[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08B 1/00
D01D 1/02 D01F 2/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96191361.4

[43]公开日 1998 年 2 月 4 日

[11] 公开号 CN 1172487A

[22]申请日 96.1.9

[30]优先权

[32]95.1.10 [33]GB[31]9500388.5

[86]国际申请 PCT / GB96 / 00029 96.1.9

[87]国际公布 WO96 / 21678 英 96.7.18

[85]进入国家阶段日期 97.7.7

[71]申请人 考脱沃兹纤维(控股)有限公司

地址 英国伦敦乔治街50号

共同申请人 布斯股份公司

阿克佐·诺贝尔·法泽股份公司

[72]发明人 M·奎格利 R·J·R·阿米斯特德

R·内夫 A·罗恩切蒂 W·努斯伯杰

K·A·罗恩切蒂

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 在含水氧化叔胺中形成纤维素溶液

[57]摘要

描述了一种用于形成纤维素在氧化叔胺（如 N-氧化 N-甲基吗啉）和一种对纤维素是非溶剂（如水）中的溶液的方法。这一方法涉及制备含过量非溶剂的混合物，在预定的低于一个大气压的压力下，将混合物加热到超过非溶剂的沸点的温度，使部分非溶剂闪蒸，来除去过量的非溶剂。在进一步蒸发非溶剂时，由叶轮搅拌混合室中的混合物并传送通过混合室。从混合室提取形成的纤维素溶液，以并流模式从混合室的同一端排出蒸发的非溶剂。还描述了进行这一方法的设备。

权　利　要　求　书

1.一种使纤维素、氧化叔胺和过量的如水的非溶剂的混合物转化成含有已减少量的非溶剂的氧化叔胺中的纤维素溶液的方法，其特征在于它包括以下步骤：在预定的低于一个大气压的压力下将混合物加热到超过非溶剂的沸点的温度；在预定的低于一个大气压的压力下，向混合室的进料区连续供应已加热的混合物，以闪蒸部分过量的非溶剂，使至少部分纤维素溶入紧邻混合室的进料区的氧化叔胺的溶液中；在混合室提供一个叶轮，用于搅拌形成的溶液和剩余的纤维素、氧化叔胺和过量非溶剂的混合物；在继续蒸发过量的非溶剂以形成进一步的溶液同时，将溶液和剩余的混合物传送通过混合室；连续从混合室提取溶液，以并流模式，从与溶液相同的混合室的一端排出蒸发的非溶剂。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于混合室的形式是垂直的圆柱形构件，其内有一个有许多侧向伸出的桨叶的中心叶轮，桨叶的末端与圆柱体内壁接触或靠近内壁，叶轮的下端伸到混合室的放料区，放料区有一个排放溶液的出口和至少一个排放蒸发的非溶剂的出口。

3.如权利要求 2 所述的方法，其特征还在于其中的溶液正向流向排放溶液的出口。

4.如权利要求 2 或 3 所述的方法，其特征还在于其中的放料区是一个截头圆锥形构件，在其下端的顶点有排放溶液的出口，在其上端有用于排放蒸发的非溶剂的侧向出口。

5.如权利要求 4 所述的方法，其特征还在于所述圆柱形构件有一个延伸到放料区的圆柱套筒，套筒周围被放料区的环形空间围绕，环形空间侧面设有用于排放蒸发的非溶剂的出口。

6.如权利要求 1-5 中任一权利要求所述的方法，其特征还在于混合物进入混合室前，将其加热到 85-160 ℃的范围。

7.如权利要求 6 所述的方法，其特征还在于所述混合室的压力保持在 20-150 毫巴的范围。

8.如权利要求 1-7 中任一权利要求所述的方法，其特征还在于其中的氧化叔胺是 N-氧化 N-甲基吗啉，非溶剂是水。

9.如权利要求 1-8 中任一权利要求所述的方法，其特征还在于混合物加热前进行了预膨胀。

10.如权利要求 1-9 中任一权利要求所述的方法，其特征还在于混合物中水含量在 10-40 重量％范围，纤维素含量在 3-20 重量％范围，剩余的是氧化叔胺，选

