



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44868

Kl. 12 o, 6

Société Rhodiaceta

Paryż, Francja

Sposób ciągły estryfikacji celulozy

Patent trwa od dnia 8 kwietnia 1957 r.

Pierwszeństwo: 6 października 1956 r. (Francja).

W polskim opisie patentowym nr 37184 opisane jest wstępne traktowanie celulozy przed poddaniem jej ciągłemu procesowi estryfikacji. To wstępne traktowanie polega zasadniczo na rozproszeniu celulozy w znacznej objętości wody, a następnie na usunięciu wody za pomocą bezwodnego kwasu karboksylowego.

To wstępne traktowanie daje dobre wyniki lecz przedstawia jednakże tę niedogodność, że wymaga stosowania znacznej ilości bezwodnego kwasu, a w następstwie stosowania tego, otrzymuje się znaczną ilość rozcieńczonego kwasu, którego regeneracja jest bardzo kosztowna.

W celu uniknięcia tych niedogodności próbowano poddawać mokrą celulozę ciśnieniu, dla zmniejszenia ilości wody, którą celuloza jest nasycona i którą następnie należy usunąć za pomocą bezwodnego kwasu. Jeżeli postępuje się w ten sposób, celuloza tworzy masę stonkowo zbitą, po której ścieka stosowany do

usunięcia wody bezwodny kwas, nie przenikając w głąb masy. W związku z tym usuwanie wody znajdującej się w tej masie jest niedostateczne i dlatego ten sposób nie może być stosowany w przemyśle.

Wynalazek dotyczy ciągłego sposobu estryfikacji celulozy, który umożliwia ponowne użycie całości rozcieńczonego kwasu karboksylowego utworzonego w trakcie wstępnego traktowania celulozy.

Sposobem według wynalazku celulozę najpierw rozprasza się w wodzie, następnie wodę odciąga, rozprasza celulozę w wodnym roztworze kwasu karboksylowego, odciąga ciecz znowu, usuwa resztę wody nasycającej jeszcze celulozę za pomocą bezwodnego kwasu karboksylowego i wreszcie przystępuje do estryfikacji za pomocą mieszaniny bezwodnego kwasu karboksylowego i katalizatora w obecności rozpuszczalnika utworzonego estru celulozy. Do

drugiego rozproszenia celulozy stosuje się roztwór wodny kwasu uzyskany przy usuwaniu poprzecznie wody, jak i część roztworu wodnego kwasu, pochodzącego z drugiego odciągania wody, zużywając całą resztę tego wodnego roztworu kwasu do zatrzymania estryfikacji i do hydrolizy.

Załączony schemat wyjaśnia różne fazy sposobu według wynalazku.

W fazie (1) rozwiłkonia się celulozę w obecności wody, której ciężar równa się 15—30-krotnemu ciężarowi traktowanej celulozy. Otrzymaną zawiesinę można jeszcze rozcieńczyć w celu ułatwienia przeprowadzenia jej przewodami, za pomocą pomp, pod działaniem siły ciężkości lub próżni. Można np. doprowadzić stężenie celulozy w tej zawiesinie, do wartości 1—2%, lub nawet mniejszej.

W fazie (2) zawiesinę poddaje się odsączeniu lub odcisnięciu w sposób ciągły, przy czym wodę usuwa się w takim stopniu, żeby jej zawartość w celulozie była 0,6—2,5 razy większa od ciężaru suchej celulozy.

Celulozę nasyconą wodą wprowadza się w fazie (3) procesu np. do kadzi zaopatrzonej w mieszadło i traktuje się doprowadzanym w tym samym czasie wodnym roztworem kwasu karboksylowego, lub mieszaniny kwasów karboksylowych, będącym rozpuszczalnikiem dla wytwarzanego estru w ilości 30—200-krotnej w stosunku do ciężaru suchej celulozy.

W fazie (4) za pomocą odpowiedniego urządzenia filtrującego lub odciągającego np. próżniowego filtru obrotowego usuwa się ciecz z zawiesiny utworzonej w fazie (3) procesu. Urządzenie reguluje się tak, żeby po odcisnięciu cieczy celuloza była jeszcze nasycona wodnym roztworem kwasu (lub mieszaniną wodnych roztworów kwasów) w ilości 1,5—4-krotnej w stosunku do ciężaru suchej celulozy. Zużytkowanie wodnego roztworu kwasu w ten sposób usuniętego zostanie przedstawione później.

