

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08B 5/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03130929.1

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1292003C

[22] 申请日 2003.5.7 [21] 申请号 03130929.1

[30] 优先权

[32] 2002.5.7 [33] DE [31] 10220270.2

[73] 专利权人 沃尔夫纤维素产品两合有限公司

地址 联邦德国瓦尔斯罗德

[72] 发明人 V·埃克哈特 M·洛里

B·施里韦尔 H·坦内贝格

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

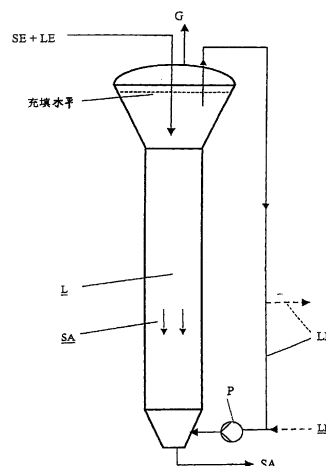
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

多糖衍生物制备和/或处理的连续化过程

[57] 摘要

描述了利用与液体反应参与物在悬浮液中反应和/或调整的方法连续制备和/或处理多糖衍生物的过程，根据图 1：a) 由固体 SE 和液相 LE 组成的悬浮液优选地可用泵抽取。悬浮液预加热最高可达 185℃，将悬浮液连续注入塔顶，反应塔压力缓冲高至 $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。塔内实际上充满优选的温度相同的液体 L 或其它过程特有的液体 L，然后；b) 由于重力作用，固体 SE 穿过液相 L 自由沉降至塔底，并通过与液相 L 反应和/或用液相 L 调整，固体 SE 转化为固体 SA；c) 通过塔顶将可能上升的气体排放出去；d) 在塔底将从塔预分离出来的，并由独立的管道输送到塔底的液相 LR 连续地注入固体 SA 中和/或用新的液相 LN 从外部加到塔底 SA 中，将 SA 再以悬浮液的形式在保持塔填充液恒定条件下连续地排放出来。



1. 一种连续制备多糖材料的方法，它包括：

a) 提供具有顶部、底部和内部的反应塔，所述反应塔的内部基本上充满反应塔液相 L，并且所述反应塔具有一个反应塔液相填充水平；

b) 向所述反应塔的顶部连续注入一种悬浮液料流，所述悬浮液料流包括固相 SE 和液相 LE，所述悬浮液料流任选地预先加热至最高 185℃，所述反应塔任选地具有高至 6×10^6 Pa 的缓冲压力，所述反应塔的液相 L 与所述悬浮液料流的液相 LE 相同或不同，所述反应塔液相 L 与所述悬浮液料流具有相同的温度，

所述固相 SE 选自纤维素和淀粉，所述液相 LE 是所述固相 SE 的悬浮介质，所述液相 LE 包括水和任选的异丙醇；

c) 由于重力作用，使固相 SE 自由地穿过反应塔液相 L 向反应塔底部沉降，固相 SE 通过与反应塔液相 L 接触而转化为固相 SA；

d) 从所述反应塔顶部释放在所述反应塔内部任选地形成的上升的气泡 G；

e) 从反应塔底部连续地出料底部悬浮液料流，所述底部悬浮液料流包括固相 SA 和底部液相，所述底部液相选自顶部液相 LR、外部液相 LN 及其混合物，所述顶部液相 LR 由所述反应塔顶部抽取，所述外部液相 LN 由所述反应塔外部的液体源提供，所述底部悬浮液料流是通过将所述底部液相加入所述反应塔底部形成的，在所述底部悬浮液料流出料过程中所述反应塔液相水平基本恒定。

2. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括通过选择(i)加入所述反应塔底部的底部液相与(ii)加入所述反应塔顶部的液相 LE 的体积流量比来控制所述固相 SA 的沉降。

3. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括提供多个串联的反应塔，前一反应塔底部输出的底部悬浮液料流被注入到下一反应塔的顶部。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述多糖材料是一种纤维素。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述多糖材料是选自硝化纤维、羧甲基纤维素和羟甲基纤维素的纤维素材料。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述多糖材料是一种淀粉。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述多糖材料是一种羧甲基淀粉粉。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述多糖材料是硝化纤维素，