11.如权利要求 1-10 中任一权利要求所述的方法，其特征还在于提供加热混合室壁的装置以在混合物转化为溶液时，加热混合室中的物料。

12.如权利要求 1-11 中任一权利要求所述的方法，其特征还在于其中溶液的温度保持在低于 140 ℃。

13.如权利要求 6 所述的方法，其特征还在于所述混合物加热到 85-125 ℃的范围，较好的加热到 95-120 ℃范围。

14.如权利要求 1-13 中任一权利要求所述的方法的设备，它包括：一个垂直安装的圆柱形构件，在其上端有一个原料进口，在其底部有一个排放溶液的出口；在圆筒内旋转，用于搅拌和运送物料向下通过圆筒的叶轮；至少一个可连接到真空管线的排放蒸发出的挥发性物料的出口；和在圆筒下部用于排放溶液的放料区；其特征在于它的改进包括，提供与叶轮下端连成一体的正向位移装置，以驱使溶液正向通过排放溶液的出口。

说　明　书

在含水氧化叔胺中形成纤维素溶液

本发明涉及形成溶液的方法，特别是在含水的氧化叔胺中，特别是含水 N-氧化 N-甲基吗啉(NMMO)中形成纤维素溶液的方法。

众所周知，纤维素可以溶解在 NMMO 的水溶液中。还了解可使纤维素、NMMO 和过量的水(对纤维素是非溶剂)的混合物(以后称作“预混合物”)在加热和减压的条件下，通过除去过量水，使预混合物转变为在含水 NMMO 中的纤维素溶液，而方便地制备这样的溶液。在美国专利 4,196,282 中，Franks 和 Varga 概括地描述了这样的方法。

可以间歇式或连续式的方法在减压条件下，加热预混合物。在 McCorsley 的美国专利 4,246,221 中描述了间歇式和连续式的方法。在如 McCorsley 的美国专利 4,246,221，EP 356,221 和国际公开申请 WO94/06530 中描述了这种连续式方法，这种方法通过使预混合物在减压并同时搅拌下，与加热的表面接触，从而加热预混合物。

这些方法都能生产在含水 NMMO 中的纤维素溶液。

然而，考虑在薄膜蒸发器，如 Filmtruder (注册商标)薄膜蒸发器(Buss AG of Patteln, Switzerland 的产品)中减压下加热预混合物的方法，一般薄膜蒸发器，在外部加热的圆筒内提供了一个旋转的叶轮，可搅拌预混合物，随后，并搅拌通过 Filmtruder 的过程中形成的溶液。在 EP-B-356,419 中以示意图方式描述了形成纤维素溶液的方法，但没有揭示在工业化操作所需的高生产速度下进行该方法的条件。根据 EP 356,419 中的说明书和权利要求书，对过程的连续控制中最重要的是以相对于产物输送的逆流方向排出水蒸汽。

WO 94/06530 所述的方法，描述了怎样以工业化的大规模操作溶液形成的过程，其中 Filmtruder 也是以逆流模式操作的，当在大规格的生产量日益增大的 Filmtruder 操作这一方法，以增加其产率时，发现由以高速度制得的纤维素溶液制备的 loycell 纤维偶尔会褪色。

现在的方法和设备已克服了这些问题，本发明需要直接与 EP-B-356,419 所指出的方法和设备矛盾的操作。

本发明提供了使纤维素、氧化叔胺和过量的如水的非溶剂的混合物转化成含有已减少量的非溶剂的氧化叔胺中的纤维素溶液的方法，其中的改进包括这些步骤的组合：在预定的低于一个大气压的压力下将混合物加热到超过非溶剂的沸点的温度；在预定的低于一个大气压的压力下，向混合室的进料区连续输入已加热

的温度；在预定的低于一个大气压的压力下，向混合室的进料区连续输入已加热的混合物，以闪蒸部分过量的非溶剂，使至少部分纤维素溶入紧邻混合室的进料区的氧化叔胺的溶液中；在混合室装有一个用以搅拌形成的溶液和剩余的纤维素、氧化叔胺和过量非溶剂的混合物的叶轮；在使溶液和剩余的混合物通过混合室的同时，继续蒸发过量的非溶剂以形成进一步的溶液；连续从混合室提取溶液，以并流模式，从与溶液相同的混合室的一端排出蒸发的非溶剂。

混合室的形式最好是垂直的圆柱形构件，其内有一个有许多横向伸出的桨叶的中心叶轮，桨叶的末端与圆筒内壁接触或靠近内壁，叶轮的下端伸到混合室的放料区，放料区有一个排放溶液的出口和一个或多个排放蒸发的非溶剂的出口。

