)的原液溶解工艺。

[0053] 最后一个制程阶段的定义是,在这个最后的制程阶段中用转移混合物制造成型溶液。独立于此且不被指定为本发明框架内的制程阶段则例如是下游的出料构件,以及进一步所设置的中间泵、过滤器和缓冲容器或在纺丝/成型之前仍属必要的类似之物,它们通常用于运输或过滤、脱气或用于实现成型溶液的压力稳定和质量流量稳定。

[0054] 将转移混合物加工为成型溶液包括一个溶解过程,又称溶解。该溶解过程需要持续一定时间,才能达到适合于某种产品(特别是取决于纤维素及功能介质的类型及占比)的一定的混合和捏合强度(特别是取决于混合捏合机的具体实施方式和捏合机轴体的旋转速度)。这个制程部分最终将得到(随后可被送去作变形处理的)成型溶液流。由于关于一定的混合和捏合强度以及一定产品的设计是由时间决定的,因此,混合捏合机的加工容积基本上与成型溶液流的容量(又称成型溶液流容量)成正比。这种所谓的容积放大与本领域技术人员所知道的用于制造成型溶液的混合捏合机的表面放大不同,其过程的特点是水的蒸发,为此混合捏合机必须具有足够的加热面,这是由尺寸决定的。相反,在表面放大的情况下,如果混合捏合机只需蒸发少量的水或不需要蒸发水,那么混合捏合机可以更小。

[0055] 这还显示了一个优点,即由于对产品的强制输送,在挤出机中提高混合和捏合强度总是会缩短产品停留时间,而在混合捏合机中,可以提高混合和捏合强度,并可以不受此影响地自由选择(即增加或缩短)停留时间。根据本发明的混合捏合机用于在产品作为转移混合物从作为上游加工构件的高剪切装置中出来后对其进行必要的混合和捏合,以便制成成型溶液。这使得高剪切装置有可能发挥其优势,即混合两种粉末或液体中的粉末,然后在根据本发明的混合捏合机中在混合和捏合作用下进一步处理产品,其对产品的剪切作用比典型的高剪切装置低得多,因此特别是有更多时间可用于溶解。

[0056] 由于显著的剪切作用,高剪切装置能产生有利的产品初始状态,该产品初始状态的特点至少是:作为有待在混合捏合机中被加工的转移混合物,产品具有必要的均质性。

[0057] 当使用高转速高剪切装置作为高剪切装置时,在典型的制程条件下,与混合捏合机相比,有可能产生10到100倍的每单位加工容积的功率输入(特定的机械功率输入)。高得多的特定机械功率输入在高转速高剪切装置中使起始材料的组分之间产生密切接触,从而形成对后续溶解过程有利的初始状态。这种有利的产品初始状态的特点是,作为有待在混合捏合机中被加工的转移混合物,除了必要的均质性外,产品还可包含一定比例的溶解纤维素。由于采用了连续操作模式,在产品分解之前,该溶解纤维素在混合捏合机中直接被加工为成型溶液。

[0058] 当使用大容积高剪切装置作为高剪切装置时,有可能特别是通过大剪切面或长剪切间隙在功能上将高剪切作用与在分批操作模式下容易实现的长停留时间结合起来。

[0059] 由于分批操作模式,使用大容积高剪切装置来制备转移混合物时,优选应避免转移混合物已经含有部分的溶解纤维素或溶解纸浆,因为,这会由于分批操作模式而不能确保在混合捏合机中立即做进一步处理,从而有可能导致部分分解和不统一的产品品质。这也意味着,由大容积高剪切装置制成的转移混合物优选具有一定的储存稳定性。

[0060] 储存稳定性是指可以储存产品,但不会使其组成以及化学和物理性质发生剧烈改变而不再适合以产品品质不出现不可接受之下降为前提的进一步加工。

[0061] 其中,至少一个高剪切装置是直接地还是透过中间转移构件(例如齿轮泵)连接到根据本发明的混合捏合机上,以及它是间歇地还是连续地运行,都不重要。此外还可以设想,高剪切装置不与根据本发明的混合捏合机连接,转移混合物暂时储存在一个容器中,并且在时间或空间上错开地被送入根据本发明的混合捏合机。

[0062] 即使高剪切装置是间歇地还是连续地运行并不影响根据本发明的混合捏合机的功能,但根据本发明的混合捏合机的工作方式是不同的。在高剪切装置连续运行的情况下,根据本发明的混合捏合机的任务是延长产品的混合和捏合时间,直至达到溶解时间,因为在连续运行的高剪切装置中可用的停留时间通常短于所需溶解时间。由于所提到的较低剪切作用,与高剪切装置相比,根据本发明的混合捏合机对产品的混合和捏合是如此轻柔,以至于产品不会过热或不会明显过热。

[0063] 如果是间歇运行的高剪切装置,例如典型的Z型捏合机,即转移混合物在每次中断结束时(即间歇性地)皆优选经由连续式出料构件从该高剪切装置排出并被送入根据本发明的混合捏合机中,则除了额外的捏合和混合以形成均质的成型溶液外,根据本发明的混合捏合机特别是还会确保形成连续性成型溶液流,同样是连续进行并对波动非常敏感的成型或纺丝制程以该连续性成型溶液流为进料。其中,除了质量流量的连续性外,波动敏感性

特别是还与成型溶液的品质连续性,特别是均质性、黏度和组成,以及纤维素和功能介质的降解过程对这些特性的影响有关。由于成型或纺丝制程的波动敏感性,间歇式的成型溶液制造不适合工业规模。此外,仅间歇性出料的制程室不具备连续运行中由后进产品所产生的自清洁效果,这会使清洁工作很耗时并带来产品损失,特别是由于成型溶液通常比溶解状态前的产品黏稠得多。

[0064] 转移构件包括输送构件、容器或这些元件的组合。输送构件是本领域技术人员已知的,特别是包括非压缩性设计。容器可以被搅拌或循环,特别是为了防止发生混合物分解。

[0065] 此外,还可以在将转移混合物加工为成型溶液的过程中,将转移混合物中剩余的含水量减少到溶解过程和成型溶液所需的占比。然而,这一蒸发任务首先是根据本发明的混合捏合机的溶解任务之外的可选任务,其次是从属于该溶解任务,并不决定其尺寸。为了实现这一蒸发,除了通过黏度并结合加工容积及至少一个旋转捏合机轴体所产生的机械能输入之外,混合捏合机可能还需要用于热能输入的、布置在混合捏合机中的加热面。

[0066] 因此,在本发明范围内,混合捏合机的容量一方面是指蒸发容量,另一方面是指成型溶液流容量。

[0067] 在直接溶解工艺中,根据本发明的混合捏合机利用了迄今不为人知的认识,即当转移混合物中低于一定含水量时,无法再在不必降低成型溶液流容量的情况下将混合捏合机设计成较小的加工容积。这是因为,自该含水量工起,必须应用溶解时间所需要的加工容积,因此,成型溶液流容量对设计是决定性的。反过来说,在直接溶解工艺中,这意味着当转移混合物中的含水量增加到一定的含水量以上时,混合捏合机必须建造得比成型溶液流容量所需要的更大,因为蒸发容量要求存在更大的结构,以便在混合捏合机中设置相应的加热面。

