



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 60219
C Patentti myönnetty 10.12.1981
(45) Patent meddelat

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 08 B 11/00

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	772348
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	02.08.77
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	02.08.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	07.02.78
(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	06.08.76

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2635403.0

- (71) Wilhelm Lödige, Elsenerstr. 9c, D-479 Paderborn, Fritz Lödige, Leuschnerstr. 12, D-479 Paderborn, Josef Lücke, Im Lohfeld 15, D-479 Paderborn, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Wilhelm Lödige, Paderborn, Fritz Lödige, Paderborn, Josef Lücke, Paderborn, Eberhard Lipp, Paderborn, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä selluloosa-alkyylietterien valmistamiseksi - Förfarande för framställning av celluloosaalkyletrar

Selluloosaeetterit, kuten metyyliiselluloosa ja etyyliiselluloosa ovat tuotteita, joita käytetään laajassa mittakaavassa. Näitä selluloosaeettereitä valmistetaan toistaiseksi siten, että niiden annetaan ensimmäisessä vaiheessa reagoida enemmän tai vähemmän konsentroidun alkalihydroksidin, erityisesti natriumhydroksidin vesiliuoksen kanssa selluloosan alkalisuolaksi (niin sanotuksi alkaliselluloosaksi), jonka annetaan sitten metyyliiselluloosan valmistamiseksi reagoida liitettävän alkyylin halogenidin kuten metyylikloridin kanssa. Tämän menetelmän hankaluutena on se, että molemmat reaktiovaiheet ovat voimakkaasti eksotermiset ja selluloosa samoin kuin sen alkalisuolat tämän vuoksi pilkkoutuvat helposti. Polymeerimolekyylin suuresta koosta johtuen ne joutuvat aina reagoimaan heterogeenisessä reaktiopatjassa, mikä lisää kontrolloimattomissa olevaa ylireagoitumisen vaaraa. Eräs oleellinen selluloosaeetterien valmistuksessa esiintyvistä vaikeuksista, jota myöskään ei ole toistaiseksi kyetty tyydyttävässä määrin voittamaan, on näin ollen lämmön tasainen poisjohtaminen erityisesti alkalisoituvaiheessa, mistä on seurauksena epähomogeenisten tuotteiden muodostuminen sekä alkalisoitumisasteen osalta että myös selluloosapolymerin molekyyliseen osalta polymeerin osittaisesta pilkkoutumisesta johtuen.

On jo olemassa erilaisia menetelmiä selluloosan alempialkyylietterien valmistamiseksi, jotka menetelmät, johtuen kummallekin reaktiolle asetettavista erilaisista lämmönjohtamisvaatimuksista, suoritetaan aina kahtena erillisenä vaiheena. Selluloosan alkalisointiin käytetään näissä menetelmissä vain natronlipeän vesiliuosta. Eräissä menetelmissä työ suoritetaan lipeäkonsentraatioiden ollessa välillä 18-30 paino-%, näin tapahtuu esim. niin sanotussa kastomerserointimenetelmässä tai hienonnetun alkaliselluloosan jatkuvakäyntisessä merserointimenetelmässä (esim. US-PS 2 644 818, US-PS 2 408 326, US-PS 2 249 754). Näin alkalisoituneet selluloosatuotteet sisältävät hyvin paljon vettä, jolla on haitallinen vaikutus seuraavassa reaktiossa alkyylihalogenidien kanssa ja prosessin taloudellisuuden kannalta yleensä. Tällä menetelmällä saadaan lisäksi selluloosaeetteriä, joka sisältää vain vähän eetteriryhmiä. Erään menetelmän mukaan suoritetaan alkalisointi kahdessa vaiheessa, ensin laimealla natriumhydroksidilla ja sitten alkalisoidaan selluloosaeetteri, joka sisältää vain pienen määrän eetteriryhmiä vielä kerran konsentroidulla natriumhydroksidilla (DE-AS 1 060 374). On myös olemassa menetelmiä, joissa selluloosan annetaan reagoida konsentroidun alkalien kanssa, esim. 50-prosenttisen natriumhydroksidin vesiliuoksen kanssa (esim. DE-OS 1 543 136, DE-OS 1 942 159, GB-PS 909 039, US-PS 2 806 025). Jotta saataisiin mahdollisimman tasaisesti alkalisoitunutta tuotetta, lähtöaineena on käytettävä hienoksi jauhettua selluloosaa ja sitä paitsi konsentroitua alkaliliuos on levitettävä hienojakoiseksi jauhettun selluloosatuotteen joukkoon erityisin ruiskutuslaittein, jolloin ruiskutuslaitteistolle on asetettava suuret vaatimukset, koska hyvin konsentroidun alkalien jakautuessa epätasaisesti ei voi muodostua tasaisesti reagoituneita alkalisoitumistuotteita (esim. DE-OS 1 543 136, GB-PS 909 039). Hyvin konsentroitua alkaliliuosta käytettäessä lämmönjohtamisen hallitseminen eksotermisessä alkalisointireaktiossa on sitä paitsi vielä vaikeampaa, minkä vuoksi suuremman lämpö määrän poisjohtamiseksi paluujäähdyttäjää on välttämätön. Menetelmää on yritetty parantaa myös US-PS 2 806 025 mukaan siten, että alkaliselluloosan valmistus reaktion ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu sinkkioksidin läsnäollessa. Tämä toimenpide antaa tosin korkean substituomisasteen, mutta johtaa myös siihen, että saanto jää pienemmäksi vaikka lisätäänkin suurempi määrä alkyylihalogenidia.