Z celulozy nasyconej wodnym roztworem kwasu w fazie (5) procesu, usuwa się praktycznie w całości, znajdującą się w niej jeszcze wodę za pomocą bezwodnego kwasu karboksylowego (lub mieszaniny bezwodnych kwasów karboksylowych) będącego rozpuszczalnikiem wytwarzanego estru. Utworzony wodny roztwór kwasu stosuje się do wytwarzania zawiesiny w fazie (3) procesu, jednocześnie z taką częścią roztworu wodnego kwasu, pochodzącego z odciągania w fazie (4), taką żeby całkowity ciężar cieczy stosowanej

do wytwarzania zawiesiny w fazie (3) procesu, był na jednostkę czasu stały.

Następnie po traktowaniu w fazie (5) celulozę nasyconą kwasem prawie bezwodnym, poddaje się procesowi estryfikacji w fazie (6) za pomocą mieszaniny składającej się z jednego lub kilku bezwodników organicznych, katalizatora i rozpuszczalnika, dla wytwarzanego estru. Rozpuszczalnik ten może się składać w całości lub w części z kwasu karboksylowego lub z mieszaniny kwasów karboksylowych.

Po zatrzymaniu estryfikacji roztwór otrzymanego estru może być stosowany w znany sposób do wyrobu sztucznego włókna.

Wytworzony ester celulozy można również wytrącić z roztworu przemyci i wysuszyć lub też poddać hydrolizie, w celu doprowadzenia go do pożądanej wartości kwasowej, w celu osiągnięcia np. pożądanej rozpuszczalności.

W celu zatrzymania acetylowania lub ewentualnie hydrolizy stosuje się resztę roztworu wodnego kwasu (lub kwasów), pochodzącego z odciągania tego roztworu z zawiesiny celulozy, w fazie (4) procesu, która nie została zużyta do wytwarzania zawiesiny celulozy w fazie (3).

Sposób według wynalazku pozwala na zmniejszenie ilości kwasu karboksylowego (lub mieszaniny kwasów karboksylowych) potrzebnego do usuwania wody, którą celuloza jest nasycona, i w związku z tym zmniejsza koszt tej operacji.

Ponadto zmniejszenie ilości kwasu pozwala również na zmniejszenie ilości wody nasycającej celulozę, którą pozostawia się w celulozie, uzyskując następnie przy usuwaniu jej wodny roztwór kwasu o stężeniu odpowiednim do zatrzymania acetylowania i hydrolizy. Ilość utworzonego wodnego roztworu kwasu jest więc zmniejszona i w związku z tym kwas ten może być stosowany w całości do zatrzymywania acetylowania i do hydrolizy. W wyniku otrzymuje się znaczne oszczędności, ponieważ nie ma potrzeby regenerowania nadmiernie rozcieńczonego kwasu.

Ilość wody nasycającej, pozostawiona w celulozie jest różna, naturalnie w podanych granicach, w zależności od tego, czy pożądane jest wytwarzanie trójestru, czy też estru częściowo shydrolizowanego, ponieważ ilość wody pozostającej w celulozie powinna odpowiadać ilości wody potrzebnej do zatrzymania estryfikacji i do ewentualnej hydrolizy.

Przykład I. Masę celulozową jakości „dla octanów” rozwiłknia się w ilości 150 kg/godzinę (ciężar suchej substancji) w 20-krotnej ilości wody i otrzymaną zawiesinę rozcieńcza się do stężenia wynoszącego około 1%.

Zawiesinę tę wprowadza się do koryta próżniowego filtru obrotowego i otrzymaną taśmę celulozy ściska się między walcami, których dociskanie reguluje się tak, żeby taśma celulozy nie zawierała więcej wody niż ilość odpowiadająca 1,2-krotnemu ciężarowi suchej celulozy czyli 180 kg/godzinę.

Wilgotną taśmę celulozy wprowadza się do kadzi zaopatrzonej w mieszało, do której wprowadza się jednocześnie w sposób ciągły 7500 kg/godzinę wodnego roztworu kwasu octowego, o średnim stężeniu 66%, którego pochodzenie będzie dalej wyjaśnione.