[0068] 因此,根据本发明的混合捏合机是由在尺寸上仅满足成型溶液流容量的要求的混合捏合机形成。

[0069] 上游加工构件用于以基本上蒸发水(下称主蒸发)的方式制造转移混合物,其可选蒸发容量经相应调整,并且产生于混合捏合机的加热面以及与黏度和捏合机轴体转速相关的机械能输入能力。在本发明范围内也设置成:转移混合物是在多个上游加工构件中用起始材料制成。在本发明范围内,这些上游加工构件可串联或并联连接,并与高剪切装置有关。

[0070] 本发明用于根据干溶解法将转移混合物加工为成型溶液的混合捏合机是为具有进料口、壳体、至少一个在壳体中旋转的捏合机轴体以及出料口的混合捏合机,其中进料口将基本上由纤维素、水及功能介质组成的转移混合物形式之产品送入壳体,其中以搅拌方式对转移混合物进行加工,以产生成型溶液,其中成型溶液以进料流量流向出料口,随后被输送给下游加工构件,例如出料螺杆、转移泵、过滤站、缓冲容器、纺丝泵和喷丝头。

[0071] 在此,作为一种实施方式,也可以利用机械能和热能输入来蒸发一部分水,直至得到成型溶液。当起始材料中的含水量高于成型溶液所需时,就是这种情况。

[0072] 另一种实施方式的特点是,针对性地选择起始材料中的过量含水量,以便在一定的停留时间内利用混合和捏合效应引入混合捏合机的机械能首先被用于预定的产品加热,其次用于蒸发含水量,从而优选避免产品过热,至少是避免严重过热。与完全不需要蒸发的

实施方案相比,这也具有上述预膨胀的优点,并减轻了从纺丝浴或成型浴中回收功能介质的负担。在此情况下,一种优选实施方式是:在起始材料或转移混合物中针对性地选择较之成型溶液而言过量的含水量,使得蒸发该过量含水量所需的能量来自于以耗散方式实现的机械能输入,而无需透过被加热的面来进行热能输入,优选也不需要透过被冷却的面来进行散热以避免过热或严重过热。这种实施方式的优点一方面在于功能介质中的含水量较高,从而降低其机器制造成本或功能介质回收成本,另一方面在于转移混合物的制备时间较短,因为水有利于对纤维素和功能介质的渗透。具体而言,需要避免被加热或冷却的面是指安装在捏合机轴体上的圆盘,但优选也指轴体和/或壳体内表面。就设备而言,前者意味着圆盘只能设计成没有加热腔,或者也可以设计成具有最小侧表面的纯支撑件,这能减轻捏合机轴体的负担并简化其制造。此外,这意味着捏合机轴体负荷均匀,其结果包括但不限于延长混合捏合机的使用寿命。

[0073] 在以往的实践中,本发明人为本发明根据以NMMO为功能介质的直接溶解方法所进行的成型溶液工艺使用了若干种类型的混合捏合机,其结果表明,混合捏合机中的停留时间处于2与15分钟之间的范围,其中停留时间决定性地取决于纤维素的溶解时间,而确切的溶解时间不仅取决于高剪切装置中的处理,而且还例如取决于纤维素浓度、纤维素类型、纤维素所受到的预处理以及功能介质的类型,并且也可以超出这些范围。在混合捏合机容积为2500升的情况下,可以实现例如每年6.4千吨纤维素(在进一步加工的情况下,则为纤维素纤维)的工业产量。其中,只要产品以相当于1.3水合物的浓度被送入混合捏合机,便可省去对捏合机轴体圆盘的加热,也不必划分成多个温度区。这相当于大约12分钟的停留时间,这是先前技术中用挤出机进行干法加工所无法实现的停留时间。

[0074] 恰是在将NMMO和IL用作功能介质时,转移混合物的特点是产品的状态尚未达到成型溶液的状态。其特点可能是,前一制程阶段对起始材料的热机械处理不够,即高剪切装置中所提供的溶解时间对于当前的混合和捏合作用来说太短,或者由于蒸发不足或缺失,含水量仍然过高。

[0075] 在本发明范围内,有必要用转移混合物开始混合捏合机中的溶解过程,其原因在于混合捏合机因剪切力小而没有足够的能力将液体充分混入粉状固体,也没有足够的能力来避免形成纤维素团聚体或将其破碎,以使其能够在混合捏合机中被功能介质溶解。因此,用起始材料制备转移混合物主要是机械加工,特别是混合和剪切,从而使转移混合物在组成基本保持不变且溶解过程尚未开始或仅部分开始的情况下,特别是以其更高的均质性而区别于起始材料。在此情况下,“基本不变”特别是指产品的含水量,在将起始材料加工成转移混合物的过程中,由于在高剪切装置中特别是输入了耗散能,含水量可能由于蒸发或蒸腾而减少。

[0076] 转移混合物不同于成型溶液之处在于:转移混合物相当于产品在被转变为可成型或可纺丝溶液(即成型溶液)之前的状态。当起始材料的所有基本纤维素组分皆已溶解时,即产生可成型或可纺丝溶液。在此情况下,“基本”是指未溶解组分的占比如此之低,以至于所谓的过滤器寿命达到经济上可接受之水平。

[0077] 过滤器寿命与通常在用于制造成型溶液的制程阶段之后、用于成型或纺丝的制程阶段之前所使用的过滤器有关。过滤器寿命相当于在过滤器需要更换之前的时间长度或可用期限,因为过滤器上积聚了进一步加工所不需要的组分,使得压降上升,直至变得过高。

这些组分例如既可为未溶解的纤维素纤维,也可为非纤维素杂质。因此,过滤器寿命的具体选择受制于宏观经济成本及品质最佳化态样。

[0078] 转移混合物与起始材料的进一步区别在于,由于在上游加工构件中进行了热机械处理或专门的混合处理,转移混合物具有较高的均质度,并且仍以悬浮液或部分溶液的形式存在。在起始材料中的含水量高于成型溶液所需的实施方式中,如前所述,本发明用于加工转移混合物的混合捏合机的特征是,混合捏合机中的产品的含水量相当于在溶解时间内必须且仍可蒸发的含水量,而不增大混合捏合机的加工容积,这具有混合捏合机可以构造得尽可能小且理想地不需要加热所有表面的优点。

[0079] 这能使混合捏合机得到最佳使用,因为与高转速高剪切装置相比,它的优势在于以与加工容积有关的较低机械功率输入进行捏合,以及在连续运行中可自由选择停留时间,以完全溶解纤维素。这也是特别有利的,因为高剪切装置的优势,即在与容积相关的高机械功率输入下以相对较短的停留时间(通常为0.2秒至2分钟)进行混合和捏合,同时被用来将起始材料加工成转移混合物。