Valmistettaessa DE-PS 702 062 mukaan etyyli-selluloosaa työ tapahtuu pienimolekyylisten primääristen alkoholien läsnäollessa. Alkoholi toimii tällöin reagoittamattomassa selluloosatuotteessa olevan kon-

sentroidun alkalien jakautumista edistävänä apuaineena, joka, veteen verrattuna, voidaan jälleen poistaa helpommin. Jatkokäsittelyssä alkaliselluloosaa selluloosaeettereiksi pääosa alkoholista on kuitenkin ennen reaktion jatkamista poistettava, sillä muuten muodostuu selluloosaeetterien ohella liian runsain määrin eetterituotteita käytetyn alkoholin reagoidessa lisätyn alempialkyylihalogenidin kanssa. Lisäksi voi pienessä määrin tapahtua ei-toivottua etoksi-ryhmien muodostumista.

On myös kehitetty yksivaihemenetelmä selluloosaeetterin valmistamiseksi, GB-PS 778 732 mukaan sekoitetaan selluloosa ylimäärän etyylikloridia kanssa, kuumennetaan seos lämpötilaan $75-90^{\circ}\text{C}$ ja lisätään tässä lämpötilassa konsentroitua natriumhydroksidia. Tällä menetelmällä saadaan kuitenkin selluloosaeetteriä, joka sisältää hyvin vähän eetteriryhmiä ja menetelmä joudutaan suorittamaan useammassa vaiheessa, jos halutaan selluloosaeetteriä, jolla on korkea substituoimisaste. Jokaisen natriumhydroksidilisäyksen jälkeen kuumennetaan reaktioseosta kussakin vaiheessa lämpötilaan $100-120^{\circ}\text{C}$. US-PS 2 340 177 mukaan tunnetaan menetelmä, jossa kummatkin reaktiovaiheet siis alkalisointi ja eetteröinti suoritetaan vaiheittain siten, että ensin suoritetaan osittainen alkalisointi. Sitten osittainen eetteröinti ja tämä toistetaan. Tämä menetelmä on prosessin kannalta epäedullinen. Vielä US-PS 2 067 946 mukaan käytetään reaktioissa tarvittava määrä inerttiä liuotinta tai sekoitetaan selluloosasuola kvarternäärin ammoniumyhdisteen kanssa (US-PS 2 216 045), mikä kuitenkin johtaa siihen, ettei lopputuote ole kovinkaan homogeeninen.