所述方法是以加压蒸煮的方法实施的。

多糖衍生物制备和/或处理的连续化过程

本发明与多糖衍生物的生产和/或处理过程有关。我们知道，像纤维素醚、纤维素酯这类多糖衍生物是通过几乎磨成粉末状的或短纤状的纤维素与数量上优势的液体反应参与物在或多或少的富固体悬浮液中发生化学反应而制成的，通过对固体进行进一步处理，用液体介质对相应的衍生物进行洗涤或调整，最后再对产品进行干燥、碾碎和往往其它一些特殊处理得到最终的产品交付形式。

在 R. DONGES 著的“Entwicklungen in der Herstellung und Anwendung von Cellulosethern”（纤维素醚生产和应用的发展），〈DASPAPIER〉（〈纸〉杂志），12/1997，第 653-660 页）一文中，作者全面说明了纤维素醚生产和处理的多级过程。根据作者的说明，不仅纤维素的碱活化作用及其醚化过程本身，而且生成的纤维素醚随后的处理和提纯（包括除盐和少量有机组分，以及悬浮液的再生等）均需要许多大型的密闭反应容器。这些容器还需具备机械搅拌器、混合器，尤其是换热器、各种输送、分离、干燥和粉碎装置及综合控制和仪表测量系统。已知的衍生物制备过程费时，对设备要求高，伴随着污染废液的产生以及物料价值的显著损失。

纤维素酯的生产过程有类似的特征。例如，纤维素硝酸盐（即硝化纤维）的生产和处理已有许多文献报道，如 DE-AS1771006，美国专利 4401809，1818733，1911203，DE-OS2051210 等。根据这些专利说明，不仅纤维素的硝化，而且硝化纤维的脱酸和成品指标（如成品的溶液粘度和化学稳定性等）的标准化工序，均需使用大容量的带搅拌器的容器，带搅拌器的高压釜，离心分离机和其它资本密集型的设备装置。

批次的生产过程，在当今已知的多糖衍生物的制备和/或处理过程中仍占主导地位。由于这种生产过程相对较为复杂，对工人要求相对较高，因此易引起生产操作和产品质量参数变化，结果常在生产中采取一些补救措施，如在相应大小的混和装置中对个别批次产品进行再混。这些措施旨在对要求的产品指标进行后标准化处理。

本发明旨在提供一个连续化的生产工过程，过程的连续性贯穿多糖衍生

物(如纤维素衍生物、淀粉衍生物)的制备和/或处理的全过程。

如图 1, 先对悬浮液(由固相 SE 和相应液相 LE 组成)预加热至预先设定的高至 185℃ 的温度, 悬浮液预加热温度由各自的生产过程决定, 且优选地可用泵抽取。将悬浮液连续可控地注入反应塔顶部, 需要时对塔顶部加压最高至 $6 \times 10^6 \text{Pa}$, 塔顶同样填充 LE, 或根据过程需要的另一液体 L 且优选地预热至同样的温度。由于悬浮液固液两相物质流动滞后及密度差别, 导致二者在流动中逐渐分离。于是固相 SE(假设认为其比重较液相大)以令人吃惊的同一沉降速度自由地穿过液相浴 L 在塔底沉积下来。在固相沉降过程中, 通过不时调整反应及调节条件, 尤其是调整温度和停留时间, 使固相 SE 以特别均匀的方式转化为 SA。从塔底出来沉降在塔底的, 经过化学反应和/或根据产品指标调节过的 SA 重新制成优选地可用泵抽取的悬浮液, 然后用泵将其完全连续地抽送到塔顶, 从而保证塔的充填高度保持稳定。根据过程, 可选择地通过如图 1 来实现, 将在容器顶部从流入的悬浮液中分离出来的几乎澄清的液相流 LR 按照与入口液相 LE 的量成一定比例, 完全地或超出 LE 量的比例用泵 P 将 LR 连续地抽送到塔底, 加到 SA 中, 也可用另外液相 LN 取代 LR。从反应塔液相 L 中上升的可逸出的气体 G 在塔顶气体空间内聚集起来, 与所述液相流 LR 分开排放出去。