[0080] 当使用大容积高剪切装置作为根据本发明的混合捏合机的上游制程阶段时,混合捏合机的最佳使用方式是连续操作模式,停留时间基本上可自由选择,且不仅输入机械能,通常还输入热能来实现纤维素的完全溶解。上述连续操作模式的优点在于避免了耗时的清洁周期,并将与成型溶液品质和成型品质高度相关的品质波动降至最低。这也是特别有利的,因为大容积高剪切装置的优势,即由于分批操作模式而变得简单的定量给料以及将大量粉末混合和捏合到液体中的能力,同时被用来将起始材料加工成转移混合物。

[0081] 与加工容积有关的机械功率输入与典型填充度有关。挤出机和高转速混合机的典型填充度通常高达100%,而干法工艺所使用的混合捏合机和Z型捏合机或西格玛型桨式混合机的典型填充度则通常最高约为50%至70%。

[0082] 相反,由于蒸发不是高剪切装置的优势,上游加工构件发挥其优势则意味着转移混合物中水的输入浓度与起始材料中水的输入浓度基本相同。在此,“基本”是与高剪切装置以最佳设置正常运行有关,泄漏、蒸发或采样除外。

[0083] 就特定的填充度而言,混合捏合机的加工容积是由所需的成型溶液流容量决定的,而成型溶液流容量是由在上游高剪切装置中进行过热机械预处理以及在可能的容器中经过停留时间之后仍然需要的溶解时间所决定的。这又取决于各种因素,例如纤维素浓度、纤维素的粒子大小、功能介质的聚集态纤维素类型、该纤维素所受到的预处理、功能介质以及混合捏合机的捏合和混合强度。功能介质可以是液体,但也可以是例如固体聚集态的颗粒或粉末。例如,本领域技术人员知道,不同来源的纤维素需要不同的溶解时间,例如不同类型的木材、其他植物如棉花或纤维素的不同聚合度(所谓的DP)。本领域技术人员还知道,在不同的功能介质中会出现不同的溶解速度,从而出现不同的溶解用时。

[0084] 功能介质在起始材料中的聚集态不影响对功能介质的理解。例如,作为一水合物在室温下以固体状态与纤维素粉末混合并在进一步加工过程中才变成液体的NMMO,也被称为功能介质。

[0085] 根据本发明,将高剪切装置的转速作为附加的最佳化制程变数来进行调节,使得产品中不被输入任何为了确保制程的安全与能效而需要在根据本发明的混合捏合机中进行接触冷却来再度排出的机械功率。这简化了制程控制,并且特别是在使用NMMO作为功能

介质时提高了工艺的制程安全性。此外,上述制程变数能有利地使混合物在混合捏合机中的热负荷达到最小,这对成型溶液的产品品质有利。从设备角度看,这意味着捏合机轴体不需要具有多个加热/冷却区。在本发明中,轴体结构优选可被设计成没有加热腔,透过捏合而实现的机械能输入足以将转移混合物转变为成型溶液。根据本发明,高剪切装置形式的上游加工构件在制备转移混合物时已经理想地将产品加工到根据本发明的混合捏合机不必为转移混合物脱水的程度,并且耗散能仅使得产品被加热,而不会使其过热或至少不会严重过热,因此也不必对混合捏合机中蒸发的水进行冷凝,并且提供含水量已与成型溶液的含水量相当的起始材料。

[0086] 在使用NMMO作为功能介质的情况下,一种能提升制程安全性的优选实施方案的特点是,转移混合物中的含水量如此之大,以至于高剪切装置中的含水量高到足以降低NMMO发生自催化分解的风险。如果转移混合物的含水量处于以下一般范围内,就可以得到这个结果:

[0087] 最小X_{H2O}=-0.4525X_{Cell}+0.1465

[0088] 最大X_{H2O}=0.2864X^2_{Cell}-0.6786X_{Cell}+0.2288

[0089] 优选地,转移混合物的含水量处于以下优选范围内:

[0090] 最大X_{H2O}=0.2864X^2_{Cell}-0.6786X_{Cell}+0.2288

[0091] 最小X_{H2O}=-0.00022X^2_{Cell}-0.5317X_{Cell}+0.1800

[0092] 在这两个用于NMMO转移混合物的一般范围和优选范围的方程式中,X_{H2O}描述的是与总混合物有关的水的质量占比,X_{Cell}描述的是纤维素的相应占比。因此,这样来选择上游加工构件的能量输入,使得在混合捏合机中加热并视需要蒸发混合物所需的加工能优选仅来自于混合捏合机的机械功率。这里给出的含水量与本领域技术人员已知的、本行业典型的纤维素含量和纤维素品质(例如摩尔质量分布)范围有关。例如,当纤维素含量为0.110时,一般转移范围内的最低含水量为0.097。

[0093] 这将提升每台作为多级干溶解法中最后一个加工构件的混合捏合机的最大成型溶液流容量,进而整体上提升每条生产线的最大产能。

[0094] 根据本发明,添加优选包含且不仅限于包含IL或NMMO或原液(即酸或碱,如CA3020820A1或WO 96/06207A1和WO 96/06208A1中所述)的混合物,以作为用于起始材料的功能介质。该功能介质的作用是在适当的条件下溶解纤维素。

[0095] 在如上所述与用于制造转移混合物的上游加工构件相结合的情况下,混合捏合机的一种优选实施方式的特征在于:其被设计用来加工转移混合物,这样来选择该转移混合物,使得转移混合物的黏度不仅足够低,以避免高剪切装置中发生严重过热,而且还足够高,使得混合捏合机中透过摩擦而输入的机械能如此之多,使得混合捏合机中对(作为机械能输入之补充的)热能输入的需求如此之低,使得捏合机轴体的结构不必为热交换服务,而是可被设计为没有加热腔。另一种优选实施方式的特征是,通过选择混合捏合机的尺寸和几何形状、捏合机轴体的旋转速度、待加工产品的黏度和产品在混合捏合机中的停留时间来选择机械能的输入,从而使混合捏合机的设计不需要捏合机轴体或壳体的热交换面,即捏合机轴体不配备内管,或者混合捏合机的壳体不配备双护套。这使得捏合机轴体和壳体的结构更简单、更便宜、更快速。

[0096] 在上游制程步骤中,起始材料作为纤维素、水与功能介质的混合物而存在,其组成

可以有很大变化。

[0097] 其中,起始材料在该上游制程步骤中变成转移混合物。这个制程步骤优选可在一个或多个作为上游加工构件的高剪切装置中进行。

[0098] 在根据本发明的转移混合物中,纤维素以悬浮液或部分溶解的形式存在。在混合捏合机中蒸发水并使用NMMO作为功能介质的情况下,可以在高剪切装置中为制程安全性而设计的操作模式下从数学公式中得出转移混合物的NMMO中的最小含水量。