Nyt on keksitty, että haluttuja selluloosaeettereitä voidaan valmistaa erittäin yksinkertaisella ja nopealla tavalla ja homogeenisia tuotteita saaden antamalla selluloosan reagoida alkalihydroksidin kanssa, ja antamalla alkaliselluloosan reagoida sen jälkeen C_1-C_4 -alempialkyylihalogenidin kanssa, ja keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu siitä, että selluloosaa sekoitetaan perusteellisesti 0,5-4 paino-osan kanssa alempialkyylihalogenidia yhtä paino-osaa kohden selluloosaa, sellaisessa sekoittimessa, jossa on nopeakäyntinen sekoituslaite ja suljettu säiliö, jonka sisäpaine ja sisäseinämän jäähdytys ovat säädettävissä, jonka jälkeen lisätään alkalihydroksidi konsentroituna vesiliuoksena tai pääasiassa vedettömässä ja hienojakoisessa muodossa ja reaktioastian paine säädetään jäähdyttämällä sellaiseksi, että alempialkyylihalogenidin kiehumislämpötila pysyy välillä $15-40^{\circ}\text{C}$, ja alkalisoinnin päätyttyä lämpötila kohotetaan

välille 50-100°C ja pidetään tässä lämpötilassa kunnes lämpötilan lasku osoittaa reaktion päättyneen.

Alkalisoinnissa vapautuva reaktiolämpö absorboituu pääasiallisesti alkyylihalogenidin höyrystymisen vuoksi ja höyrystynyt alkyylihalogenidi kondensoituu uudelleen jäädytetyssä reaktioastian seinämässä. Selluloosan alkalisoinnin päätyttyä reaktioseoksen lämpötilaa on tällöin nostettava, haluttaessa paineen alaisena, vain sen verran, että alkaliselluloosan reaktio alempialkyylihalogenidin kanssa voi tapahtua, joten koko valmistusprosessi voidaan suorittaa yhdessä ainoassa reaktiosäiliössä.

Tässä lämpötila-alueessa ei yllättäen tapahdu mitään reaktiota alkalihydroksidin ja alkyylihalogenidin välillä. Selluloosa ei myöskään pilkkoudu. Reaktioseoksen heterogeenisuudesta huolimatta lämmönjohduminen on moitteetonta ja syntyy hyvin homogeenista selluloosaeetterituotetta, ja siitä riippumatta käytetäänkö lähtöaineena karkeata, kuitumaista tai erityisen hienojakoista selluloosatuotetta.

Selluloosan reaktio alkalihydroksidin kanssa suoritetaan edullisesti siten, että reaktiosäiliön paine säädetään jäädyttämällä sellaiseksi, että alempialkyylihalogenidin kiehumislämpötila pysyy välillä 20-35°C.

On osoittautunut erityisen edulliseksi, että reaktio suoritetaan nopeakäyntisessä pakkotoimisessa sekoittimessa, jossa on säiliö, jonka sisäpainetta ja sisäseinämän jäädytystä voidaan säätää, esim. auranvannassekoittimessa, jossa on hakkurit, valmistaja Firma Gebrüder Lödige Maschinenbaugesellschaft mbH, Paderborn/Westfalen, BRD. Keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa sen, että voidaan välttää tähänastinen molempien reaktiovaiheiden suorittaminen erillisissä reaktiosäiliöissä ja tästä aiheutuvat korkeat laitekustannukset tai sitä käyttäen reaktioaikojen lyhentymisen ohella saadaan homogeenisempia tuotteita. Nopeakäyntistä pakkotoimista sekoitinta käytettäessä selluloosa pannaan sekoitussäiliöön, lisätään tarvittava määrä alempialkyylihalogenidia ja tasaisen jakautumisen jälkeen lisätään alkalihydroksidi. Jos metyyli-selluloosan valmistamiseen käytetään alempialkyylihalogenidina esim. metyylikloridia, paine on pidettävä lievästi normaalia korkeamana siten, että metyylikloridi kiehuu alueella 20-35°C. Selluloosan reaktiossa alkalihydroksidin kanssa

vapautuva reaktiolämpö absorboituu suureksi osaksi metyylikloridin höyrystyessä ja johtuu pois tasaisesti. Sisäseinämän jäähdyttämänä höyrystynyt metyylikloridi kondensoituu aina uudelleen ja johdetaan jälleen reaktioseokseen. Muita alempialkyylihalogenideja käytettäessä on oleellista, että sekoitussäiliön paine säädetään aina sellaiseksi, että alkyylihalogenidin kiehumispiste pysyy välillä 15-40°C lähinnä noin 20 - noin 35°C välillä.