因此, 本发明是与多糖衍生物的连续化制备和/或处理过程有关的, 它通过在悬浮液中与液体反应参与物反应和/或用液体反应参与物调整。根据图 1, 本发明有以下几个要点:

a) 由固相 SE 和液相 LE 组成的悬浮液优选地可用泵抽取, 要对悬浮液进行预加热, 加热温度由生产过程决定, 最高可达 185℃。将悬浮液连续注入塔顶, 设置反应塔压力缓冲高达 $6 \times 10^6 \text{Pa}$ 。塔内几乎充满相同的液体 L 或其它满足过程要求, 具有相同温度的液体 L, 在塔上部预留容纳气体的空间。

b) 由于重力作用, 固相 SE 穿过液相 L 自由沉降至塔底, 并通过与液相 L 反应和/或用液相 L 调整, 固体 SE 转化为固体 SA。

c) 通过塔顶将可能上升的气体排放出来。

d) 在塔底, 通过注入液相 LR, 使固体 SA 以悬浮液连续地排出来, 液相 LR 可以是为保持塔顶液面恒定而取出并用分开的管道输送, 和/或从外部向塔底加入新的外来液相 LN 使 SA 连续排出去。

通过反应或调整固体 SE 在穿过 L 的过程中转化为固体 SA。对此转化, 可

利用本发明的方法不停地实现，例如，在纤维素醚化特别是在形成甲基纤维素(MC)或羧甲基纤维素(CMC)之前，优选地将纤维素碾成短纤状，使其在 NaOH 水溶液中被活化，对于碱活化了的纤维素下一步用一氯乙酸醚化成 CMC 的过程，本发明同样使用了如异丙醇那样的惰性液相形成的纤维素悬浮液，它与通常后续的 CMC 提纯工序，特别是盐的提纯完全同样有益。这一工序同样适用于通过经碱活化的纤维素在氯代甲烷中的悬浮液在熟知的反应条件下 MC 的制备。悬浮液中固相的含量应确保固体能自由流动或可用泵抽取为宜，由经验可知，固相质量百分含量应少于 12%。根据此发明，当用细小粉末状纤维素固体代替短纤状固体存在时，和/或过程可在常压、温和温度下进行，利用通常的塔顶塔底输送装置，可使注入和排出的悬浮液固含量超过 50%。

多糖衍生物的调整在这里指对制备后的衍生物的处理。例如，利用选择性的洗涤剂来去除反应的伴生物和一些副产物，以及利用多糖衍生物大分子的热分解来改变衍生物的粘度，使其符合使用标准，满足使用要求。这类热调整的一个例子是对硝化纤维进行的加压蒸煮。

根据本发明，对塔底出口的固体悬浮液的成分和性能影响如图 1：在保持塔顶液面恒定情况下，当用新进入的更大液体 LN 替代 LR 时，就会在塔里产生与 SA 沉降方向相反的可控的逆向流动。当沉积过程中的固体与优选新鲜的/不同液相 L 之间动量增加时，塔内逆流的产生除了能改善加热外还有利于依赖于浓度和扩散的传质过程，因此这会使本发明的工序更加有效。

本发明显著特点在于，固体 SA 在塔中连续自由穿过液相 L 沉降的均匀性令人吃惊，且沉降从技术上说与固体和悬浮液(SE+LE)能力实际上无关，沉降速度分布几乎是平均的，却与各自对应的 SE/SA 和 L 系统紧密相关。就这样，由于本发明选择性地在塔顶从注入流 LE 中分离出几乎澄清的液相流 LR，从而导致尤其是固体 SA 的产量与停留时间无关，这与我们所知的连续流动反应器(如串连式搅拌槽或流动管反应器)相反。

对于多糖衍生物的连续制备和/或调整，尤其是制备和后续的调整，本发明所提供的工序既适用于相互独立安装的反应塔，也适用于分开的并优选串连的多个反应塔。对于后者，前一反应塔底排放出来的悬浮液被注入下一反应塔的顶部。