[0099] 所有情况的共同点是将根据本发明的混合捏合机用于干式或半干式成型溶液制造的创造性想法。在此情况下,半干式的意思是,尽管需要在起始材料与成型溶液之间蒸发水,但对于根据本发明的高剪切装置和根据本发明的混合捏合机来说,这个制程任务并不是决定性的。这意味着混合捏合机是由成型溶液流容量决定的,即在一定的成型溶液流容量下可实现混合捏合机的最小尺寸,或在一定的混合捏合机尺寸下可实现最大的成型溶液流容量。

[0100] 此外,利用根据本发明的混合捏合机的优势来弥补高剪切装置的不足的想法在所有情况下都是共同的,这至少包括以下事实:根据本发明的高剪切装置适于在容量给定的情况下将起始材料的组分混合成转移混合物,但不适于将这种转移混合物进一步加工为成型溶液,而混合捏合机适于将转移混合物进一步加工为成型溶液,但不适于将起始材料的组分混合成转移混合物。

[0101] 混合捏合机的技术特性(如与高剪切装置相比,机械能输入和耗散能输入较低)使其特别适于以混合和捏合的方式将产品从转移混合物加工为成型溶液,而不会使产品过热或严重过热。而高剪切装置则具有较高的机械能输入和耗散能输入,因此适于将起始材料加工成转移混合物。

[0102] 与挤出机相比,根据本发明的混合捏合机的特点是停留时间可以自由选择,且基本上不受捏合机轴体的转速影响,进而也不受混合捏合强度影响。这是因为在混合捏合机中,每单位加工容积的耗散能输入相对较低,因此产品的加热程度较低(由于有过热风险,这一点很重要)。因此,混合捏合机在混合两种粉末或将一种粉末混合到液体中时,利用了挤出机中产品的密集接种触,并补偿了挤出机的有限停留时间。

[0103] 根据本发明的混合捏合机与Z型捏合机或西格玛型桨式混合机的区别在于它的连续操作模式,这对强制性低波动的均质成型溶液流是有利的,并利用Z型捏合机的可能性,方便地将粉末大量加入液体中,并能以密集的产品接触进行混合和捏合。

[0104] 与高转速混合机相比,根据本发明的混合捏合机的特点是停留时间短于1分钟,优选短于30秒,优选特别是短于10秒,停留时间可自由选择,捏合机轴体能实现高扭矩,并利用高转速混合机的能力来方便地将粉末大量加入液体中,并以较高的特定功率输入进行混合。与所有其他高剪切装置和混合捏合机相比,高转速混合机的应用特点是产品黏度低,因此不代表成型溶液工艺的当前技术水平。在干溶解法中将其用作根据本发明的混合捏合机的上游加工构件是基于以下创造性理念:混合发生得如此之快,以至于产品黏度因停留时间太短而未明显增加,使得溶解过程无法开始或无法发展到能使产品黏度增加到超过高转速混合机的扭矩极限之程度。

[0105] 用于描述以NMMO为功能介质的转移混合物的公式与在允许高剪切装置低风险运行且已经过实践证明的热机械条件下制造转移混合物有关。然而,由于纤维素的溶解速度

受前述因素影响,有可能公式预言的是可纺丝溶液,而在实践中,尽管含水量低,但根据本发明的转移混合物中仍存在未溶解的纤维素组分,因为选择了特殊的热机械处理,例如产品在进料口与出口之间的时间非常短。然而,由于这造成了转移混合物中的含水量较低,因此,此种热机械处理同时会因严重过热及爆炸性分解而带来更大的制程风险。

[0106] 根据本发明,这也可以意味着:起始材料也在描述一般转移混合物的浓度范围内的组成下被提供给上游制程步骤。通常情况下,只有通过对起始材料进行制程所规定的热机械处理(提高的温度及剪切作用),才会产生以纸浆部分溶解为特点的转移混合物。

[0107] 与需要在上游加工构件中蒸发相当大占比的水以制造转移混合物且通常利用热表面进行热能输入来实现蒸发的制程相比,高剪切装置和混合捏合机特别是基于良好的混合性能和透过旋转轴体而实现的有效机械能输入,可以快速调节转速和能量输入,也可以快速降低转速和能量输入。因此,基于其高混合强度和低径向温度梯度,高剪切装置和混合捏合机适于高度精确地调节温度,在使用NMMO作为功能介质的情况下,也适于安全地调节温度,即一般所说的冷却或散热,从而也避免了过热或严重过热。

[0108] 在另一个实施例中,转移混合物先通过该高剪切装置或多个高剪切装置下游的一个转移构件或多个转移构件,而后被送入混合捏合机。

[0109] 因此,提高了的能效与制程安全性不仅适用于在混合捏合机中用转移混合物制造成型溶液时的制程步骤,而且与合适的上游加工构件结合后,也适用于将起始材料转变为成型溶液的整个过程。

[0110] 使用前文所列公式来描述以NMMO为功能介质的一般转移范围的材料特性是根据以下研究得出。

[0111] 就上述一般转移范围而言,对于本领域技术人员来说,根据US 4,196,282A,最小含水量X_{H2O}描述的是在纤维素-水-NMMO混合物中第一次能目测观察到NMMO晶体的组成。因此,该组成将能够在相应的热机械处理下形成完全成型溶液的混合物与晶相区分开来。US 4,196,282 A中关于NMMO作为功能介质的陈述已被本发明人以试验厂规模所进行的工业应用和实验的结果与观察所证实。描述一般转移范围的最大含水量X_{H2O}的公式是基于直接溶解工艺的工业应用结果和本发明人在试验厂规模上进行的一系列实验中所采集的资料。它标志着转移范围的上限,在这个范围内,对特定的制程相关混合捏合机特性的最佳利用得到了保证。因此,前述两个公式包含了一般转移混合物的范围。

[0112] 关于对优选转移范围的材料特性的描述,主要请参考US4,196,282A中关于最小含水量的说明。该公式将US 4,196,282 A中所描述的溶液范围的极限曲线结论与直接溶解工艺的工业应用结果和本发明人在试验厂规模上进行的一系列实验中所采集的资料相结合。在优选范围内,对最大含水量的描述与一般转移范围的描述相一致。

[0113] 由于在高剪切装置中所选择的热机械处理和处理时间,转移混合物在其一般组成和优选组成下皆处于预溶解状态。藉此也实现了在高剪切装置的最佳操作参数下实施成型溶液工艺,并且避免了成型溶液的不易处理的材料状态,例如在高剪切装置中由于剪切作用过大而发生过度干燥或分解。这些不易处理的材料状态不会在根据本发明的下游混合捏合机中导致制程状态出现问题,因为该混合捏合机的特点是剪切作用较小,停留时间不受混合和捏合作用影响。