溶液正向流向排放溶液的出口。放料区可以是一个截头圆锥形构件，在其下面的顶点有排放溶液的出口，在其上端有用于排放蒸发的非溶剂的侧向出口。圆柱部分的下部最好有一个延伸到放料区的圆柱套筒，套筒被放料区内的一个环形空间包围，用于排放蒸发的非溶剂的出口就设置于环形空间的侧面。

最好要控制混合室的壁温。

控制壁温使得始终从混合室的壁上除去热量，而不会有热量进入混合物，以保持热稳定性。可通过叶轮的旋转向混合物和形成的溶液提供能量。在另一种方法中，通过混合室的壁引入热能，以补充由叶轮旋转所提供的能量。

混合室最好是一个垂直安装的圆柱体，其内包括有多个侧向伸出的用于混合和运送的桨叶的叶轮。

加入前，可使混合物预膨胀。

减压下，在超过非溶剂如水的沸点 5 ℃或 10 ℃或 15 ℃或 20 ℃或 25 ℃或 30 ℃或 35 ℃或 40 ℃或 45 ℃或 50 ℃或 60 ℃或 70 ℃或 80 ℃，在混合室加入混合物。混合物的温度在 85-160 ℃或 90-150 ℃的范围。混合室可以是薄膜蒸发器。较好的薄膜蒸发器是 Buss AG, Switzerland 的 Filmtruder(注册商标)。

混合物中水含量在 10-40 重量％范围，纤维素含量在 3-20 重量％范围，剩余的是氧化叔胺，选择的组分比应是，通过除去过量水可形成纤维素在含水氧化叔胺中的溶液。

当混合物转化为溶液时，可提供加热混合室的壁的方法，以加热混合室中的组分。

本发明还提供了进行本发明的方法的设备，即一种垂直安装的圆柱形构件，在其上端有一个原料进口，在其底部有一个排放溶液的出口；在圆筒内装有用于搅拌和向下通过圆筒运送物料的叶轮；至少一个连接到真空管线的排放蒸发出的挥发性物料的出口；和在底部用于排放溶液的放料区；其中的改进包括，提供与叶轮下端连成一体的正向位移装置，以驱使溶液正向通过排放溶液的出口。

以下参考附图描述本发明的实施方案作为例子。

图 1 表明了纤维素在氧化胺水混合物中的溶解度，

图 2 是进行本发明的方法的一个实施方案的设备的剖面图，和

图 3 是粘度与距离的关系曲线图。

参考图 1，这是一个三元组分相图，取自 Franks 和 Varga 的美国专利 4,196,282，表明纤维素仅只在一个限制的范围内才会在含水氧化胺(在该图中是 N-氧化 N-甲基吗啉)中形成溶液。一般纤维素在区域 A 是可溶的，区域 A 由点 1, 2 连接的线和由点 3, 4 连接的线划定，点 1 处代表约 32 % 的纤维素，点 2 代表约 15 % 水，点 3 代表约 35 % 的纤维素，点 4 代表约 20 % 的水。

在区域 B，纤维素以在水和氧化胺的紧密混合物中的纤维素纤维形式存在。水和氧化胺在每个组分的 0-100 % 的整个范围都是可混溶的。在区域 C，纤维素溶液含有 NMMO 的结晶。

如在 Franks 和 Varga 的美国专利 4,196,282 和 McCorsley 的美国专利 4,246,221 中所述的，区域 A 中的溶液的制备，可通过形成具有如由区域 B 中的点 5 确定的三个组分的混合物，并在减压下加热混合物，以蒸发过量的水，形成具有在区域 A 的点 6 的组成的溶液。

图 2 说明了一个进行本发明方法的设备的较好实施方案，即从纤维素、水和 NMMO 的混合物中除去过量的水，制备在含水 NMMO 中的纤维素溶液。一种稳定的预混合物包括了 13.5 % 的纤维素和 86.5 % 的 NMMO/水，在 NMMO/水的混合物中 NMMO 的浓度为 78 %，使该预混合物通过管线 7 进入合适的加热设备 8。可使用任何合适的稳定剂如镓酸丙酯(propylqallate)。在加热设备中有多根加热管 9, 10, 11，用于加热混合物至 120 ℃。

在任何合适的如 WO94/28217 中所述的设备中制备混合物，并通过管 7 从如 WO94/28214 中所述的储料斗泵出。混合物最好经过预膨胀，即，使混合物中的纤维素吸收 NMMO 和水，引起其膨胀。加热的混合物通过管 12 到泵 13。管 12 上有一个安全排放口 14，其上加有一个防爆片 15，特别是如美国专利 5,337,776 中所述的片。泵 13 的下游，将热混合物泵入标为 16 的 Filmtruderr(RTM)的薄膜蒸发器。在 Filmtruder 和泵 13 之间再提供一个有防爆片 18 的安全排放口 17。到薄膜蒸发器的入口需通过一个颈缩 19。如果需要，在薄膜蒸发器的外围可分布两个或多个进口点。

通过在出口 20 处连接冷凝器和真空泵，使 Filmtruder 保持在低于一个大气压，一般为 30-100 毫巴。在薄膜蒸发器 16 中，有标为 21 的叶轮，在其周围有许多分布桨叶和倾斜的或传送桨叶 22。叶轮 21 按箭头 23 的方向旋转，因此，与圆筒内壁略有空隙的倾斜的桨叶收集通过颈缩 19 输入的物料并沿 Filmtruder 长度

向下传送物料。一旦混合物进入真空的 Filmtruder，混合物中部分水闪蒸为蒸汽。当混合物保持在 50 毫巴时，混合物中的水的沸点约为 80 ℃。因此混合物以高于混合物中水的沸点 40 ℃的温度进入 Filmtruder。结果，部分过量的水立刻闪蒸为蒸汽，混合物中的部分纤维素立刻进入溶液。并在余下的混合物中形成未溶解纤维素的预溶液，其中仍含有过量的水。

叶轮桨叶 22 收集预溶液即溶液/混合物并将其向下传送通过薄膜蒸发器 16。在薄膜蒸发器上提供冷却夹套 24, 25, 26 和 27，以增加粘度，以便给混合物加入能量。由电动机 36 旋转叶轮，所以需要输入能量到系统中以旋转叶轮 21，用这些能量从混合物/溶液中蒸发出水。由冷却夹套 24, 25, 26 和 27 除去热量形式的过量能量。通过将冷却夹套分段，可沿 Filmtruder 垂直向下调整混合物/溶液的温度，使 Filmtruder 中的各区域达到最佳条件，即在上层区域温度保持在 75-100 ℃的范围内，如 80 ℃，下层区域温度保持在 90-110 ℃的范围内，如 95 ℃，中间区域保持在中间温度。在 Filmtreude 的底部，圆柱体壁以套筒 28 的形式向下伸到真空室 29 中，通过出口 20 从真空室抽出 Filmtruder 中的蒸发的组分。叶轮 21 的底部装有与套筒 28 底部的内表面接触的沿径向伸出的指形轴承 30。轴承可进一步向上与柱体表面接触，或向下延伸至锥体内。叶轮 31 有一部分向下伸到套筒 28 底部之下，其上有形状与室 29 的截头圆锥形底部 33 近似的桨叶 32。带有桨叶 32 的部分 31 紧固在叶轮 21 的底部。部分 31 上有带螺纹的部分 34，部分 34 伸到室 29 的圆柱出口部分 35 处。

进入 Filmtruder 进口 19 的纤维素、NMMO 和过量水的混合物，在其达到 Filmtruder 底部时，已从其中充分蒸发过量的水，使纤维素进入含水 NMMO 的溶液。过量的水转化为水蒸汽，并以并流模式流过 Filmtruder，在底部通过出口 20 被取出。溶液也通过下部室 29 的圆筒部分 35 提取。

参考图 3，图 3 表明了混合物和溶液，随其经本发明的方法处理过程的“粘度”示意曲线。由于溶液是非牛顿流体，实际的数值需要给出剪切速率才能得到，但如果剪切速率恒定，可绘制出标称的图。在点 37 的混合物的名义粘度构成管 7 中物料的粘度。这一粘度实际是含水氧化胺的粘度。当在加热设备 8 中加热这一物料时，粘度下降，因此，在点 38 处的粘度正当热预混合物进入 Filmtruder 时达到最低点。由于闪蒸为蒸汽并形成“预溶液”，粘度立刻达到点 39。随后粘度随纤维素进入溶液而逐渐增加，然后再下降到点 40。溶液通过圆筒的出口部分 35，从 Filmtruder 的底部排出。

因为，进入 Filmtruder 的混合物经预热到 120 ℃，当其进入 Filmtruder，混合物立刻被蒸发出部分过量水。这称为闪蒸。在形成预溶液后立即通过合适的马达，由叶轮 21 转动桨叶 22，由桨叶 22 的这种动作将部分能量输入至预溶液。