根据本发明提供工序可知，对于多糖衍生物及类似固体产物的制备和/或处理，既可节省空间、原料又可节省能源，同时对各相物质还可选择地采取

并流或逆流方式进多相输送。本发明允许较宽范围的工艺参数变化程度，稳定地连续生产操作条件、从而使设备具有结构既不复杂自动化程度又较高的特点。

与我们所知的已有生产工序相比，本发明所提供生产工序对反应装置要求相对较为简单，又可节省能源，同时由于液相的并流(或逆流)和循环流动又可充分利用液相，这样就降低了废液的产生，不仅大大降低了生产成本，而且还提高了生产的可靠性。这是由于，当工厂生产能力一定时，每一反应塔的反应空间中固相的含量仅是通常我们所知分批生产固相含量的一小部分。

本发明提供的生产工序优选地用于纤维素衍生物的制备和/或处理，其中羧甲基纤维素、硝化纤维或羟甲基烷基纤维素尤为合适。在一更优选的形式中，本发明的生产工序还可适用于淀粉衍生物的制备和/或处理，尤其是羧甲基淀粉。

值得一提的是，本发明提供的工序还可应用于纤维素衍生物的调整，尤其是对硝化纤维的加压蒸煮工序。对于硝化纤维的蒸煮，我们知道，通常将其在热水中加热到 150℃，加压至 $5 \times 10^5 \text{Pa}$ 。由于用这样的一种方法硝化纤维分子的分解，使其具有一定粘度。由于本发明允许更高温度，因此加压蒸煮工序较传统工序速度快得多。

图 1

在图 1 中，注释如下：

SE：悬浮固体，注入状态；

LE：SE 的液相悬浮介质；

LR：在反应塔顶从固相 SE 中分离出的液相；

L：反应塔内连续液相；

LN：新的液相，可用来替代 LR；

SA：悬浮固体，流出状态；

G：任何要被排出的气体/蒸气；

P：用来输送 LR 和/或 LN 的泵。

实际应用举例

下面用两个实例来详细地对本发明的工序加以说明。

实施例 1

将经过醚化的增稠的悬浮液以 440kg/h 的流量在 50℃条件下连续有控制地输送到反应塔顶部，该悬浮液由约 70%重量的羧甲基纤维素 SE 和剩余的含盐的异丙醇—水溶液混合物 LE(称为 CMC 稠浆)组成，反应塔内几乎充满清洗剂 L(由异丙醇、甲醇和少量水组成，温度为 50℃)，不加压。CMC 穿过清洗剂 L 均匀地沉降到塔底成为固体 SA，在塔底均匀分布。为了不仅能将沉降下来的 CMC 重新以粘稠液(CMC 固体含量约为 53%重量)在保持塔的填充水平恒定下连续地以 575kg/h 速率从塔底排放出来，而且产生清洗剂逆流至塔顶，利用泵 P 以 0.65m³/h 的流速连续将 50℃的新鲜清洗剂 LN 有控制地注入到塔底。该逆流在被均匀送出之前在相当大程度上从朝反方向沉降的 CMC 中溶解了盐和其他外来杂质，还有约 0.48m³/h 的作为负荷清洗剂 LR(来自进入塔顶的悬浮介质 LE)被加到该逆流中。

实施例 2

对于硝化纤维(NC)的制备，通常采用我们所知的对纤维素进行硝化除去硝酸，和予稳定化作用的工艺路线，然后将硝化纤维(NC)置于热水中高压蒸煮，以除去外来杂质和副产品，特别是通过加热使 NC 大分子断裂，使 NC 具有一定粘度，而该粘度对 NC 应用于涂料工业则必不可少。

将悬浮液(由质量百分含量约 8%重量的 NC 和加热至 170℃的余量水 LE 组成)以 2.5m³/h 的流量连续注入塔顶，塔压缓冲为 9×10^5 Pa，塔内充满温度为 170℃热水。由于比重较大，NC 固体开始自由穿过塔内热水浴 L 沉降圆柱塔内，同时在沉降过程中，根据选择的温度，NC 适当地热分解。断裂的产物转移到水浴 L 中去。气泡 g 上升至塔顶聚集起来排放出去。利用泵 P 将几乎经澄清的热水分流 LR 以 1.9m³/h 的速率从塔顶在悬浮液入口管上方控制地抽出来，并输送到塔底目的是能把沉降在那儿的根据规定调整的 NC 连续排出，SA 以 2.5m³/h 的流量连续地无困难地用泵排走。由于要保持塔顶液面恒定，则入口水流 LE 中剩余部分将与 NC 沉降方向一致地流入塔底，从而确保其在流动过程中与热水 L 进行热交换，最终保持装置温度恒定。