[0114] 就描述一般组成的公式而言,在NMMO被用作功能介质的条件下,有利的是排出仍

含有足够水分的转移混合物,以便在相对较短的制程时间内,在下游加工构件中进一步加工成溶液,另一方面,溶剂的结晶也被阻止了。

[0115] 在描述转移混合物的优选组成的公式中,与一般转移混合物的定义相比,水的最小占比离晶相更远。如此便可在较短的制程时间内实现在根据本发明的混合捏合机中将转移混合物加工为成型溶液,同时可降低材料过度干燥的风险。

[0116] 然而,在该公式的两种情形下,转移混合物与可成型或可纺丝溶液之间皆存在两分钟至数分钟加工时间的距离,在此期间,产品在混合捏合机中被均质化,必要时蒸发掉残留的水。

[0117] 该产品和起始材料主要包含纤维素、水和功能介质。此外,该产品还包含其他化学品如稳定剂等,在本发明范围内无需详细列出这些化学品,因为它们已为本领域技术人员所知,并且在每一次具体应用时皆须加以调整。

[0118] 本领域技术人员还了解根据溶解工艺用纸浆制造成型溶液的方法,其中功能介质基本上由原液组成,例如特别是磷酸或氢氧化钠溶液其中通常不发生水的蒸发,但溶解必须至少部分地在冻结点周围或以下进行,成型溶液在一定的停留时间内透过混合与剪切的组合而产生。在先前技术中,这些溶解工艺(又称冷工艺)的特点还包括:在使用高剪切装置时,即在使用挤出机时,由于挤出机典型的停留时间有限,所以成型溶液流的容量有限;或者在使用连续式混合机时,由于轴体和轴体圆盘不能被加热或冷却,所以其冷却面有限,进而导致冷却能力有限。

[0119] 在一个实施例中,高剪切装置由至少两个例如Z型捏合机形式的大容积高剪切装置形成,即第一Z型捏合机和其他Z型捏合机,它们依次或并列布置在混合捏合机上游。Z型捏合机的优点是,起始材料独立于混合捏合机地被加工成转移混合物,只有在需要时或有相应的时间窗口时才被送入混合捏合机。在使用多个并列布置的Z型捏合机的情况下,例如,当从第一Z型捏合机向混合捏合机卸载转移混合物时,其他Z型捏合机可以不受此影响地用起始材料制造转移混合物,并且一旦第一Z型捏合机被卸载,其他Z型捏合机遂可被提供给混合捏合机进行卸载。这个过程可以交替进行。

[0120] 另一种实施方式则是,在第一Z型捏合机中间歇地制备转移混合物,该第一Z型捏合机通过出料螺杆间歇地为第二Z型捏合机装料,第二Z型捏合机所选用的容量使其能够吸收第二Z型捏合机因第一Z型捏合机间歇出料而产生的料位波动,并能通过出料螺杆连续地为下游混合捏合机装料。也可以设想用配备有出料螺杆的搅拌容器来代替第二Z型捏合机。

[0121] 根据本发明的混合捏合机和根据本发明的相关方法是有关于干溶解法,根据不蒸发水的直接溶解法、蒸发水的直接溶解法和原液溶解法来区分这些干溶解法。

[0122] 也可以设想,在上游加工构件中用起始材料制备预混物(又称Premix)形式的转移混合物,然后将该预混物作为经搅拌的起始材料送入高剪切装置。

[0123] 另外,高剪切装置的参数被选择成使得转移混合物的组成与起始材料的组成基本相同。

[0124] 可以进一步设置成:混合捏合机的捏合机轴体旋转着地使产品掠过混合捏合机的被加热和/或被冷却的内表面。还可以进一步设置成:混合捏合机的捏合机轴体的轴体结构至少部分地(例如在捏合机轴体的轴部)被设计为没有加热腔。

[0125] 此外,转移混合物的组成可以与起始材料的组成相同,并且可以这样来选择起始

材料中的含水量,使得在混合捏合机中,通过混合-捏合相互作用和被加热的表面蒸发掉转移混合物中如此多的水,以至于其间所发生的蒸发冷却促使形成成型溶液,但不会使产品严重过热。

[0126] 此外,也可以通过向混合捏合机中直接加水(在本发明范围内又称“蒸发冷却水”)来实现或加强以防止产品过热或严重过热为目的的蒸发冷却。水在产品表面被加热到沸腾温度,从而立即蒸发,而不会大量混入产品中因此也不会大幅增加产品的含水量。通过为产品散热,使其冷却。

[0127] 通常利用加热介质来对制程室的可加热或可冷却的内表面(又称“热交换面”)进行能量供应或能量消散。典型的加热介质是诸如水、蒸汽等载热体,通常是合成液体,它们流经混合捏合机和附属穹顶的热交换面,或者是安装在热交换面中的线圈,这些线圈通电后发热,以便以供应能量的方式加热或冷却制程室侧的混合捏合机表面。

[0128] 蒸发冷却水的特点是,它是通过单独的输送手段被直接添加到混合捏合机中的,而不是已经包含在起始材料中,也不是作为转移混合物的一部分进入混合捏合机。通常通过可调节的阀门进行输送,从而根据待实现的蒸发冷却来具体调整每单位时间的水量。其中,这样来选择蒸发冷却水在即将进入混合捏合机制程室时的温度和混合捏合机制程室中的气体压力,使得蒸发冷却水的温度低于混合捏合机制程室中水的沸点,以使尽可能少的水以本领域技术人员所知道的闪蒸方式被蒸发,从而使尽可能多的水到达产品表面。

[0129] 也可以通过蒸发不同于水的液体(又称“蒸发冷却介质”)来实现蒸发冷却。蒸发冷却介质可以与起始材料一起加入到高剪切装置中,或者可代替蒸发冷却水被直接加入到混合捏合机的制程室中。也可以通过部分蒸发功能介质来实现蒸发冷却,其中功能介质的蒸发部分也被称为蒸发冷却介质。

[0130] 此外,也可以通过使产品掠过至少部分冷却的混合捏合机内表面来实现或加强对产品所进行的、以防止产品过热或严重过热为目的的冷却。

[0131] 附图简要说明

[0132] 从以下对优选实施例的说明中并参考附图,可得出本发明的进一步优点、特征及细节;其中:

[0133] 图1是具有混合捏合机6的系统的示意图,该混合捏合机不带蒸发;

[0134] 图2是具有混合捏合机6的系统的示意图,该混合捏合机带有蒸发;

[0135] 图3是具有高转速高剪切装置5和混合捏合机6的系统的示意图;

[0136] 图4是具有两个大容积高剪切装置8和混合捏合机6的系统的示意图;

[0137] 图5是根据本发明的系统的另一实施例的示意图;

[0138] 图6是关于转移混合物的优选材料特性的第一视图;

[0139] 图7是关于转移混合物的一般材料特性的第二视图。

具体实施方式

[0140] 首先需要指出,以一个图为参考对个别部件的实施方案和特征所做的解释也应适用于其他的图。这尤其适用于不同图中的相同部件使用相同符号的情况。

[0141] 图1是显示混合捏合机6。制程室12位于混合捏合机6内部。连续性转移混合物流2从一端装入制程室12,成型溶液或成型溶液流3从另一端离开混合捏合机6。在此处所显示