Otrzymuje się w ten sposób zawiesinę, zawierającą na 150 kg celulozy (suchej) $7.500 + 180$ to jest 7.680 kg rozcieńczonego kwasu octowego.

Zawiesinę tę doprowadza się do jednego końca taśmowego filtru ciągłego, który na drugim końcu jest zaopatrzony w 2 walce, umożliwiające wyciskanie cieczy z otrzymanej taśmy celulozy.

Filtr reguluje się tak, żeby 7.230 kg/godzinę rozcieńczonego kwasu octowego, usuwanego z zawiesiny przechodziła przez pierwszą część filtru.

Z tych 7.230 kg/godzinę rozcieńczonego kwasu 6.700 kg/godzinę przesyła się do kadzi, w której wytwarza się zawiesinę celulozy, a resztę to znaczy 530 kg/godzinę, zużywa się do zatrzymywania acetylowania i przeprowadzenia hydrolizy.

W drugiej części filtru taśmę celulozy, która na 150 kg suchej celulozy zawiera jeszcze $7.680 - 7.230 = 450$ kg rozcieńczonego kwasu octowego, traktuje się przez skrapianie bezwodnym kwasem octowym.

Zużywa się 500 kg/godzinę bezwodnego kwasu octowego, regulując tak ciśnienie walców, żeby taśma celulozy, wychodząca z filtru i wprowadzana do urządzenia do estryfikacji, zawierała 150 kg/godzinę bezwodnego kwasu octowego. Na usuwanie wody zużyto $500 - 150 = 350$ kg/godzinę bezwodnego kwasu octowego co stanowi ilość 2,4-krotną w stosunku do ciężaru suchej celulozy poddawanej traktowaniu. Z tej ilości kwasu bezwodnego otrzymuje się $450 + 350 = 800$ kg/godzinę rozcieńczonego kwasu octowego, odprowadzanego

do kadzi, w której wytwarza się zawiesinę celulozy w kwasie.

Następnie celulozę nasyconą kwasem wprowadza się w sposób ciągły do urządzenia do acetylowania, po czym dodaje się w następującej kolejności:

450 kg/godzinę lodowatego kwasu octowego
345 kg/godzinę bezwodnika octowego 98%-owego

50 kg/godzinę kwasu octowego, zawierającego 7 kg 96%-owego kwasu siarkowego.

Do roztworu wychodzącego z urządzenia do acetylowania wprowadza się w sposób ciągły 530 kg/godzinę rozcieńczonego kwasu octowego, pochodzącego z filtru taśmowego ciągłego i roztwór ten poddaje się hydrolizie w ciągu 8 godzin w temperaturze 58°C.

Po wytrąceniu, przemyciu i wysuszeniu, otrzymuje się octan celulozy o zawartości 54,5% kwasu octowego.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I lecz wychodząc ze 150 kg/godzinę masy celulozowej „do nitrowania” mocno merceryzowanej, reguluje się ciśnienie walców przy wyjściu z filtru obrotowego, w taki sposób, żeby taśma celulozy nie zawierała więcej wody od ilości 0,62-krotnej w stosunku do ciężaru suchej celulozy.

Wytworzenie zawiesiny celulozy w kadzi zaopatrzonej w mieszało, przeprowadza się stosując 9.800 kg/godzinę wodnego kwasu octowego, o stężeniu średnim 70%.

Filtr taśmowy reguluje się tak, żeby usuwać 9.440 kg/godzinę wodnego kwasu. Z tej ilości 9.130 kg/godzinę odprowadza się do kadzi, w której wytwarza się zawiesinę celulozy, a 310 kg/godzinę stosuje się do zatrzymywania estryfikacji.

Zraszanie w drugiej części filtru taśmowego przeprowadza się za pomocą 360 kg/godzinę lodowatego kwasu octowego, przy czym ciśnienie walców przy wyjściu z filtru nastawia się tak, żeby celuloza przechodziła do urządzenia estryfikującego, nasycona 140 kg/godzinę kwasu octowego. Ilość kwasu stosowanego do usunięcia wody wynosi więc $360 - 140 = 220$ kg/godzinę, co stanowi około 1,5-krotny ciężar kwasu w stosunku do ciężaru traktowanej celulozy. Wskutek usuwania wody z celulozy otrzymuje się 670 kg/godzinę wodnego roztworu kwasu przeprowadzanego następnie do kadzi, w której wytwarza się zawiesinę celulozy.