Kun seoksen lämpötilan alentuminen osoittaa, että selluloosan alkaloituminen on päättynyt, keksinnön mukaisessa menetelmässä riittää lämpötilan lievä kohottaminen siten, että reaktioseos lämpiää lämpötilavälille 50-100°C. Tällöin käynnistyy alkaliselluloosan eetteröityminen. Tällöin syntynyt reaktiolämpö johdetaan pois jäähdyttämällä.

Keksinnön mukaisella menetelmällä ja erityisesti käyttämällä keksinnön mukaisesti nopeakäyntisiä pakkotoimisia sekoittimia, joissa on säiliö jonka sisäpainetta voidaan säätää ja sisäseinämää jäähdyttää, ei saada ainoastaan erityisen homogeenisia reaktiotuotteita, vaan nämä saadaan lisäksi huomattavasti lyhyempien reaktioaikojen kuluessa. Suurmittakaavaerinäkin selluloosan reagoitumiseen selluloosaeetteriksi korkein eetteröitymisastein tarvitaan vain noin 4 tuntia, aikaisemmin tunnettujen menetelmien vaatiessa ainakin 8 tunnin reaktioajan, ja tämäkin lisäksi kaksivaiheista menetelmää käytettäessä.

Tätä keksintöä selvennetään seuraavien suoritusesimerkkien avulla.

Esimerkki 1: Metyyliiselluloosan valmistus

Firma Gebrüder Lödige Maschinenbaugesellschaft mbH:n Druvatherm-tyyppiseen auranvannassekoittimeen, jonka sekoitussäiliön kokonais-tilavuus on 20 m³, pannaan 2,5 tonnia karkeaksi pienennettyä selluloosaa. Tämän jälkeen reaktori suljetaan ja paine lasketaan noin 50 torriin, täytetään tyellä normaalipaineiseksi ja lasketaan uudelleen. Tämän jälkeen käynnissä olevaan koneeseen lisätään 4000 kg CH₃Cl:a, jolloin paine asettuu reaktorissa noin 6 bariksi. Tämän jälkeen lisätään koneen käydessä 2000 kg 50-prosenttista NaOH:n vesiliuosta. Lisäys kestää 10 minuuttia. Tänä aikana reaktoria jäähdytetään sekoitussäiliön kaksoisseinämän välityksellä syntyneen lämmön (sekoitus-, kostutus- ja reaktiolämpö) johtamiseksi pois.

Jäähdytysaineen lämpötilan ollessa 10°C reaktorin sisällön lämpötila kyetään pitämään ilman paluujäähdyttäjää halutulla alueella $20-35^{\circ}\text{C}$:ssa. Selluloosan alkalisointi kestää noin 60 minuuttia.

Selluloosan alkalisoinnin jälkeen panos lämmitetään jatkuvasti käynnissä olevassa koneessa välille $70-80^{\circ}\text{C}$ ja näin käynnistetään eetteröinti. Paine on reaktorissa tällöin noin 22 baria. Reaktio kestää noin 60 minuuttia.

Reagoimaton metyylikloridi erotetaan yhdistämällä laite vakuumiin, jolloin selluloosaeetteri-tuote samanaikaisesti jäähtyy ja saadaan erillisenä talteen. Kun reaktiosäiliön paine on palautettu normaaliksi N_2 :lla, selluloosaeetteri on käyttövalmista. Substituoitusaste: 1,5 metoksiryhmää yhtä glukosiyksikköä kohden.

Kokonaispanosaika, laskettuna reaktorin täyttämisestä selluloosalla tyhjennyksen päättymiseen, on noin 4 tuntia.