的实施例中,混合捏合机6运行时不带蒸发。

[0142] 图2是显示一个系统,在该系统中,混合捏合机6运行时带有蒸发。为此,混合捏合机6的一端仍然是连续性转移混合物流2,另一端仍然是成型溶液或成型溶液流3。此外,用箭头示意性地表示蒸发冷却水13的添加。此外,制程室12或混合捏合机6包括穹顶7。指向远离穹顶7的方向的第二箭头用来示意性地表示蒸汽流4。

[0143] 图3是部分地显示混合捏合机6。还可以看到,连续性转移混合物流2如何从高转速高剪切装置5被输送到混合捏合机6。进一步可以看出,用第三箭头示意性地表示起始材料的组分的连续添加1到高转速高剪切装置5中。

[0144] 图4是显示两个并列布置的大容积高剪切装置8如何交替间歇运行,以及在此过程中分别将间歇性转移混合物流11送入混合捏合机6。为此,大容积高剪切装置8又各自具有间歇运行式出料构件9。此外还可以看到,分别用一个第四箭头示意性地表示起始材料的组分的间歇性添加10到这些大容积高剪切装置8中。

[0145] 图5是显示根据本发明的系统的另一实施例的示意图。如图所示,在混合捏合机6与大容积高剪切装置8之间设有附加的操作部件。这个附加操作部件是其他的大容积高剪切装置或被搅拌容器14。因此,可以设置其他的大容积高剪切装置或被搅拌容器14。选择时重要的是,要求该附加操作部件具有连续运行式出料构件15,从而使连续性转移混合物流2能够进入混合捏合机60其中,大容积高剪切装置8以间歇性转移混合物流11的形式对该其他大容积高剪切装置或被搅拌容器14进行不连续的供料。而该其他大容积高剪切装置或被搅拌容器14则为混合捏合机6提供连续性转移混合物流2。针对图4中其中一个大容积高剪切装置8所做的解释适用于大容积高剪切装置8。

[0146] 图1至图5中的系统的组合只要不以任何方式被排除,则应被视为在本发明范围内共同公开。

[0147] 图6和图7以图形方式显示NMMO转移混合物的一般范围和优选范围的方程式。

[0148] 其中,转移混合物的一般组成A具有以下参数:

[0149] 最大$X_{H2O}=0.2864X^2_{Cell}-0.6786X_{Cell}+0.2288$

[0150] 最小$X_{H2O}=-0.4525X_{Cell}+0.1465$

[0151] 从而显示出较优组成更大的余地,转移混合物的优选组成B具有以下参数:

[0152] 最大$X_{H2O}=0.2864X^2_{Cell}-0.6786X_{Cell}+0.2288$

[0153] 最小$X_{H2O}=-0.00022X^2_{Cell}-0.5317X_{Cell}+0.1800$

[0154] 随着含水量的减少,首先达到溶解L的范围,随着含水量的进一步减少,NMMO发生结晶K。

[0155] 以下是NMMO转移混合物的一般范围和优选范围的方程式的应用,以使用NMMO作为功能实例的直接溶解法制造纤维素含量为12重量%的成型溶液为例,并且制程中没有大量的水蒸发。

[0156] 以下给出的所有含量规格皆与纤维素-NMMO-水混合物的总质量有关。用纤维素和NMMO一水合物制造纤维素含量约为12.0重量%的起始材料,从而使NMMO含量约为77.4重量%。

[0157] 此起始材料以约217kg/h的流量被送入高剪切装置,并于该处被加工成转移混合物。本例中,高剪切装置在大气压力下运行。

[0158] 本例中,高剪切装置的加热温度为90℃,以避免产品过热。在高剪切装置中进行过热机械处理后,在约为105℃的产品温度下进行混合物的转移。

[0159] 与制程开始时相比,水与NMMO的比率保持恒定。由高剪切装置提供的转移混合物随后以大约217kg/h的流量被转移到混合捏合机中。

[0160] 在该处,纤维素完全溶解,混合物透过捏合和混合作用被均质化,从而产生完全成型溶液。混合物在混合捏合机中的停留时间为8.5分钟。

[0161] 因此,捏合机的加工容积约为70L。成型溶液以约217kg/h的流量离开混合捏合机时的纤维素含量为12.0重量%,NMMO含量约为77.4重量%,温度约为107℃。

[0162] 附图标记列表

[0163]

1	起始材料的组分的连续添加		
2	连续性转移混合物流		
3	成型溶液或成型溶液流		
4	蒸汽流		
5	高转速高剪切装置	A	转移混合物的一般组成
6	混合捏合机	B	转移混合物的优选组成
7	穹顶	K	结晶
8	大容积高剪切装置	L	溶解
9	间歇运行式出料构件		
10	起始材料的组分的间歇性添加		
11	间歇性转移混合物流		
12	制程室		
13	蒸发冷却水		
14	大容积高剪切装置或被搅拌容器		
15	连续运行式出料构件		

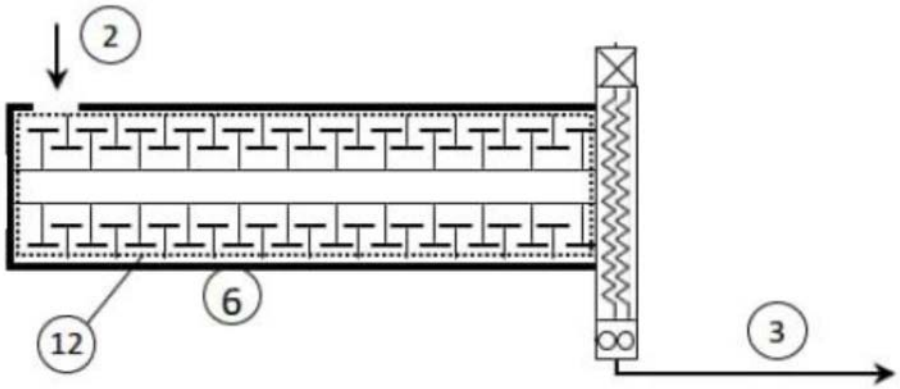


图1

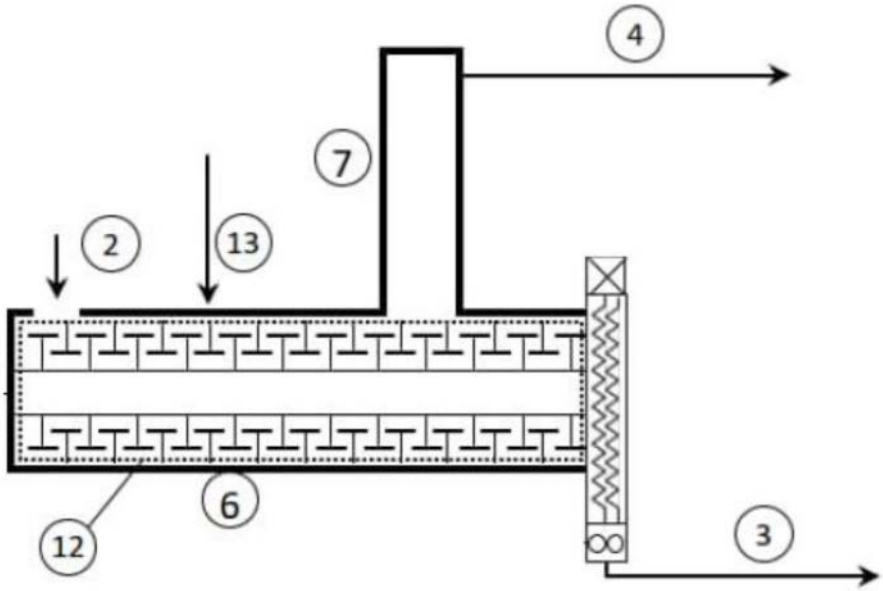


图2

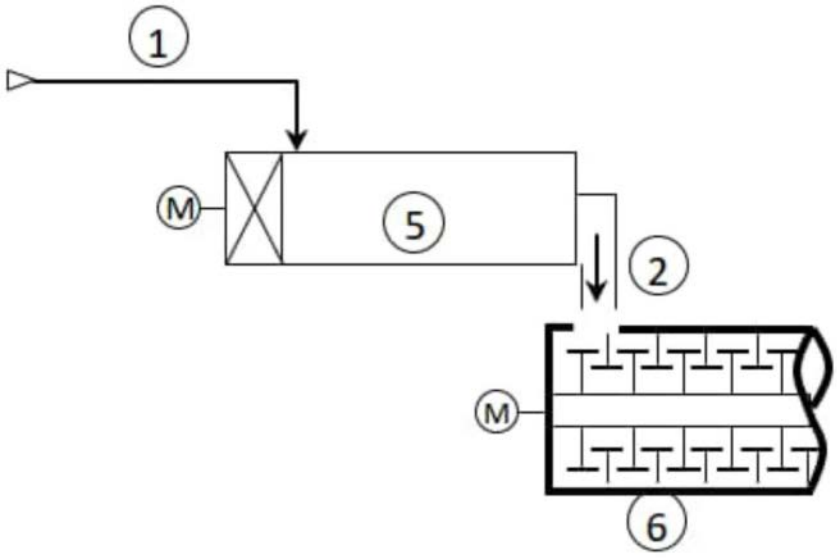


图3

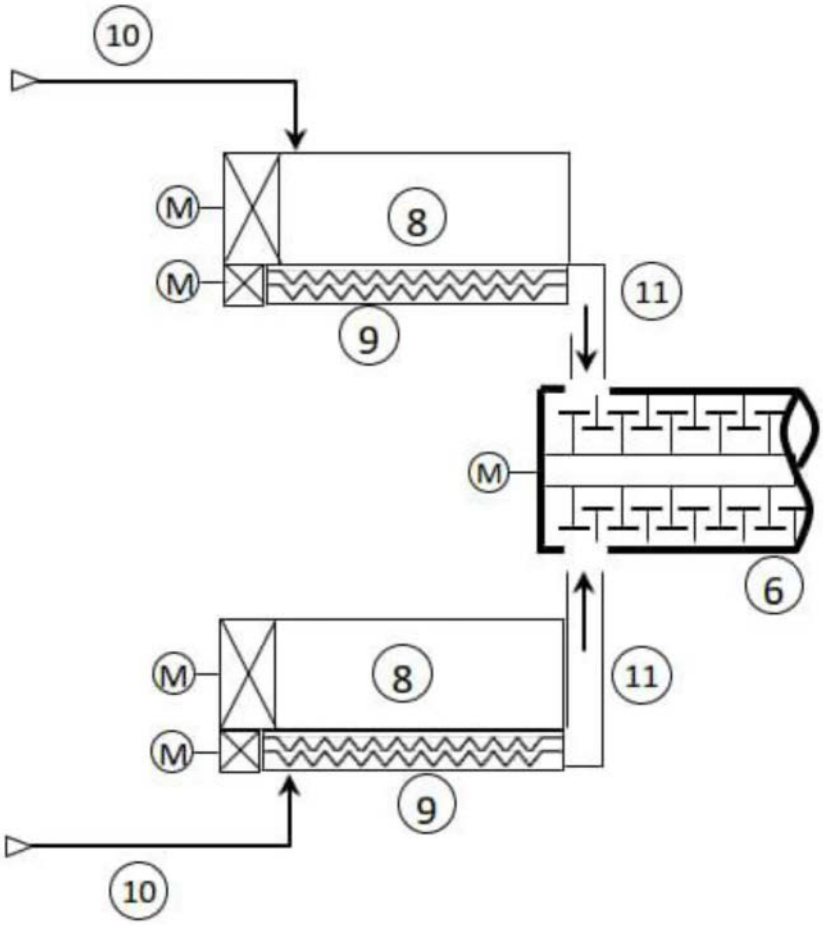


图4

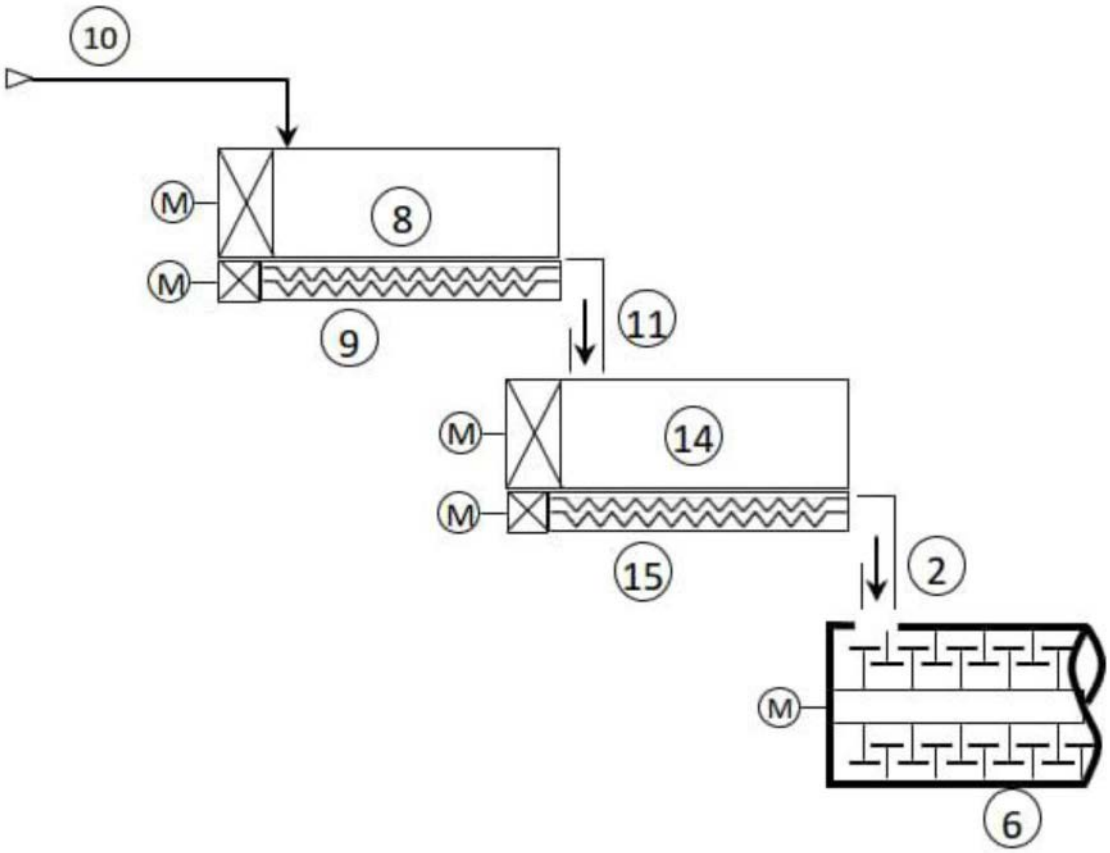

10
M
8
M
9
11
M
14
M
15
2
M
6

图5

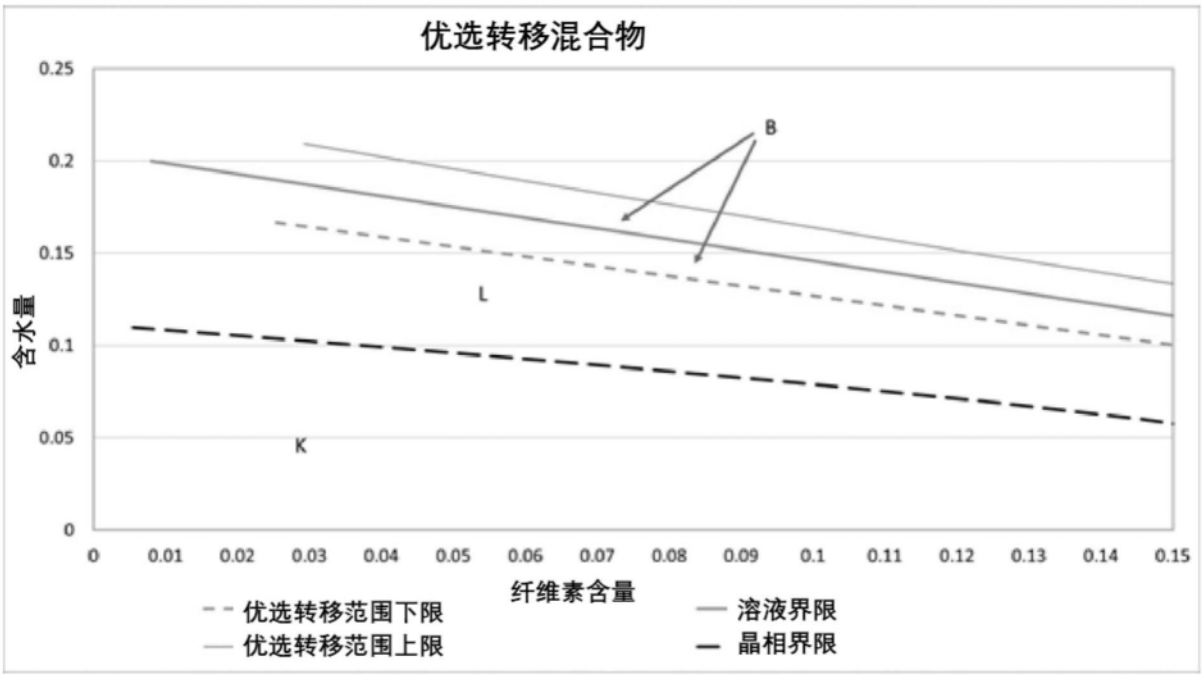

优选转移混合物
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
含水量
B
L
K
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
0.1
0.11
0.12
0.13
0.14
0.15
纤维素含量
优选转移范围下限
优选转移范围上限
溶液界限
晶相界限

图6

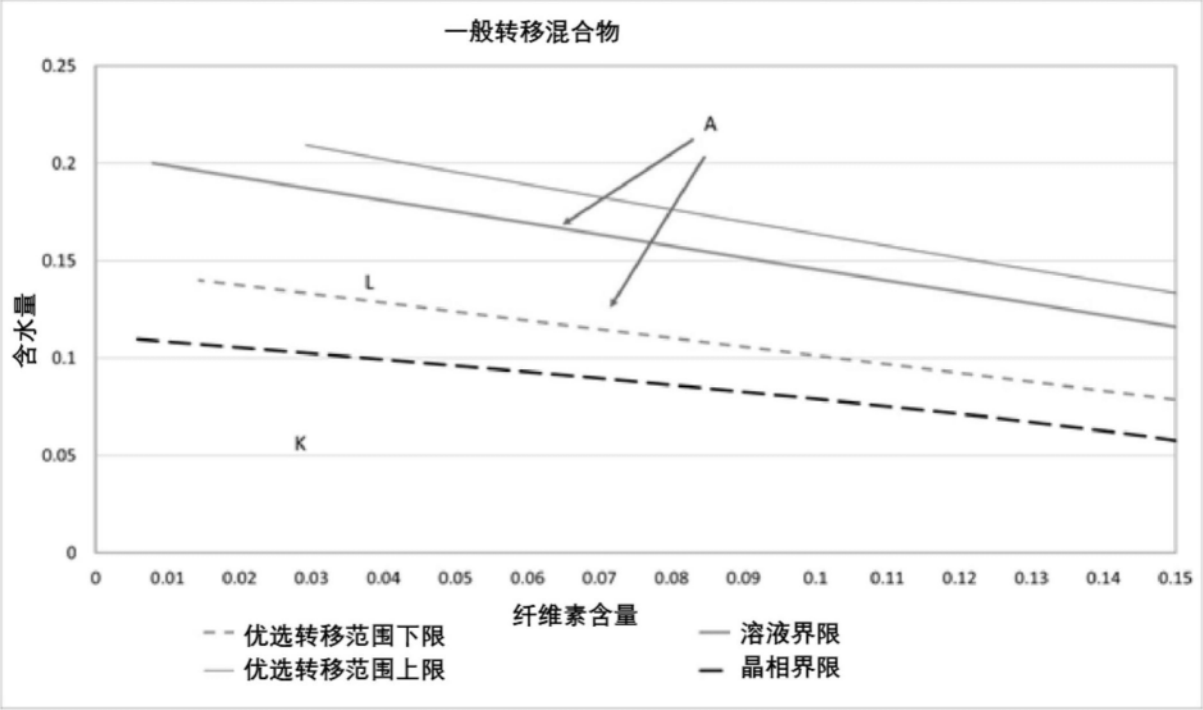


图7