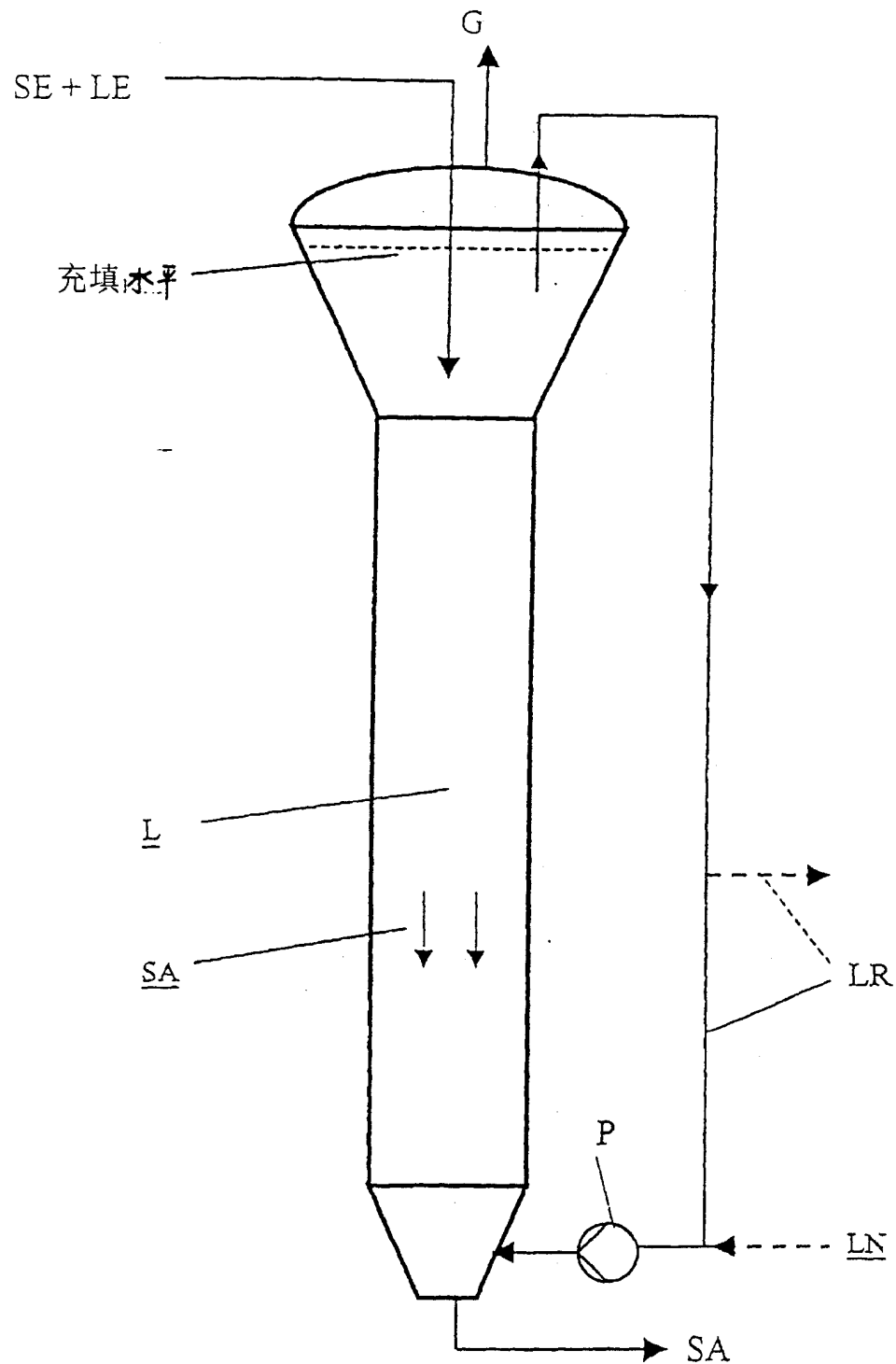


图 1