可以理解，当按普通的方式，沿 Filmtruder 的内壁向下以薄膜形式形成溶液时，桨叶 22 分布混合物和溶液。由桨叶搅拌和带入这种薄膜的能量发生在含纤维素的溶液或预溶液与处于由连接在出口 20 的真空泵和冷凝器形成的低压的 Filmtruder 的中心区域之间的界面。这意味着能量能被加到这一混合物中，恰在能蒸发过量的水这点形成溶液。

所以，可以由夹套 24, 25, 26 和 27 冷却圆筒的壁来控制形成溶液的时的温度。

在电很便宜的地区，例如在有水力发电站的地区，有希望通过电动马达 36 或水轮马达 36 为系统输入全部的能量，水轮马达从驱动水力泵的电动马达获取其能量。

另外，如果蒸汽费用低于电费，在用蒸汽加热 Filmtruder 的夹套时，仍可使用电力的叶轮马达(可以是直接的马达或再从电力的水轮马达的水力驱动马达)。也可理解，可使用其他的加热介质如油或水。本发明的一个特别的优点是，当混合物进入 Filmtruder 时，由热交换器 8 加上合适的热量，通过闪蒸使混合物中的部分水蒸发为蒸汽，因此，增加了这一方法的总效率。

纤维素溶液的一个用途是生产 lyocell 纤维，即按 Bureau International de Fibres Synthetic BISFA 定义由直接溶解途径形成的纤维素纤维。

人们发现，当采用按逆流操作的 Filmtruder，试图增加 lyocell 生产过程的产量时，会不规则地发生纤维的褪色。应理解，对任何大型重要设备如纤维生产厂，折旧是其经济上的明显的因素。因此，对任何确定的重要设备，能通过它加工的产品越多越好。但当仅试图按 EP-B-356,419 中所述的必要方式，甚至采用 WO94/06530 的方法，仍使用逆流设备，通过处理更大量的溶液来增加产量时，由 Filmtruder 生产的溶液制备的纤维仍会发生褪色。现在相信，这是由以下方式发生的(这解释无损于本发明)。

当混合物进入真空的混合室，且混合物有足够的热，使其在 Filmtruder 的内压下充分闪蒸时，闪蒸实际上引起混合物的蒸汽雾化成细颗粒。混合物的部分最小颗粒被按逆流模式操作的 Filmtruder 的真空抽气线携带向上。这些颗粒按逆流模式操作的 Filmtruder 的上部区域积累，直到形成的层太重而不能自支撑。在纤维素氧化胺和水的层逐渐积累期间，会发生物料的降解而导致在形成的层中的纤维素的褪色。

当层达到太重而不能自支撑的重量时，部分物料落下回到 Filmtruder 中。通过 Filmtruder 处理的这些部分就会作为溶液中的褪色区域出现。这种褪色被带到纤维中。仅当增加产量时才会发生褪色，而以低的生产速度操作，不会产生这样的褪色。

采用本发明的方法，通过向下移动水蒸汽并从底部抽出，可克服这种积累和

褪色。这意味着不会有物料层的积累，因为所有的物料都被其方向与溶液流过Filmtruder方向相同的水蒸汽流冲洗，通过Filmtruder。发现，溶液中不含未溶解的纤维素，因此闪蒸后形成的雾化颗粒被向下带到Filmtruder并溶解。

由于在含水氧化胺中的纤维素溶液会随时间劣化，并且由于它是非牛顿混合物，发现非常需要溶液在并流Filmtruder的底部具有正位移。否则由于溶液是非牛顿流体，在Filmtruder底部形成的溶液的流动途径会形成一个中心区和邻近壁的外部区，溶液通过中心区流动并因此有较低的粘度，而在外部区的溶液更为静止，因此具有较高的粘度。在外部区可能发生降解。

因此，本发明的方法针对过去的方法，提供了明显的改进。而且，本发明的方法可与WO94/06530描述并要求保护的方法共用，从而有可能再进一步提高产率。

在一个实施方案中，由于能量直接通过旋转的叶轮21加到混合物上，能量可以直接转移到混合物和形成的溶液上，而不需要通过设备16的壁的热传导。因此，可能在高于用外部加热设备所能达到的温度下操作有混合物和溶液的Filmtruder。在另一个实施方案中，加热设备16的壁，利用了蒸汽比电的成本相对便宜的优势。

从薄膜蒸发器除去的蒸汽可被喷雾冷凝，以除去任何其中所携带的浆状氧化胺和水的混合物。

加热单元8可放置在泵13的后面，而不是其前面。可以使用任何合适的加热单元，但最好是刮壁式加热器。

本发明的方法为形成溶液的设备的设计人员提供了新的自由。这种方法不必使用Filmtruder，尽管其是较好的设备。根据本发明的方法和设备的试验已证实，采用根据本发明的并流模式的Filmtruder，与在逆流下操作的同样Filmtruder相比，明显提高了生产量。尽管当以前的逆流式Filmtruder转变为按并流式操作时，其产量的增加有一部分与表面积的增加有关，但至少产量增加了40 %。

说 明 书 附 图

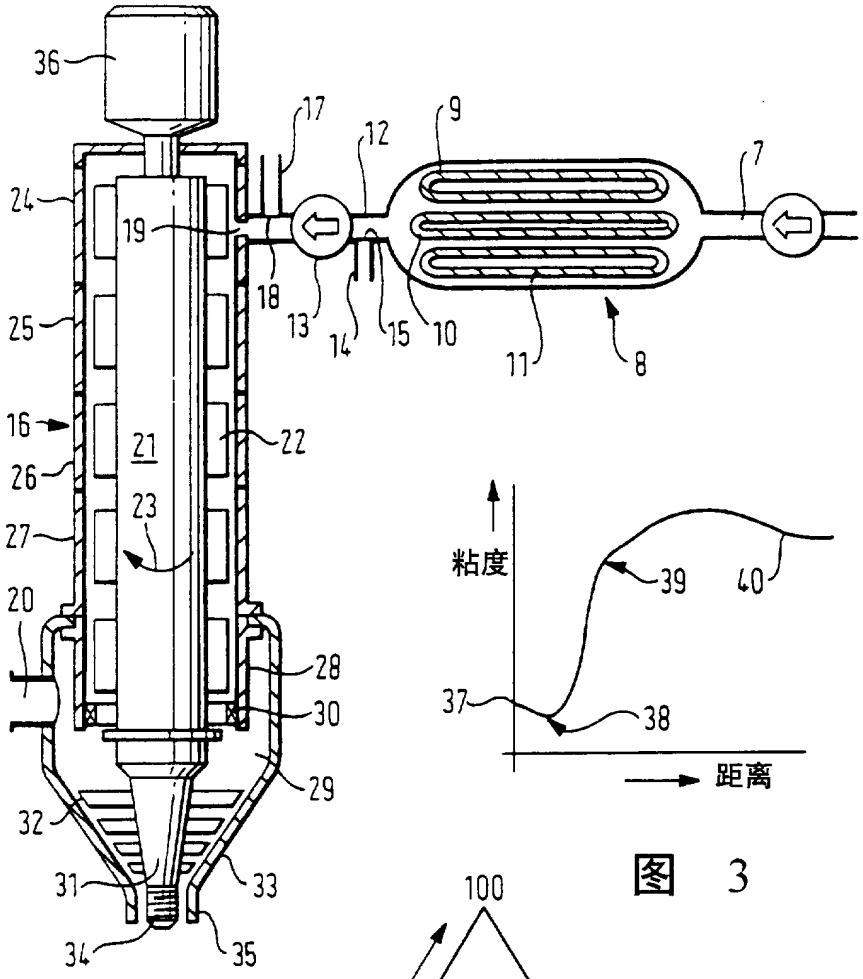


图 2

图 3

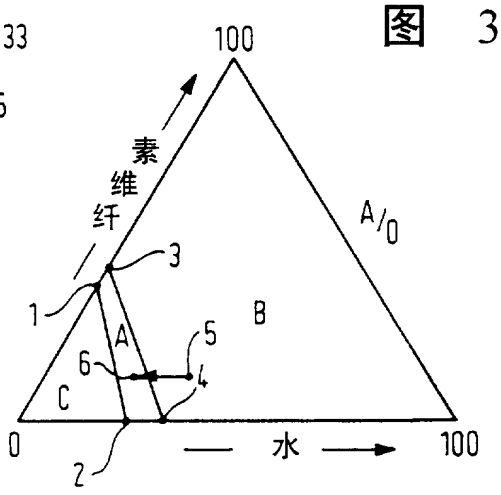


图 1