Nasyconą kwasem celulozę wprowadza się do estryfikatora, po czym w następującej kolejności dodaje się:

460 kg/godzinę 100%-owego kwasu octowego
340 kg/godzinę 98%-owego bezwodnika octowego

50 kg/godzinę 100%-owego kwasu octowego zawierającego 5,5 kg 96%-owego kwasu siarkowego.

Do roztworu wychodzącego z estryfikatora, doprowadza się w sposób ciągły najpierw 200 kg/godzinę rozcieńczonego kwasu pochodzącego z filtru taśmowego, następnie 6,5 kg octanu magnezu w celu zobojętnienia katalizatora oraz pozostałe 110 kg rozcieńczonego kwasu, do którego dodaje się 1,5 kg węglanu magnezowego, w celu całkowitego usunięcia kwasu siarkowego. Następnie wytrąca się w znany sposób trójoctan celulozy 61,6%-owy w przeliczeniu na kwas.

Przykład III. Pracując jak w przykładzie I traktuje się 150 kg/godzinę (ciężar suchej substancji) lintersów. Ciśnienie walców przy wyjściu z filtru obrotowego reguluje się tak, żeby taśma wilgotnych lintersów zawierała wodę w ilości 0,66-krotnej w stosunku do ciężaru poddawanych traktowaniu lintersów.

Utworzenie zawiesiny lintersów w kadzi zaopatrzonej w mieszałło, przeprowadza się stosując 7.500 kg/godzinę mieszaniny roztworów wodnych kwasu octowego i kwasu propionowego o stężeniu średnim 71%-owym.

Filtr taśmowy reguluje się w ten sposób, żeby usuwać 7.150 kg/godzinę roztworu wodnego kwasów octowego i propionowego, z którego 6.800 kg/godzinę przeprowadza się do kadzi, w której wytwarza się zawiesinę lintersów, a 350/godzinę stcsuje się do zatrzymywania estryfikacji i hydrolizy.

Zraszanie w drugiej części filtru taśmowego przeprowadza się 400 kg/godzinę mieszaniny z 1 części wagowej kwasu octowego i 3 części wagowych kwasu propionowego. Ciśnienie walców u wyjścia z filtru reguluje się tak, żeby lintersy przeprowadzane do estryfikatora przenosiły 150 kg/godzinę mieszaniny bezwodnych kwasów. Ilość mieszaniny kwasów stosowanej do usunięcia wody wynosi $400 - 150 = 250$ kg/godzinę, co stanowi około 1,7-krotną ilość w stosunku do ciężaru lintersów, poddanych traktowaniu. Wskutek usunięcia wody, otrzymuje się 700 kg/godzinę mieszaniny wodnych roztworów, które przeprowadza się do kadzi, do wytwarzania zawiesiny lintersów.

Celulozę nasyconą kwasami wprowadza się do estryfikatora, po czym dodaje się w następującej kolejności:

550 kg/godzinę kwasu propionowego, zawierającego 3 kg kwasu nadchlorowego 60%-owego

385 kg/godzinę bezwodnika octowego 98%-owego

55 kg/godzinę kwasu octowego, zawierającego 3 kg kwasu siarkowego 96%-owego.

Do roztworu wychodzącego z estryfikatora, dodaje się w sposób ciągły 350 kg/godzinę mieszaniny wodnych roztworów kwasów, pochodzącej z filtru taśmowego i prowadzi się hydrolizę w temperaturze 48°C, aż do osiągnięcia pożądanego stężenia produktu hydrolizy.

Po wytrąceniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się acetopropionian celulozy, który w zwykle stosowanych rozpuszczalnikach daje jasne roztwory łatwo sączące się.

Przykład IV. Pracuje się jak w przykładzie I, lecz wychodzi się ze 150 kg/godzinę masy celulozowej siarczynowej, o standartowej jakości „do wiskozy”. Ciśnienie walców przy wyjściu z filtru obrotowego, reguluje się w taki sposób, żeby taśma wilgotnej celulozy zawierała wodę w ilości 0,8-krotnej w stosunku do suchej celulozy, poddawanej traktowaniu.

Zawiesinę celulozy wytwarza się w kadzi zaopatrzonej w mieszałło, stosując 7.500 kg/godzinę wodnego kwasu octowego, o stężeniu średnio 71%-owym.

Filtr taśmowy reguluje się tak, żeby usuwać 7.170 kg/godzinę wodnego kwasu octowego, z czego 6.750 kg/godzinę, przeprowadza się do kadzi, w której wytwarza się zawiesinę celulozy, a 420 kg/godzinę stosuje się do zatrzymywania estryfikacji i hydrolizy.

Zraszanie w drugiej części filtru taśmowego, przeprowadza się za pomocą 450 kg/godzinę kwasu octowego lodowatego. Ciśnienie walców u wyjścia z filtru reguluje się tak, żeby celuloza przeprowadzana do estryfikatora unosiła 150 kg/godzinę kwasu. Ilość kwasu octowego, stosowanego do usuwania cieczy z celulozy wynosi $450 - 150 = 300$ kg/godzinę co stanowi 2-krotną ilość w stosunku do ciężaru traktowanej celulozy.

Przez usunięcie cieczy z celulozy otrzymuje się 750 kg/godzinę wodnego roztworu kwasu, który przeprowadza się do kadzi, do wytwarzania zawiesiny.

Do estryfikatora wprowadza się celulozę nasyconą kwasem, po czym dodaje się w następującej kolejności:

50 kg/godzinę kwasu octowego, zawierającego
4,5 kg 96%-owego kwasu siarkowego

600 kg/godzinę chlorku metylenu

a następnie mieszanie:

200 kg/godzinę 98%-owego bezwodnika octowego

i 300 kg/godzinę 96%-owego bezwodnika kwasu masłowego.

Do roztworu wychodzącego z estryfikatora dodaje się regularnie w sposób ciągły 420 kg/godzinę rozcieńczonego kwasu octowego, pochodzącego z filtru taśmowego, do którego dodaje się 1,5 kg/godzinę 96%-owego kwasu siarkowego i hydrolizuje w ciągu 8,5 godziny, w temperaturze 45°.

Po wytrąceniu i przemyciu otrzymuje się doskonale sączący się acetomaślan celulozy, którego stężenie wynosi 44% w przeliczeniu na kwas octowy i 15% w przeliczeniu na kwas masłowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągły estryfikacji celulozy, znamienny tym, że wytwarza się zawiesinę celulozy w wodzie, po czym wodę odciąga, a celulozę rozprasza w wodnym roztworze kwasu karboksylowego, który następnie odciąga się, a do celulozy dodaje bezwodnego kwasu octowego w celu usunięcia resztek wody i wreszcie poddaje się estryfikacji za pomocą mieszaniny bezwodnego kwasu karboksylowego i katalizatora, w obecności rozpuszczalnika estru celulozy, przy czym do wytworzenia drugiej z kolei zawiesiny

celulozy stosuje się roztwór wodny kwasu, otrzymany w wyniku usuwania wody z celulozy za pomocą bezwodnego kwasu oraz część roztworu wodnego kwasu, pochodzącego z powtórnego odciągania wody z celulozy, zużywając przy tym pozostałą resztę tego wodnego roztworu kwasu do zatrzymania estryfikacji i ewentualnie hydrolizy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że pierwsze odciąganie wody przeprowadza się tak, żeby celuloza zawierała 0,6—2,5-krotną ilość wody w stosunku do ciężaru suchej celulozy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiesinę celulozy w wodnym roztworze kwasu karboksylowego wytwarza się w 30—200-krotnej ilości 50—80% roztworu wodnego kwasu karboksylowego, w stosunku do ciężaru suchej celulozy.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że drugie odciąganie cieczy z celulozy przeprowadza się tak, żeby celuloza zawierała 1,5—4-krotną ilość wodnego roztworu kwasu karboksylowego w stosunku do ciężaru suchej celulozy.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że drugą zawiesinę celulozy wytwarza się w 50—80%-owym roztworze wodnym kilku kwasów karboksylowych.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że estryfikację prowadzi się za pomocą mieszaniny kilku bezwodnych kwasów karboksylowych i katalizatora, w obecności rozpuszczalnika wytwarzanego estru.

Société Rhodiaceta
Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