Esimerkki 2: Etyyliselluloosan valmistus

Lödige-Druvatherm-reaktoriin, jonka kokonaistilavuus on 25 m^3 pannaan 3 tonnia karkeaksi pienennettyä selluloosaa. Kun paine on laskettu 50 torriin, palautettu N_2 :lla normaalipaineeseen ja uudelleen laskettu, lisätään koneen käydessä 5000 kg etyylikloridia, jolloin paine asettuu reaktorissa noin 2 bariin. Tämän jälkeen lisätään koneen käydessä edelleen 4500 kg 50-prosenttista NaOH :n vesiliuosta. Lisäysaika on noin 20 minuuttia. Jäähdyttämällä reaktoria vedellä, jonka lämpötila on 10°C , reaktioseoksen lämpötila voidaan vaikeuksitta pitää halutulla alueella $25-30^{\circ}\text{C}$:ssa. Selluloosan alkalisointi kestää tässä lämpötilassa 60 minuuttia.

Tämän jälkeen panos lämmitetään koneen edelleen käydessä välille $100-110^{\circ}\text{C}$ ja pidetään koneen käydessä tässä lämpötilassa 90 minuuttia. Paine on reaktorissa tällöin noin 16 baria.

Reagoimaton alkyylidikloridi erotetaan yhdistämällä laite vakuumiin, jolloin selluloosaeetterituote samanaikaisesti jäähtyy, ja etyylikloridi saadaan sekoitussäiliöstä erotettuna sopivan jäähdytyslaitteen avulla uudelleen talteen. Kun sekoitussäiliön paine on palautettu normaaliksi N_2 :a lisäämällä, selluloosaetyylietterituote poistetaan käyttövalmiina. Substituoitusaste: 2,5 etoksiryhmää yhtä glukosiyksikköä kohden.

Panoksen kokonaisviipymisaika, täyttö ja tyhjennys mukaanluettuina, Druvatherm-reaktorissa on noin 4 1/2 tuntia.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosa-alkyylietterien valmistamiseksi antamalla selluloosan reagoida alkalihydroksidin kanssa ja antamalla alkalisel-luloosan reagoida sen jälkeen $C_1 - C_4$ -alempialkyylihalogenidin kanssa, t u n n e t t u siitä, että selluloosaa sekoitetaan perusteellisesti 0,5-4 paino-osan kanssa alempialkyylihalogenidia yhtä paino-osaa kohden selluloosaa, sellaisessa sekoittimessa, jossa on nopeakäynti-nen sekoituslaite ja suljettu säiliö, jonka sisäpaine ja sisäseinämän jäähdytys ovat säädettävissä, jonka jälkeen lisätään alkalihydroksi-di konsentroituina vesiliuoksena tai pääasiassa vedettömässä ja hieno-jakoisessa muodossa ja reaktioastian paine säädetään jäähdyttämällä sellaiseksi, että alempialkyylihalogenidin kiehumislämpötila pysyy välillä $15-40^{\circ}\text{C}$, ja alkalisoinnin päätyttyä lämpötila kohotetaan välille $50-100^{\circ}\text{C}$ ja pidetään tässä lämpötilassa kunnes lämpötilan lasku osoittaa reaktion päättyneen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiosäiliön paine säädetään jäähdyttämällä sellai-seksi, että alempialkyylihalogenidin kiehumislämpötila pysyy välil-lä $20-35^{\circ}\text{C}$.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av cellulosalkyleter genom att omsätta cellulosan med alkalihydroxid och att därefter omsätta alkali-cellulosan med en $C_1 - C_4$ -lägrealkylhalogenid, k ä n n e t e c k - n a t av att cellulosan blandas grundligt med 0,5-4 viktdelar lägrealkylhalogenid per en viktdel cellulosa, i en omrörare inne-fattande en snabbdriven omrörningsapparat och en sluten behållare, vars inre tryck och avkylning av den inre väggen är reglerbara, var-efter alkalihydroxiden tillsättes som en koncentrerad vattenlösning eller i väsentligen vattenfri finfördelad form och reaktionsbehål-larens tryck inställes genom avkylning så, att lägrealkylhalogenidens koktemperatur stannar mellan $15-40^{\circ}\text{C}$, och sedan alkaliseringen av-stannats höjes temperaturen mellan $50-100^{\circ}\text{C}$ och bibehålles vid denna temperatur tills en nedgång av temperaturen påvisar att reaktionen är slutförd.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionsbehållarens tryck inställes genom avkylning så, att lägrealkylhalogenidens koktemperatur stannar mellan $20-35^{\circ}\text{C}$.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer -