



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2021 100 484.5**

(22) Anmeldetag: **13.01.2021**

(43) Offenlegungstag: **14.07.2022**

(51) Int Cl.: **B01D 1/22 (2006.01)**

C08J 3/09 (2006.01)

(71) Anmelder:
LIST TECHNOLOGY AG, Arisdorf, CH

(74) Vertreter:
Patentanwälte und Rechtsanwalt Weiß, Arat & Partner mbB, 78234 Engen, DE

(72) Erfinder:
Günther, Judith Andrea Michelle, 79539 Lörrach, DE; Kunkel, Roland, 60316 Frankfurt, DE; Steiner, Manuel Walter, Basel, CH; Witte, Daniel Ulrich, Dr., 79639 Grenzach-Wyhlen, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 44 41 468 C2

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Transfergemisches nach dem Direktlöseverfahren und einem Dünnschichtverdampfer**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Transfergemisches nach dem Direktlöseverfahren in einem Dünnschichtverdampfer mit einer Einspeisung, einem Gehäuse und einem Auslass, wobei die Einspeisung ein Produkt aus im Wesentlichen Zellulose, Wasser und einer Funktionsflüssigkeit in das Gehäuse einbringt, wobei eine in dem Gehäuse angeordnete Verdampferwelle rotierend das Produkt über das beheizte Innere des Gehäuses wischt, wobei sich das Produkt erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft, sodass das Transfergemisch entsteht, welches bei einer allgemeinen Zusammensetzung den Auslass anströmt,

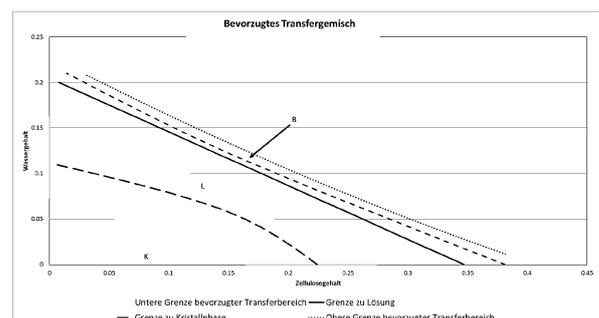
(a) bei welcher das Produkt bei produkteberhrten Gehauseflachen von mindestens 20K oberhalb der Produkttemperatur nicht überhitzt oder

(b) welche im Fall von NMMO als Funktionsflüssigkeit

$$\text{maximal } x_{H_2O} = -0,235 x_{Cell} + 0,235$$

$$\text{minimal } x_{H_2O} = -0,59 x_{Cell} + 0,2047$$

beträgt.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Transfergemisches nach dem Direktlöseverfahren nach dem Oberbegriff der Ansprüche 1, 2, 11 oder 12.

Stand der Technik

[0002] Das Verfahren zur Herstellung einer Formlösung aus Zellstoff nach dem Direktlöseverfahren im industriellen Massstab durch Verdampfung von Wasser aus einem Zellulose-Wasser-Funktionsflüssigkeits-Gemisch (im Folgenden auch als Produkt bezeichnet und Zellulose, Funktionsflüssigkeit und Wasser als Produktkomponenten) ist beispielsweise in der WO 1994/006530 A1 beschrieben, wobei N-Methylmorpholin-N-Oxid (im Folgenden als NMMO oder auch Aminoxid bezeichnet) als Funktionsflüssigkeit (allgemein als Lyocell-Formlösungsverfahren oder Aminoxidverfahren bekannt) verwendet wird. Unter Zellulose-Wasser-Funktionsflüssigkeits-Gemisch bzw. Produkt sind alle Wassergehalte bzw. Stoffgemischzustände zu verstehen, also von einem grossen Wasseranteil, bei welchem eine Suspension vorliegt bis zu einem so geringen Wasseranteil, dass eine Formlösung vorliegt, und schliesst somit das Transfergemisch mit ein.

[0003] Es beschreibt die heute für das Lyocell-Formlösungsverfahren weit verbreitete Verwendung von Dünnschichtverdampfern zur Verdampfung von Wasser aus einem Zellulose-NMMO-Wasser-Gemisch, die mittlerweile in vielfältiger Form und Ausgestaltung bekannt und gebräuchlich sind, und die sich alle dadurch auszeichnen, dass eine Verdampferwelle im Gehäuse des Dünnschichtverdampfers das Produkt an als Heizfläche dienenden inneren Gehäuseflächen verteilt, sodass eine dünne Schicht entsteht, die gegebenenfalls mit zunehmender Drehgeschwindigkeit und sinkender Viskosität zusätzlich noch turbulent sein kann, sodass das Produkt schnell erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft. Mit Heizfläche ist sowohl oben wie auch im Folgenden jegliche beheizte Fläche zu verstehen, welche dazu dienen soll, Energie thermisch über eine Temperaturdifferenz zwischen Heizfläche und Produkt in ein Produkt einzutragen. Allerdings offenbart dieses Verfahren die Herstellung einer formbaren Lösung, wobei hier im Folgenden die Lösung als Formlösung bezeichnet wird im Sinne der Definition in der DE 10 2012 103 296 A1.

[0004] Während Dünnschichtverdampfer meistens mit einer vertikalen Orientierung der Verdampferwelle ausgeführt sind wie beispielsweise in der WO 1994/006530 A1 beschrieben, können sie auch mit einer horizontalen Orientierung der Verdampferwelle ausgeführt sein, wie beispielsweise in der WO 2020/249705 A1 beschrieben.

[0005] Dem Fachmann ist zusätzlich das Verfahren zur Herstellung einer Formlösung aus Zellstoff nach dem Direktlöseverfahren bekannt, bei welchem eine ionische Flüssigkeit (im Folgenden als IL bezeichnet) anstelle von NMMO als Funktionsflüssigkeit verwendet wird, aber ansonsten ebenfalls eine Formlösung durch ein Direktlöseverfahren hergestellt wird, indem mit einem Dünnschichtverdampfer Wasser aus einem Zellulose-IL-Wasser-Gemisch verdampft wird.

[0006] IL bzw. Ionische Flüssigkeiten bezieht sich hierbei auf eine Gruppe organischer Verbindungen, die trotz ihres ionischen Aufbaus einen niedrigen Schmelzpunkt (<100°C) aufweisen und daher auch als geschmolzene Salze bezeichnet werden. Die Verwendung von IL als Funktionsflüssigkeit bedeutet also immer eine für das Direktlöseverfahren geeignete Ausführungsform innerhalb der Gruppe der ionischen Flüssigkeiten.

[0007] Dem Fachmann ist bekannt, dass einige IL bei erhöhten Temperaturen zu einer thermischen Zersetzung neigen, sodass Prozesse mit einem erhitzten IL die Temperatur des ILs unterhalb dessen Zersetzungstemperatur gehalten werden muss. Beispielhaft kann hier die Zersetzung des IL [DBNH][OAc] oberhalb von Temperaturen von ca. 100 °C angeführt werden. Dem Fachmann ist auch bekannt, dass mit der Reduktion des Wassergehalts eines NMMO-WasserGemischs bei erhöhten Temperaturen eine Zersetzung des NMMO beginnt. Bei Temperaturen von typischerweise oberhalb 140°C besteht mit Reduktion des Wassergehalts zunehmend Explosionsgefahr zum Beispiel durch eine explosionsartige autokatalytische Zersetzung, aus der eine weitere Temperaturerhöhung und somit akute Explosionsgefahr folgt. Je nach Zusammensetzung des Gemischs ist eine Zersetzung auch bereits ab Temperaturen oberhalb von 125°C zu beobachten, da sich die Zersetzungstemperatur durch zum Beispiel Vorhandensein von Reduktionsmittel (wie z.B. Zellulose) und Schwermetallionen (wie z.B. Eisenionen) reduzieren kann. Im Fall des beschriebenen Direktlöseprozesses ist durch das prozessgemässe Vorhandensein von Zellulose und die Verwendung von Eisenwerkstoffen

für die Maschinenkonstruktion trotz üblicherweise zugesetzter Stabilisatoren eine Reduktion der Zersetzungstemperatur zu erwarten.

[0008] Dem Fachmann ist ferner im Rahmen der Erfindung als Problem der wesentlichen Überhitzung bezeichnete Umstand bekannt, dass zwecks Vermeidung von Zersetzung der Funktionsflüssigkeit, der Führung der Temperatur des Produkts (im Folgenden mit auch Produkttemperatur bezeichnet) grosse Beachtung gewidmet werden muss. Er wählt deshalb einen Prozess, bei welchem sich die angestrebte Temperatur des Produkts sowie dessen Gleichgewichtstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur befindet.

[0009] Bei einem Mehrkomponentengemisch, wie es im Falle des Zellulose-Funktionsflüssigkeit-Wasser-Gemisches vorliegt, ist jeder Zusammensetzung des Gemisches bei herrschenden Prozessbedingungen (Druck) eine Gleichgewichtstemperatur zugeordnet, bei der das Gemisch zu sieden beginnt. Erfolgt eine Energiezufuhr in das System, so verdampft ein Teil der flüchtigen Komponenten (hier Wasser). Gleichzeitig verändert sich die Zusammensetzung des Gemisches, wodurch sich in der Folge auch die Gleichgewichtstemperatur ändert. So erwärmt sich das Gemisch bei Energiezufuhr, während sich seine Zusammensetzung durch Verdampfung flüchtiger Komponenten verändert entlang seiner Gleichgewichtskurve. Mit abnehmendem Wassergehalt steigt die Viskosität durch zunehmende Zellulosekonzentration und die zunehmende Lösekraft der Funktionsflüssigkeit bzw. des Funktionsflüssigkeit-Wasser-Gemischs. Mit steigender Viskosität entwickelt sich für das verdampfende Wasser im Produkt zunehmend die Gefahr einer Transportlimitierung, sodass Verdampfungskühlung nicht mehr in ausreichendem Masse erfolgen kann und sich folglich die Temperatur des Wasser-Funktionsflüssigkeits-Gemisches und des Produkts auf Werte oberhalb der Gleichgewichtstemperatur erhöht. Die Gleichgewichtstemperatur des Gemisches ändert sich mit dessen Zusammensetzung sowie mit dem Prozessdruck. Somit steigt die Temperatur des Gemisches auch ohne Transportlimitierungseffekte über den Verlauf des Prozesses, sodass es bei entsprechender Wahl der Prozessparameter auch bei Gleichgewichtstemperatur Zersetzung auftreten kann. Der Fachmann wählt daher Prozessparameter, bei denen die auftretenden Gleichgewichtstemperaturen stets unterhalb der Zersetzungstemperaturen liegen. Für NMMO als Funktionsflüssigkeit ergeben sich als Beispiel üblicherweise Gleichgewichtstemperaturen im Bereich von 50°C bis 110°C über den Verlauf des Prozesses.

[0010] Bei NMMO als Funktionsflüssigkeit führen bei bestehender Transportlimitierung exotherme Zersetzungsprozesse zudem zu lokalen Materialüberhitzungen (Hotspots), aus denen die Reaktionswärme nicht in ausreichendem Masse abgeführt werden kann. Dies löst in der Folge weitere exotherme Zersetzungsprozesse aus.

[0011] Eine wesentliche Überhitzung führt dazu, dass sich die Funktionsflüssigkeit, die Zellulose oder das Zellulose-Funktionsflüssigkeits-Wasser-Gemisch auf so hohe Temperaturen erhitzt, bei denen deren Zersetzung stattfindet. Eine Überhitzung, welche zu Temperaturen des Produkts oder einer Produktkomponente oberhalb der produkt- respektive produktkomponentenspezifischen Zersetzungstemperaturen führt, sei im Folgenden als mit wesentlicher Überhitzung bezeichnet. Dabei ist unerheblich, ob die Überhitzung aus einer mangelnden Verdampfungskühlung durch Transportlimitierung resultiert oder durch eine Übertrocknung des Produktes am Gleichgewicht verursacht wird.

[0012] Die Zersetzung der Funktionsflüssigkeit ist oben beschrieben. Sie verursacht einerseits die Notwendigkeit, die verlorene - üblicherweise sehr teure - Funktionsflüssigkeit ersetzen zu müssen und erhöht andererseits bei NMMO als Funktionsflüssigkeit akut die Explosionsgefahr.

[0013] Eine wesentliche Überhitzung kann aber auch eine Zersetzung der Zellulose oder des Zellulose-Funktionsflüssigkeits-Wassergemischs (bzw. definitionsgemäss des Produkts) betreffen, indem sie bei zu hohen Temperaturen, gegebenenfalls in Verbindung mit - bei erhöhten Viskositäten typischerweise vorherrschenden - erhöhter Scherung, zu einer Reduktion des Polymerisierungsgrades (dem Fachmann als DP bekannt) der Zellulose führt. Eine wesentliche Überhitzung des Produkts kann sich also durch Zersetzung von Teilen des Produkts oder des Produkts selbst produkteschädigend oder sicherheitsgefährdend auswirken.

[0014] Natürlich kann auch eine Prozessführung bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur durch nicht thermisch induzierte Zersetzungsprozesse (z.B. Radikalreaktionen) produkteschädigend oder sicherheitsgefährdend wirken. Dem wird in der Praxis jedoch mit gängigen Stabilisatoren entgegengewirkt.

[0015] Weiterhin würde eine Temperaturführung, welche Gleichgewichtstemperaturen oberhalb der Zersetzungstemperaturen anstrebt ebenfalls zu Produktschädigung und Sicherheitsgefährdung führen. Der Fachmann strebt eine entsprechende Fahrweise in der Praxis nicht an.

[0016] Dennoch gilt aus diesem Grund beim Einsatz eines Dünnschichtverdampfers zur Durchführung des Direktlöseprozesses der Temperaturführung aufgrund dessen apparatespezifischen Eigenschaften ein besonderes Augenmerk. Ein charakteristischer hoher Wärmeeintrag bei geringer vorhandener Produktmenge im Apparat führt einerseits zu einer effizienten Verdampfung von flüchtigen Komponenten. Andererseits können auftretende Prozessschwankungen (beispielsweise zugeführter Gemischmengenstrom, Energieeintrag oder Produktviskosität) aufgrund der geringen Menge an Produkt im Apparat nur bedingt aufgefangen werden. So kann eine geringe Absenkung des zugeführten Gemischmengenstroms bereits zu einer signifikanten Erhöhung der Produkttemperatur führen. Dies birgt die Gefahr der Temperaturerhöhung in Bereiche oberhalb der Zersetzungstemperatur hinein.

[0017] Auch in der WO 2008/154668 A1 ist ein Dünnschichtverdampfer zur Herstellung einer Lyocell-Formlösung offenbart, wobei die Förder Elemente an der Verdampferwelle des Dünnschichtverdampfers für einen raschen vertikalen Produkttransport steil angewinkelt sind. Dies ermöglicht zwar, das Risiko einer Zersetzung durch wesentliche Überhitzung auch bei hohen Heiztemperaturen und Vakuum, wie sie für hohe Herstellkapazitäten und Prozesseffizienz notwendig sind, zu reduzieren, was aber durch die höheren Heiztemperaturen, welche für die zur Kompensation der kürzeren Verweilzeit nötigen höheren Wärmestromdichte nötig sind, wieder kompensiert wird.

[0018] Endseitig geht der Dünnschichtverdampfer in eine endseitig angeordnete Schnecke über, welche eine Pumpe anspeist, welche die Formlösung durch Rohrleitungen zu einer Formgebungsvorrichtung wie beispielsweise Spinddüsen pumpt. Dies hat einerseits den Vorteil, dass die Formlösung vor der Pumpe gestaut werden kann, was für den Betrieb vieler druckaufbauender Austragsorgane notwendig ist, um den Betrieb des Dünnschichtverdampfers bei Vakuum zu ermöglichen.

[0019] Dem Fachmann ist klar, dass das Stauen des Produkts andererseits aber auch zwingend ist, um die für den Löseprozess nötige Lösezeit zu gewährleisten, da Löseprozesse nicht instantan sondern innerhalb eines Zeitraums mit einer Lösegeschwindigkeit ablaufen. Dem Fachmann ist bekannt, dass Lösegeschwindigkeiten durch verschiedene Faktoren wie beispielsweise die Temperatur beeinflusst sind. Im Fall des beschriebenen Direktlöseverfahrens ist dem Fachmann weiterhin bekannt, dass neben der Temperatur auch die Konzentration der Funktionsflüssigkeit sowie die mechanische Belastung des Gemisches einen Einfluss auf die Lösegeschwindigkeit ausüben. So können bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Temperatur durch unterschiedliche mechanische Behandlung des Materials bei gleicher Behandlungsdauer verschiedene Lösezustände eintreten.

[0020] Ein weiterer Grund für das oben beschriebene Stauen des Produkts im Dünnschichtverdampfer vor dem Austrag ist deshalb die zusätzlich zur Wasserverdampfung für die Herstellung einer Formlösung notwendige mechanische Einwirkung auf das Produkt, welche durch die gezielt gewählte Geometrie der Verdampferwelle des Dünnschichtverdampfers erzielt wird, über eine gewisse Zeit lang, welche durch das Stauen des Produkts gewährleistet wird, erfolgen muss.

[0021] Bei einem ausserplanmässigen Stop der Pumpe, sei es infolge einer Unterbrechung der gesamten, unter anderem das Verfahren enthaltende Produktionsanlage durch eine technische Störung einer der zahlreichen dem Verfahren folgenden Prozessorgane oder sei es infolge einer Störung der im Verfahren verwendeten Komponenten selbst, kann die vor der Pumpe stauende Formlösung wegen ihrer hohen Viskosität durch mechanischen Energieeintrag der Verdampferwelle schnell überhitzen, was ein akutes Produkteschädigungs- und bei NMMO insbesondere ein Explosionsrisiko darstellt. Stoppt man die Rotation der Verdampferwelle, kann sich das als dünne Schicht im engen Kontakt mit den beheizten inneren Gehäuseoberflächen verteilte Produkt schnell überhitzen, was ebenfalls ein akutes Produkteschädigungs- und insbesondere Explosionsrisiko darstellt. Die beheizten Gehäuseoberflächen werden im Rahmen der Erfindung als Heizflächen bezeichnet.

[0022] Dem Fachmann ist ferner nachteilig die limitierte Baugrösse grossindustrieller Dünnschichtverdampfer bekannt, deren maximale Heizfläche typischerweise ungefähr 50 m² beträgt.

[0023] Dem Fachmann ist ferner auch nachteilig bekannt, dass, um eine wesentliche Überhitzung des Produkts bzw. der Funktionsflüssigkeit zu vermeiden, im Dünnschichtverdampfer austragsseitig die Temperatur

der Heizfläche (auch Heiztemperatur oder Heizflächentemperatur genannt) stark abgesenkt wird. Durch die dort vorliegenden höheren Produktviskositäten ergibt sich im Vergleich zum oberen Bereich des Dünnschichtverdampfers auch ein höherer Energieeintrag durch Dissipation. Zudem wird die Transportgeschwindigkeit des Produkts durch die Stauwirkung vor dem Austrag reduziert, was die für die Produkterwärmung zur Verfügung stehende Zeit erhöht, was nicht nur den Energieeintrag durch Dissipation sondern auch den thermischen Energieeintrag erhöht.

[0024] Um eine wesentliche Überhitzung des Produktes zu vermeiden, ist deshalb die Absenkung der Heiztemperatur gegenüber dem oberen Bereich notwendig. Die Temperatur der Heizfläche wird typischerweise soweit abgesenkt, dass sie ungefähr der Temperatur der Formlösung (im Folgenden auch Formlösungstemperatur genannt) beim Austritt aus dem Dünnschichtverdampfer entspricht, also bei NMMO als Funktionsflüssigkeit bei typischerweise 100 bis 105 °C, um das Produkt lediglich zu temperieren. Je nach Wassergehalt im Ausgangsmaterial betrifft die austragsseitige Zone mit reduzierter Heiztemperatur typischerweise 20% bis 50% der Heizfläche des Dünnschichtverdampfers. Im Umkehrschluss würde eine Vermeidung dieser Absenkung der Heiztemperatur eine Steigerung der für thermischen Energieeintrag genutzten Flächen des Dünnschichtverdampfers um 25% bis 100%, letzteres also eine Verdoppelung bedeuten.

[0025] Die Reduktion der Heizflächentemperatur hat den Zweck, insbesondere diesen mechanischen Energieeintrag zu kompensieren, um eine wesentliche Überhitzung des Produkts bzw. der Produktkomponenten und die damit verbundenen Produkteschädigungs- und Zersetzungsrisiken zu vermeiden.

[0026] Die Reduktion der Temperatur der Heizfläche zur Vermeidung einer wesentlichen Überhitzung hat für alle Funktionsflüssigkeiten, NMMO oder ein IL, den Nachteil, dass nicht die gesamte, zur Verfügung stehende Heizfläche für einen thermischen Energieeintrag genutzt werden kann, was angesichts limitierter Baugrößen von Dünnschichtverdampfern bedeutet, dass diese Heiztemperaturreduktion, die maximale Produktionskapazität einer Produktionslinie reduziert, was in einer kostensensitiven und unter anderem über Skaleneffekte im Wettbewerb stehende Industrie von wettbewerbsentscheidender Bedeutung ist.

[0027] Einen weiteren Nachteil bedeuten steigende Energiekosten durch die oben erwähnte Drosselung des thermischen Energieeintrags zugunsten des mechanischen Energieeintrags, da anstatt typischerweise kostengünstigem thermischen Energieeintrag über die Heizfläche ein typischerweise teurer elektromechanischer Energieeintrag über Energiedissipation der rotierenden Verdampferwelle des Dünnschichtverdampfers erfolgt.

[0028] Die Reduktion der Heiztemperatur kann sogar auch dazu führen, dass sich im austragsseitigen Bereich des Dünnschichtverdampfers eine Abfuhr von Wärme aus dem Produkt ergibt, was einen Wärmeverlust bedeutet und die Energiekosten weiter erhöht.

[0029] Im Fall von NMMO als Funktionsflüssigkeit ist allen oben erwähnten Verfahren zur Herstellung einer Formlösung durch Verdampfen von Wasser aus einem Zellulose-NMMO-Wasser-Gemisch die Explosionsgefahr gemeinsam.

[0030] Die WO 96/33302 A offenbart nun eine Anlage zur Herstellung cellulosischer Folien, Fasern und anderer Formkörper nach dem Aminoxidverfahren (also mit NMMO als Funktionsflüssigkeit). Dabei kommen hier bevorzugt zwei Mischvorrichtungen mit zwei unterschiedlichen Stofflösern zum Einsatz. Mithilfe dieser Mischvorrichtungen soll der Zellstoff zunächst zerkleinert oder gemahlen werden, wobei eine Pumpe eine erste Suspension von Zellstoff in einer wässrigen Aminoxidlösung mit einer Trockenstoffdichte von nicht mehr als 10 Masse% Trockenzellstoff in eine Vorrichtung (im Folgenden als Vorrichtung 1 bezeichnet) pumpt, wobei die Vorrichtung die vorhandene Menge an Wasser reduziert bis die Suspension in eine konzentrierte Zellstoffsuspension übergeführt ist, wobei von der Vorrichtung 1 die konzentrierte Zellstoffsuspension in eine weitere Vorrichtung (im Folgenden als Vorrichtung 2 bezeichnet) übergeführt wird, wobei die gebildete konzentrierte Zellstoffsuspension in eine formbare Lösung von Zellulose übergeführt wird.

[0031] Beide Vorrichtungen können hierbei als Dünnschichtverdampfer ausgeführt sein. Grund dieser zweistufigen Verdampfung ist der hohe Wassergehalt im Zellstoff-Wasser-NMMO-Gemisch, der durch die der Vorrichtung 1 vorgelagerte Prozessführung verursacht wird. Ziel dieser Erfindung ist deshalb die Vorkonzentration der Zellstoffsuspension, um die durch Vorrichtung 2 zu verdampfende Wassermenge zu reduzieren. Als Zustand des Produkts nach Vorrichtung 1 wird eine konzentrierte Zellstoffsuspension offenbart, was bedeutet, dass der Löseprozess noch nicht begonnen hat und demzufolge keine gelösten cellulosischen Bestandteile enthalten sind.

[0032] Allerdings ist zwischen Vorrichtung 1 und Vorrichtung 2 eine Austragspumpe vorgesehen, vor der an dieser Stelle ein Aufstauen der konzentrierten Zellstoffsuspension in Form einer Flüssigkeitsansammlung offenbart ist, womit wegen der Gefahr von Materialakkumulation wieder das Explosionsrisiko steigt.

[0033] Die WO 2013/156489 A1 offenbart ebenfalls zwei aufeinander folgende Vorrichtungen zum Verdampfen von Wasser, wobei die erste ein Dünnschichtverdampfer und die zweite ein Dickschichtverdampfer, vorzugsweise ein Knetreaktor wie in DE 199 40 521 A1 beschrieben, wobei im Folgenden der Knetreaktor als Mischknetter bezeichnet sei. Der Mischknetter kann Dank guter Hochviskosmischeigenschaften und effektivem mechanischen Energieeintrag über dessen Welle (im Folgenden als Knetterwelle bezeichnet), deren Drehzahl schnell eingestellt und auch schnell wieder zurückgenommen werden kann, mit grosser Genauigkeit und sicher die Temperatur regeln und im Regelfall Kühlung des Produktes bzw. Wärmeabfuhr vermeiden. Dünnschichtverdampfer und Mischknetter sind direkt mit einer Verbindung miteinander verbunden, über die explizite Ausführungsform der Verbindung die WO 2013/156489 A1 aber schweigt.

[0034] Der Wasseranteil im NMMO der konzentrierten Zellstoffsuspension werde beim Löseprozess in drei Abschnitten unterteilt. Nach dem ersten Abschnitt werde die Zellstoffsuspension aus dem Dünnschichtverdampfer aus und in den Mischknetter eingetragen. Der erste Abschnitt zeige keinen Viskositätsanstieg und ende mit dem Beginn des Lösefensters, was einem 2.5 Hydrat entspreche, was einer NMMO-Wasser-Konzentration (NMMO bezogen auf NMMO und Wasser in Massenanteilen) von ca. 72.2 wt% entspricht und wo - wie bei der WO 06/33302 A - durch den vorhandenen hohen Wasseranteil eine geringe Explosionsneigung zu erwarten ist. Der zweite Abschnitt bestehe aus dem Hauptlösungsprozess, sodass dort die Viskosität stark zu steigen beginne, und der damit verbundenen notwendigen Verdampfung von Wasser bis ca. ein 1.5 Hydrat entstehe, was einer NMMO-Wasser-Konzentration von ca. 81.3 wt% entspricht. Im dritten Abschnitt findet die Homogenisierung statt und Wasser verdampfe bis ein 0.8 bis 1.0 Hydrat (Monohydrat) entstehe was einer NMMO-Wasser-Konzentration von respektive ca. 89.1 wt% bis 86.7 wt% entspricht.

[0035] Der Nachteil dieses Verfahrens liegt im immer noch hohen Wasseranteil, welcher nicht durch einen Dünnschichtverdampfer verdampft wird, was einem ungenutzten verfahrenseffizienzsteigernden Potenzial des Dünnschichtverdampfers entspricht. Zudem muss bei einem Zellulose-Wasser-NMMO-Gemisch, bei welchem der NMMO-Wasser-Anteil noch als 2.5 Hydrat vorliegt, ein - wie in WO 2013/156489 A1 beschrieben - nachfolgender Mischknetter in der Eingangszone noch immer eine grosse Menge Wasser verdampfen.

[0036] Um wirtschaftliche Baugrössen des Mischkneters zu erreichen, hat dies zur Folge, dass zusätzlich zum mechanischen Energieeintrag durch Knetwirkung ein nicht zu vernachlässigender Anteil der einzubringenden Energie durch Kontaktwärme erfolgen muss. Folglich ist es notwendig, die Heizfläche zumindest in der Eingangszone zu maximieren, was bedeutet, dass auch die an der Knetterwelle angebrachten Scheiben, wie weiter unten näher beschrieben, an welchen die Mischbarren angebracht sind, so ausgestaltet sein müssen, dass sie beheizt werden können. Diese Beheizung erhöht zum einen die Kosten in Konstruktion und Herstellung sowie die Herstellzeit der Mischknetter und führt zum anderen zu höheren Baugewichten der Knetterwelle. Das integrierte Heizsystem senkt zudem die mechanische Stabilität der Konstruktion und verursacht folglich eine Reduktion der maximalen Baugrössen der Mischknetter. Die Notwendigkeit dieser Bauweise wird noch durch die niedrige Viskosität der konzentrierten Zellstoffsuspension bei einem Eintrag in den Mischknetter mit einer NMMO-Wasser-Konzentration von ca. 72.2 wt% verstärkt, da dies zur Folge hat, dass in der Eingangszone des nachfolgenden Mischkneters Drehmoment und Drehzahl nicht ausreichen, um durch die entstehende Reibung und daraus resultierende Erhitzung der Zellstoffsuspension bereits für eine genügende Wasserverdampfung zu sorgen. Zusammenfassend gesagt, bedeutet also der hohe Wasseranteil einerseits eine hohe Verdampfungslast für den Mischknetter und andererseits infolge niedriger Viskosität einen geringen Anteil mechanischen Energieeintrags.

[0037] Mischknetter sind dem Fachmann bekannt. Sie verfügen vorzugsweise über genau eine oder genau zwei Knetterwellen, welche der Durchführung von hochviskosen und Krusten bildender Prozesse dienen, die unter Vakuum, atmosphärisch oder bei Überdruck betrieben werden können und über thermische Austauschflächen beheizt oder gekühlt werden können. Zudem kann die Knetterwelle und deren Wellenaufbauten bei typischerweise vorliegenden Produktviskositäten durch Rotation und Reibung sehr effektiv das Produkt erwärmen.

[0038] Ist genau eine Knetterwelle vorhanden, so liegt ein einwelliger Mischknetter vor, welcher beispielsweise in der CH 674 472 A5 beschrieben ist. Hierbei kämmen Wellenaufbauten der Knetterwelle vorzugsweise im Betrieb mit statischen Aufbauten des Gehäuses, beispielsweise sogenannte Gegenhaken. Sind genau zwei Knetterwellen vorhanden, so liegt ein zweiwelliger Mischknetter vor, der beispielsweise in der

DE 41 18 884 A1 beschrieben ist. Die Wellenaufbauten der Knetерwellen kämмен sich im Betrieb vorzugsweise gegenseitig.

[0039] Die zumindest eine Knetерwelle umfasst Wellenaufbauten in Form von Scheiben und daran befestigten Barren, wobei die Wellenaufbauten der zumindest einen Knetерwelle eingerichtet sind, um sich im Betrieb mit den Wellenaufbauten einer zweiten Knetерwelle oder mit im Mischknetер vorhandenen stationären Gegenelementen zu kämмен. Mischknetер mit derart kämмenden Elementen sind bekannt und werden als «selbstreinigend» bezeichnet, weil das beschriebene Kämmen etwaige Anhaftungen von den sich kämмenden Elementen ablöst.

[0040] Die vorbeschriebenen Knetерwellen mit Scheiben und Barren sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der DE 41 18 884 A1. Für die vorliegende Erfindung ist es unerheblich, auf welche Weise die Barren an den Scheiben und diese wiederum an den Knetерwellen befestigt sind. Barren und Scheiben (auch «Supporte» genannt) können beispielsweise auch einstückig gefertigt sein, der Begriff „befestigt“ ist somit weit auszulegen. Während die vorgenannte DE 41 18 884 A1 einen zweiwelligen Mischknetер zeigt, ist der CH 674 472 A5 ein einwelliger Mischknetер mit hakenartigen statischen Knetgegenelementen (sogenannten «Knetgegenhaken») an der Innenwand des Gehäuses zu entnehmen. Gehäuse, Knetерwelle(n), Wellenaufbauten und statische Knetgegenelemente können ausgebildet sein wie in den vorgenannten Druckschriften beschrieben.

[0041] Als thermische Austauschflächen können nicht abschliessend die Innenseiten des Mischknetерgehäuses, die Knetерwelle(n) und die Scheiben ausgestaltet sein. Beim Mischknetерgehäuse sind thermische Austauschflächen typischerweise als aufgeschweisste Halbrohre oder vorzugsweise als Doppelwände ausgestaltet. Bei den Knetерwellen bedeuten thermische Austauschflächen, dass die Knetерwelle als Hohlwelle ausgestaltet ist und vorzugsweise über einen Zufluss und einen Rückfluss des Wärmeträgermediums bzw. Kühlmediums verfügt, bspw. mit einem Innenrohr.

[0042] Scheiben mit thermischen Austauschflächen verfügen über Hohlräume oder Bohrungen für elektrische Heizelemente oder ein Wärmeträgermedium oder Kühlmedium, wobei letztere über einen Zufluss, der vom Zufluss in der Knetерwelle gespiesen wird, und einen Abfluss, der zum Rückfluss in der Knetерwelle zurückfliesst, verfügen. Die Hohlräume können typischerweise als Doppelwände oder Bohrungen ausgeführt sein und benötigen hierzu grössere Wandstärken und grössere Abmasse der Wellenaufbauten und wandstärkere Knetерwelle und verursachen hierbei einen deutlich grösseren Herstellungsaufwand im Vergleich zu hohlraumfreien (im Folgenden auch heizholraumfrei bezeichnet) Scheiben, die typischerweise wegen dem Wegfall von thermischen Austauschflächen kleiner gebaut werden können.

Aufgabe der Erfindung

[0043] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile aus dem Stand der Technik zu überwinden.

[0044] Insbesondere soll ein Verfahren zur Herstellung des Transfergemischs durch Verdampfung von Wasser aus einem Zellulose-Wasser-Funktionsflüssigkeit-Gemisch beschrieben werden, welches in erster Linie ermöglicht, die durch thermischen Energieeintrag erzielte Verdampfungsleistung einer für Verdampfung geeigneten Vorrichtung, vorzugsweise eines Dünnschichtverdampfers, ohne Überhitzungs- oder Explosionsgefahr deutlich zu steigern.

Lösung der Aufgabe

[0045] Zur Lösung der Aufgabe führen die Merkmale nach dem Anspruch 1, 2, 11 oder 12.

[0046] Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

[0047] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung eines Transfergemischs als erste Prozessstufe eines mindestens zweistufigen Prozesses nach dem Direktlöseverfahren in einem Dünnschichtverdampfer, welche allen im Rahmen der Aufgabenstellung genannten Sachverhalten Rechnung trägt.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Transfergemischs innerhalb des Direktlöseverfahrens verläuft in einer Vorrichtung, vorzugsweise einem Dünnschichtverdampfer, mit einer Einspeisung, einem Gehäuse und einem Auslass, wobei die Einspeisung ein Produkt in Form eines Ausgangsmaterials im

Wesentlichen aus Zellulose, Wasser und einer Funktionsflüssigkeit in das Gehäuse einbringt, wobei das Ausgangsmaterial erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft, sodass das Transfergemisch entsteht, wobei das Transfergemisch den Auslass mit einem Anspeisestrom anströmt, und dann verzugslos in ein nachfolgendes Prozessorgan übergeführt wird.

[0049] Hierbei soll in dem Verfahren ein Transfergemisch und keine Formlösung hergestellt werden. Das Transfergemisch zeichnet sich dabei durch einen Wasseranteil aus, bei welchem die Temperatur der Heizfläche des Dünnschichtverdampfers - insbesondere gegen den Austrag hin - nicht wesentlich gegenüber dem Eintrag abgesenkt ist, ohne dass eine wesentliche Überhitzung des Produkts erfolgt. Das Transfergemisch unterscheidet sich von der Formlösung dadurch, dass es dem Produkt in einem Zustand entspricht, bevor es zu einer formbaren, insbesondere formbare bzw. spinnbaren Lösung übergeführt wird. Eine formbare bzw. spinnbare Lösung liegt dann vor, wenn sich alle wesentlichen cellulosischen Bestandteile des Ausgangsmaterial gelöst haben. Wesentlich bedeutet in diesem Zusammenhang einen so geringen Anteil an nicht gelösten Bestandteilen, dass die sogenannten Filterstandzeiten ein wirtschaftlich akzeptables Mass erreichen. Eine Filterstandzeit bezieht sich auf Filter, welche typischerweise nach der Prozessstufe zur Herstellung der Formlösung und vor der Prozessstufe zur Formgebung bzw. des Spinnens, verwendet werden. Die Filterstandzeit entspricht der Zeitdauer bzw. der Nutzungsdauer bis ein Filter ausgewechselt werden muss, weil der Druckabfall über den Filter zu hoch wird, welcher durch die Ansammlung von für die weitere Verarbeitung unerwünschten Bestandteilen ansteigt. Diese Bestandteile können zum Beispiel sowohl nicht gelöste cellulosische Fasern als auch nichtcellulosische Verunreinigungen darstellen. Die konkrete Wahl einer Filterstandzeit unterliegt deshalb gesamtwirtschaftlichen Kosten und Qualität optimierenden Aspekten.

[0050] Das Transfergemisch unterscheidet sich weiterhin vom Ausgangsmaterial dadurch, dass im Transfergemisch durch thermo-mechanische Behandlung im Dünnschichtverdampfer bereits ein Teil der im Ausgangsmaterial vorhandenen Zellulose in Lösung ist.

[0051] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Transfergemisches hat den Vorteil, dass das Produkt im Dünnschichtverdampfer immer über einen ausreichend hohen Wasseranteil verfügt und somit eine wesentliche Überhitzung und bei NMMO als Funktionsflüssigkeit einem daraus folgenden potentiellen Explosionsrisiko vorgebeugt wird und so die Heiztemperatur gegen die Austragsseite des Dünnschichtverdampfers hin nicht oder nicht wesentlich abgesenkt werden muss, sondern dass immer eine für einen thermischen Energieeintrag notwendige Temperaturdifferenz, also der Differenz zwischen Heiztemperatur und Produkttemperatur, von mindestens 20K, vorzugsweise 50K und idealerweise 70K besteht, bei Vermeidung einer wesentlichen Überhitzung. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass daraus durch geringere Viskosität und die Vermeidung einer Ansammlung des Produkts auf der Auslassseite des Dünnschichtverdampfers vor dem Auslass eine geringere mechanische Belastung der Verdampferwelle des Dünnschichtverdampfers resultiert, sodass der Dünnschichtverdampfer kostengünstiger realisiert werden kann. Dies steigert die maximale Wasserverdampfungsmenge pro Heizfläche von Dünnschichtverdampfern bei gleichzeitig niedrigeren Energiekosten und günstigerer Bauweise. Die günstigere Bauweise ergibt sich beispielsweise daraus, dass herkömmliche Dünnschichtverdampfer grösser ausgeführt werden können und somit mehr Material verarbeitet werden kann als dies bisher möglich war. Somit steigern sich sowohl die höhere Wasserverdampfungsmenge pro Heizfläche als auch die grössere Bauweise, also die Produktionskapazität pro Produktionslinie.

[0052] Vorteilhaft ist hierbei auch, die erhöhte Energieeffizienz und Prozesssicherheit nicht nur für den Prozessschritt der Herstellung einer konzentrierten Zellstoffsuspension in einem Dünnschichtverdampfer sondern auch in Kombination mit einem geeigneten nachfolgenden Prozessorgan wie vorzugsweise einem Mischknetter für die gesamte Überführung eines Ausgangsmaterial in eine Formlösung.

[0053] Als Funktionsflüssigkeit für das Ausgangsmaterial wird erfindungsgemäß eine IL oder NMMO beigegeben. Die Funktionsflüssigkeit dient dazu, die Zellulose bei entsprechenden Voraussetzungen zu lösen.

[0054] In dem Verfahren kann beispielsweise das Transfergemisch an ein nachfolgendes Prozessorgan weitergegeben werden. Bei dem nachfolgenden Prozessorgan kann es sich um die bereits beschriebenen Prozessorgane wie den Mischknetter oder den weiteren Dünnschichtverdampfer handeln. Das nachfolgende Prozessorgan soll dabei das Transfergemisch zu einer Formlösung weiterverarbeiten. Eine vorzugsweise Ausführungsform des Transfergemisches wird dabei so gewählt und die Praxis hat gezeigt, dass die Viskosität des Transfergemisches nicht nur niedrig genug ist, dass eine wesentliche Überhitzung im Dünnschichtverdampfer vermieden wird, sondern auch gross genug, dass der durch Reibung erfolgende mechanische Energieeintrag beim Mischknetter so hoch ist, dass der Bedarf an - den mechanischen Energieeintrag ergänzendem - thermischem Energieeintrag in den Mischknetter so gering ist, dass die Aufbauten der Knetter-

welle nicht dem thermischen Wärmeaustausch dienen müssen, sondern heizhohlraumfrei gestaltet werden können. Dies ermöglicht eine deutlich einfachere, günstigere und schnellere Bauweise der Knetерwelle.

[0055] Das Transfergemisch ist deshalb so gewählt, dass es über eine Wasserkonzentration verfügt, dass mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist bzw. mindestens eine der folgenden erfindungsgemäßen Ausführungsvarianten gegeben ist:

(1) Im Fall eines Dünnschichtverdampfers zur Reduktion der Wasserkonzentration durch Verdampfung zur Herstellung eines Transfergemisches wird insbesondere gegen den Austrag hin die Temperatur der Heizfläche nicht wesentlich gegenüber dem Eintrag abgesenkt und das Transfergemisch erfährt keine wesentliche Überhitzung.

(2) Im Fall von NMMO als Funktionsflüssigkeit entspricht der Wasseranteil des Transfergemisches im allgemeinen den folgenden Bedingungen:

$$\text{maximal } x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,235 x_{\text{Cell}} + 0,235$$

$$\text{minimal } x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,59 x_{\text{Cell}} + 0,2047$$

[0056] Noch bevorzugter ist das Ausbringen des Transfergemisches bei den bevorzugten Zusammensetzung von

$$\text{maximal } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2864 x_{\text{Cell}}^2 - 0,6786 x_{\text{Cell}} + 0,2288$$

$$\text{minimal } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2864 x_{\text{Cell}}^2 - 0,6786 x_{\text{Cell}} + 0,2188$$

[0057] Vorzugsweise ist das Transfergemisch so gewählt, dass - in Ergänzung zu (1) und (2) oben - es über eine Wasserkonzentration verfügt, dass zudem gilt:

(3) Im Fall eines Mischkneters als direkt oder indirekt dem Dünnschichtverdampfer nachfolgenden Prozessorgan ist der Mischknetер mit mindestens einer Knetерwelle ausgerüstet, deren Aufbauten nicht beheizbar ausgeführt sein müssen, und das Transfergemisch verfügt über genügend Viskosität, um mittels mechanischem Energieeintrag, in Ergänzung zum thermischen Energieeintrag über eine beheizbare Knetерwelle des Mischkneters und ein beheizbares Gehäuse des Mischkneters, die im Mischknetер erforderliche Verdampfungsleistung zur Herstellung einer Formlösung zu erreichen.

[0058] Das Ausgangsmaterial liegt als Gemisch aus Zellulose, Wasser und Funktionsflüssigkeit vor, dessen Zusammensetzung stark variieren kann.

[0059] Das Ausgangsmaterial wird dabei von der Einspeisung zu dem Auslass ein Transfergemisch.

[0060] Im erfindungsgemäßen Transfergemisch liegt die Zellulose teilgelöst vor und im Fall von NMMO als Funktionsflüssigkeit kann der Wasseranteil im NMMO der mathematischen Formel entnommen werden.

[0061] Die Formeln zur Beschreibung des Transfergemisches beziehen sich auf die Herstellung eines Transfergemisches unter thermo-mechanischen Bedingungen, die einen risikoarmen Betrieb des Dünnschichtverdampfers zulassen und haben sich in der Praxis bewährt. Aufgrund der erläuterten Einflüsse auf die Lösegeschwindigkeit der Zellulose ist es jedoch möglich, dass die Formel eine spinnbare Lösung voraussagt, während in der Praxis trotz geringer Wassergehalte noch ein erfindungsgemäßes Transfergemisch mit ungelösten cellulosischen Bestandteilen vorliegt, da eine spezielle thermo-mechanische Behandlung gewählt wurde, wie beispielweise sehr kurze Zeiten des Produkts zwischen Einspeisung und Auslass. Solch thermo-mechanische Behandlungen gehen aufgrund des damit einhergehenden geringeren Wassergehaltes im Transfergemisch gleichzeitig aber mit einem erhöhten Prozessrisiko durch wesentliche Überhitzung und explosionsartige Zersetzung einher.

[0062] Das kann ausserdem erfindungsgemäß auch bedeuten, dass das Ausgangsmaterial auch bei Zusammensetzungen innerhalb des Konzentrationsbereich dem Dünnschichtverdampfer zugeführt wird, welcher das allgemeine Transfergemisch beschreibt. Üblicherweise entsteht erst durch die prozessspezifische thermo-mechanische Behandlung des Ausgangsmaterials im Dünnschichtverdampfer (erhöhte Temperatur und Schereinwirkung) ein Transfergemisch, das sich durch eine teilweise Lösung des Zellstoffes kennzeichnet.

[0063] Der Auslass mündet in ein nachfolgendes Prozessorgan, welches vorzugsweise besser geeignet ist als der Dünnschichtverdampfer zur sicheren Überführung des Transfergemischs in eine Formlösung. Ein solches nachfolgendes Prozessorgan kann hierbei, wie oben beschrieben, ein Mischknetter sein. Der Mischknetter ist insbesondere Dank guter Hochviskosmischeigenschaften und effektivem mechanischem Energieeintrag über die Knetterwelle, deren Drehzahl schnell eingestellt und auch schnell wieder - nötigenfalls bis auf Null - zurückgenommen werden kann, besonders gut geeignet als nachfolgendes Prozessorgan. Vorteilhaft ist dabei auch, dass der Mischknetter mit grosser Genauigkeit und sicher die Temperatur regeln kann und dadurch im Regelfall - Kühlung bzw. Wärmeabfuhr vermeidet.

[0064] In einem anderen Ausführungsbeispiel passiert das Transfergemisch zunächst ein nachfolgendes Transferorgan. Anschliessend wird das Transfergemisch an das nachfolgende Prozessorgan weitergegeben.

[0065] Somit gilt die erhöhte Energieeffizienz und Prozesssicherheit nicht nur für den Prozessschritt der Herstellung des Transfergemischs, sondern auch in Kombination mit einem geeigneten nachfolgenden Prozessorgan für die gesamte Überführung eines Ausgangsmaterial in eine Formlösung.

[0066] Als nachfolgendes Prozessorgan kommt - unter Inkaufnahme oben erwähnter Nachteile - auch ein weiterer Dünnschichtverdampfer in Betracht, wobei hierdurch der Dünnschichtverdampfer in seiner Gesamtkonstruktion auf das Erreichen des Transfergemisches ausgelegt werden kann und der weitere Dünnschichtverdampfer durch seine weitere Gesamtkonstruktion, wie Gesamtlänge, Anwinkelung seiner Wischblätter oder dergleichen an die Verarbeitung des Transfergemisches angepasst sein kann. Das nachfolgende Prozessorgan ist dabei derart definiert, dass das verarbeitende Prozessorgan das Transfergemisch zu einer Formlösung weiterverarbeitet. Die Formlösung kann dann beispielsweise zum Verspinnen genutzt werden.

[0067] Die Materialeigenschaften anhand oben aufgeführter Formeln zur Beschreibung des allgemeinen Transferbereiches ergeben sich aus den folgenden Untersuchungen. Der maximale Wasseranteil x_{H_2O} beschreibt diejenige Zusammensetzung, die bei der Betrachtung von Wasser und NMMO dem Di-Hydrat entspricht. NMMO-Moleküle besitzen die Fähigkeit, zwei Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Die Wasserstoffbrückenbindungen führen zum einen zur Bildung von Strukturen mit darüber gebundenen Wassermolekülen und zum anderen zum Lösen von Zellulosemolekülen. Ab einem Verhältnis von weniger als zwei Wassermolekülen pro NMMO-Molekül besteht dadurch theoretisch eine Lösefähigkeit des NMMOs für Zellulosemoleküle. Dies grenzt das Transfergemisch als obere Wassergehaltsgrenze von der reinen Suspension ab. So ist beispielsweise auch in der Literatur beschrieben, dass sich bei entsprechender thermomechanischer Behandlung bereits bei NMMO-Wasser-Konzentrationen von ca. 75% ein Teil Cellulose in Lösung befinden.

[0068] Der minimale Wasseranteil x_{H_2O} beschreibt für den Fachmann angelehnt an die US 4,196,282 A diejenige Zusammensetzung, bei der nach visueller Untersuchung das erste Mal eine vollständige Auflösung der Zellulose im Gemisch Zellulose-Wasser-NMMO beobachtet werden konnte. Sie grenzt das Transfergemisch somit von der vollständigen Formlösung ab. Die in der US 4,196,282 A in Bezug auf NMMO als Funktionsflüssigkeit getätigten Aussagen werden durch Ergebnisse und Beobachtungen aus industriellen Anwendungen und Versuchen der Erfinder im Technikumsmasstab bestätigt. Die beiden dargelegten Formeln umschliessen folglich den Bereich des allgemeinen Transfergemisches.

[0069] Zur Beschreibung der Materialeigenschaften des bevorzugten Transferbereiches ist bezüglich des minimalen Wassergehaltes auf die US 4,196,282 A zu verweisen. Die Kurve beschreibt daran angelehnt das 95%-Vertrauensintervall des minimalen Wasseranteils des allgemeinen Transferbereiches und grenzt sich somit weiter von dem sicheren Zustand einer vollständigen Formlösung ab. Die Formel zur Beschreibung des maximalen Wasseranteils x_{H_2O} des bevorzugten Transferbereiches beruht auf Ergebnissen aus industriellen Anwendungen des Direktlöseverfahrens und Datenerhebungen aus Versuchsreihen der Erfinder im Technikumsmasstab. Sie markiert die obere Grenze des Transferbereiches, innerhalb dessen eine optimale Ausnutzung der spezifischen prozessrelevanten Dünnschichtverdampfer-Merkmale gewährleistet ist.

[0070] Bei der allgemeinen Zusammensetzung und auch der bevorzugten Zusammensetzung ist das Transfergemisch in einem Vor-Lösungs-Zustand. Somit ist auch erreicht worden, dass das Verfahren zur Herstellung von Lyocell unter optimalen Betriebsparametern des Dünnschichtverdampfers erfolgt ist und die vergleichsweise schwierigen Materialzustände des Lyocell vermieden werden, wenn es beispielsweise im Dünnschichtverdampfer zu Verkrustungen kommt oder eine Übertrocknung oder Zersetzung stattfindet. Diese problematischen Materialzustände lassen sich in dem nachfolgenden Prozessorgan relativ einfach ver-

hindern, weil das nachfolgende Prozessorgan in der Regel beispielsweise für höhere Drehmomente sowie die Vermeidung von Krustenbildung ausgelegt ist.

[0071] Bei der allgemeinen Zusammensetzung ist ein Ausbringen des Transfergemisches bereits vorteilhaft, weil ausreichend Wasser verdampft ist, sodass ein Transfergemisch entsteht und eine Weiterverarbeitung zur Lösung in dem nachfolgenden Prozessorgan in einer relativ kurzen Prozesszeit erfolgen kann.

[0072] Bei der bevorzugten Zusammensetzung des Transfergemisches liegt der maximale Anteil an Wasser, im Vergleich zur Definition des allgemeinen Transfergemisches, bereits näher an der vollständigen Lösung. Der minimale Anteil an Wasser hat andererseits aber einen grösseren Abstand zu dieser vollständigen Lösung.

[0073] So kann die Weiterverarbeitung in einer kurzen Prozesszeit realisiert werden und gleichzeitig das Risiko der Übertrocknung des Materials im Dünnschichtverdampfer weiter gesenkt werden. In beiden Fällen ist das Transfergemisch aber eine mehrere Minuten dauernde Verarbeitungszeit, während welcher das Produkt durch Mischen homogenisiert und gegebenenfalls restliches Wasser verdampft wird, von einer form- bzw. spinnbaren Lösung entfernt, sodass der Dünnschichtverdampfer mit den oben beschriebenen bevorzugten Betriebseigenschaften betrieben werden kann.

[0074] Das Produkt und somit auch das Ausgangsmaterial beinhaltet im Wesentlichen aus Zellulose, Wasser und einer Funktionsflüssigkeit. Daneben beinhaltet das Produkt weitere Chemikalien wie Stabilisatoren etc., auf deren Aufzählung im Einzelnen im Rahmen der Erfindung verzichtet werden kann, da sie dem Fachmann bekannt sind und für jeden einzelnen Fall der Anwendung angepasst werden können.

[0075] Ausserdem wird ein Dünnschichtverdampfer zur Verarbeitung eines Ausgangsmaterials zu einem Transfergemisch nach dem Direktlöseverfahren beansprucht. Dabei weist der Dünnschichtverdampfer eine Einspeisung, ein Gehäuse und einen Auslass auf, wobei die Einspeisung das Ausgangsmaterial oder das Produkt aus im Wesentlichen Zellulose, Wasser und einer Funktionsflüssigkeit in das Gehäuse einbringt, wobei eine in dem Gehäuse angeordnete Verdampferwelle rotierend das Produkt über das beheizte Innere des Gehäuses wischt, wobei sich das Produkt erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft, sodass das Transfergemisch entsteht, wobei erfindungsgemäss alle produktberührten Heizflächen des Dünnschichtverdampfers mit einer Heiztemperatur beaufschlagt sind, die mindestens 20K oberhalb der Temperatur des Produkts liegen.

[0076] In einem anderen erfindungsgemässen Dünnschichtverdampfer zur Verarbeitung eines Ausgangsmaterials zu einem Transfergemisch nach dem Direktlöseverfahren mit einer Einspeisung, einem Gehäuse und einem Auslass, wobei die Einspeisung das Produkt aus im Wesentlichen Zellulose, Wasser und N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO) in das Gehäuse einbringt, wobei eine in dem Gehäuse angeordnete Verdampferwelle rotierend das Produkt über das beheizte Innere des Gehäuses wischt, wobei sich das Produkt erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft, sodass das Transfergemisch entsteht, wobei bei Erreichen der Zusammensetzung des Transfergemisches von

maximal $x_{H_2O} = -0,235 x_{Cell} + 0,235$ und

minimal $x_{H_2O} = -0,59 x_{Cell} + 0,2047$

das Transfergemisch durch den Auslass weitergebbar ist. Das bedeutet, dass der Dünnschichtverdampfer derart eingestellt ist, dass beim Erreichen der Parameter des Transfergemisches der Auslass automatisch oder geführt durchschritten ist und eine weitere Verarbeitung oder ein Transport mit mindestens einem nachfolgenden Transferorgan wirkverbunden ist oder das Transfergemisch mit einem nachfolgenden Prozessorgan wirkverbunden ist.

[0077] Eine noch bevorzugtere Zusammensetzung des Transfergemisches ist gegeben, wenn das Transfergemisch

maximal $x_{H_2O} = 0,2864 x_{Cell}^2 - 0,6786 x_{Cell} + 0,2288$

minimal $x_{H_2O} = 0,2864 x_{Cell}^2 - 0,6786 x_{Cell} + 0,2188$ aufweist.

[0078] Die übrigen Ausführungen zum erfindungsgemässen Verfahren gelten auch für den Dünnschichtverdampfer, vor allem wenn die identischen Merkmale identisch bezeichnet sind.

Figurenliste

[0079] Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnungen; diese zeigen in:

Fig. 1 ein Schaubild über die bevorzugten Materialeigenschaften eines Transfergemisches.

Fig. 2 ein Schaubild über die allgemeinen Materialeigenschaften eines Transfergemisches.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0080] Gegenstand dieses Beispiels ist die Herstellung einer Formlösung mit einem Zellulosegehalt von 12 wt% mit Hilfe des Direktlöseverfahrens. Als Funktionsflüssigkeit dient in diesem Beispiel NMMO. Alle nachfolgenden Anteilsangaben beziehen sich auf die Gesamtmasse des Zellulose-NMMO-Wasser-Gemisches. Ein Ausgangsmaterial mit einem Zelluloseanteil von ca. 7.2 wt% wird aus Zellulose und wässriger NMMO-Lösung hergestellt, sodass sich ein NMMO-Anteil von ca. 46.1 wt% ergibt. Dieses Ausgangsmaterial wird in einen Dünnschichtverdampfer eingebracht und dort zu einem Transfergemisch aufkonzentriert. Der Dünnschichtverdampfer wird im Beispiel bei einem Prozessdruck von 70 mbara betrieben, sodass die Gleichgewichtstemperatur des Ausgangsmaterials bei ca. 43 °C liegt. Die Heiztemperatur des Dünnschichtverdampfers beträgt 130°C. Im vorliegenden Beispiel erfolgt der Transfer des Gemisches innerhalb des bevorzugten Transferbereiches bei einem Zelluloseanteil von ca. 11.5 wt% und ein NMMO-Anteil von ca. 73.9 wt%. Bei den vorliegenden Prozessbedingungen entspricht dies einer Gleichgewichtstemperatur des Transfergemisches von ca. 100 °C. Das Verhältnis von Wasser und NMMO entspricht an diesem Punkt ungefähr dem eines 1.3-Hydrates. Das durch den Dünnschichtverdampfer bereitgestellte Transfergemisch wird nachfolgend in einen Mischknetzer verbracht. Dort erfolgt eine abschliessende Aufkonzentrierung des Gemisches durch Verdampfen und eine Homogenisierung, sodass eine vollständige Formlösung entsteht. Die Formlösung verlässt den Mischknetzer mit einem Zelluloseanteil von 12.0 wt%, einem NMMO-Anteil von ca. 77.0 wt% und einer Temperatur von ca. 107 °C.

Beispiel 2

[0081] Gegenstand dieses Beispiels ist die Herstellung einer Formlösung mit einem Zellulosegehalt von 12 wt% mit Hilfe des Direktlöseverfahrens. Als Funktionsflüssigkeit dient in diesem Beispiel eine ionische Flüssigkeit. Alle nachfolgenden Anteilsangaben beziehen sich auf die Gesamtmasse des Gemisches. Ein Ausgangsgemisch mit einem Zelluloseanteil von ca. 8.2 wt% wird aus Zellulose und wässriger IL-Lösung hergestellt, sodass sich ein IL-Anteil von ca. 58.6 wt% ergibt. Dieses Ausgangsgemisch wird in einen Dünnschichtverdampfer eingebracht und dort zu einem Transfergemisch aufkonzentriert. Im vorliegenden Beispiel erfolgt der Transfer des Gemisches bei einem Zelluloseanteil von ca. 11.5 wt% und ein IL-Anteil von ca. 79.6 wt%. Das durch den Dünnschichtverdampfer bereitgestellte Transfergemisch wird nachfolgend in einen Mischknetzer verbracht. Dort erfolgt eine abschliessende Aufkonzentrierung des Gemisches durch Verdampfen und eine Homogenisierung, sodass eine vollständige Formlösung entsteht. Die Formlösung verlässt den Mischknetzer mit einem Zelluloseanteil von 12.0 wt% und einem IL-Anteil von ca. 83.0 wt%.

[0082] In **Fig. 1** ist ein Schaubild gezeigt, welches die allgemeine und die bevorzugte Materialzusammensetzung des Transfergemisches zeigt. Dabei weist die allgemeine Zusammensetzung a folgende Parameter von

$$\text{maximal } x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,235 \quad x_{\text{Cell}} + 0,235$$

$$\text{minimal } x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,59 \quad x_{\text{Cell}} + 0,2047$$

auf und zeigt damit einen größeren Spielraum als die bevorzugte Zusammensetzung b, welche folgende Parameter von

$$\text{maximal } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2864 \quad x_{\text{Cell}}^2 - 0,6786 \quad x_{\text{Cell}} + 0,2288$$

$$\text{minimal } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2864 \quad x_{\text{Cell}}^2 - 0,6786 \quad x_{\text{Cell}} + 0,2188$$

aufweist.

[0083] Bei abnehmendem Wassergehalt wird zunächst der Bereich der Lösung L erreicht und bei weiterer Abnahme des Wassergehalts erfolgt die Kristallisation K des NMMOs.

Bezugszeichenliste

- A Allgem. Zusammensetzung des Transfergemisches
- B Bevorzugte Zusammensetzung des Transfergemisches
- K Kristallisation
- L Lösung

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Zitierte Patentliteratur

- WO 1994/006530 A1 [0002, 0004]
- DE 102012103296 A1 [0003]
- WO 2020/249705 A1 [0004]
- WO 2008/154668 A1 [0017]
- WO 96/33302 A [0030]
- WO 2013/156489 A1 [0033, 0035]
- DE 19940521 A1 [0033]
- WO 06/33302 A [0034]
- CH 674472 A5 [0038, 0040]
- DE 4118884 A1 [0038, 0040]
- US 4196282 A [0068, 0069]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Transfergemisches nach dem Direktlöseverfahren in einem Dünnschichtverdampfer (D) mit einer Einspeisung, einem Gehäuse und einem Auslass, wobei die Einspeisung ein Produkt aus im Wesentlichen Zellulose, Wasser und einer Funktionsflüssigkeit in das Gehäuse einbringt, wobei eine in dem Gehäuse (4) angeordnete Verdampferwelle (5) rotierend das Produkt über das beheizte Innere des Gehäuses (4) wischt, wobei sich das Produkt erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft, sodass das Transfergemisch entsteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass

(a) das Transfergemisch ausgetragen wird, bevor das Produkt wesentlich überhitzt und

(b) alle produktberührten Heizflächen des Dünnschichtverdampfers mit einer Heiztemperatur beaufschlagt werden, die mindestens 20K oberhalb der Temperatur des Produkts liegt.

2. Verfahren zur Herstellung eines Transfergemisches nach dem Direktlöseverfahren in einem Dünnschichtverdampfer (D) mit einer Einspeisung, einem Gehäuse und einem Auslass, wobei die Einspeisung ein Produkt aus im Wesentlichen Zellulose, Wasser und N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO) in das Gehäuse einbringt, wobei eine in dem Gehäuse (4) angeordnete Verdampferwelle (5) rotierend das Produkt über das beheizte Innere des Gehäuses (4) wischt, wobei sich das Produkt erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft, sodass das Transfergemisch entsteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung des Transfergemisches

maximal $x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,235 x_{\text{Cell}} + 0,235$ und

minimal $x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,59 x_{\text{Cell}} + 0,2047$ beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Transfergemisch eine bevorzugte Zusammensetzung von

maximal $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2864 x_{\text{Cell}}^2 - 0,6786 x_{\text{Cell}} + 0,2288$

minimal $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2864 x_{\text{Cell}}^2 - 0,6786 x_{\text{Cell}} + 0,2188$

beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Transfergemisch mindestens ein nachfolgendes Transferorgan passiert.

5. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Transfergemisch an ein nachfolgendes Prozessorgan weitergegeben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das nachfolgende Prozessorgan das Transfergemisch zu einer Formlösung weiterverarbeitet.

7. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Maschinensteuerung den Anteil von Wasser, Zellulose und Funktionsflüssigkeit in der Zusammensetzung der Transferlösung von der Einspeisung bis zu dem Auslass überwacht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Maschinensteuerung über Sensoren die Zusammensetzung des Produkts in allen Zuständen bis zum Transfergemisch überwacht.

9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8 gekennzeichnet dadurch, dass das nachfolgende Prozessorgan ein Mischknetter ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, dass der Mischknetter das Transfergemisch durch Wasserverdampfung und Rühren zu einer Formlösung nach dem Direktlöseverfahren weiterverarbeitet, wobei die Wellenaufbauten der Knetterwelle heizhohlraumfrei ausgeführt sind.

11. Dünnschichtverdampfer (D) zur Verarbeitung eines Ausgangsmaterials zu einem Transfergemisch nach dem Direktlöseverfahren mit einer Einspeisung, einem Gehäuse und einem Auslass, wobei die Einspeisung das Produkt aus im Wesentlichen Zellulose, Wasser und einer Funktionsflüssigkeit in das Gehäuse (4) einbringt, wobei eine in dem Gehäuse (4) angeordnete Verdampferwelle (5) rotierend das Pro-

dukt über das beheizte Innere des Gehäuses (4) wischt, wobei sich das Produkt erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft, sodass das Transfergemisch entsteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass alle produktberührten Heizflächen des Dünnschichtverdampfers mit einer Heiztemperatur beaufschlagt sind, die mindestens 20K oberhalb der Temperatur des Produkts liegt.

12. Dünnschichtverdampfer (D) zur Verarbeitung eines Ausgangsmaterials zu einem Transfergemisch nach dem Direktlöseverfahren mit einer Einspeisung, einem Gehäuse und einem Auslass, wobei die Einspeisung das Produkt aus im Wesentlichen Zellulose, Wasser und N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO) in das Gehäuse (4) einbringt, wobei eine in dem Gehäuse (4) angeordnete Verdampferwelle (5) rotierend das Produkt über das beheizte Innere des Gehäuses (4) wischt, wobei sich das Produkt erwärmt und ein Teil des Wassers verdampft, sodass das Transfergemisch entsteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei Erreichen der Zusammensetzung des Transfergemischs von

$$\text{maximal } x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,235 x_{\text{Cell}} + 0,235 \text{ und}$$

$$\text{minimal } x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,59 x_{\text{Cell}} + 0,2047$$

das Transfergemisch durch den Auslass weitergebbar ist.

13. Dünnschichtverdampfer nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Transfergemisch eine bevorzugte Zusammensetzung von

$$\text{maximal } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2864 x_{\text{Cell}}^2 - 0,6786 x_{\text{Cell}} + 0,2288$$

$$\text{minimal } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2864 x_{\text{Cell}}^2 - 0,6786 x_{\text{Cell}} + 0,2188$$

aufweist.

14. Dünnschichtverdampfer (D) nach einem der vorgehenden Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Transfergemisch mit mindestens einem nachfolgenden Transferorgan wirkverbunden ist.

15. Dünnschichtverdampfer (D) nach einem der vorgehenden Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Transfergemisch mit einem nachfolgenden Prozessorgan wirkverbunden ist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

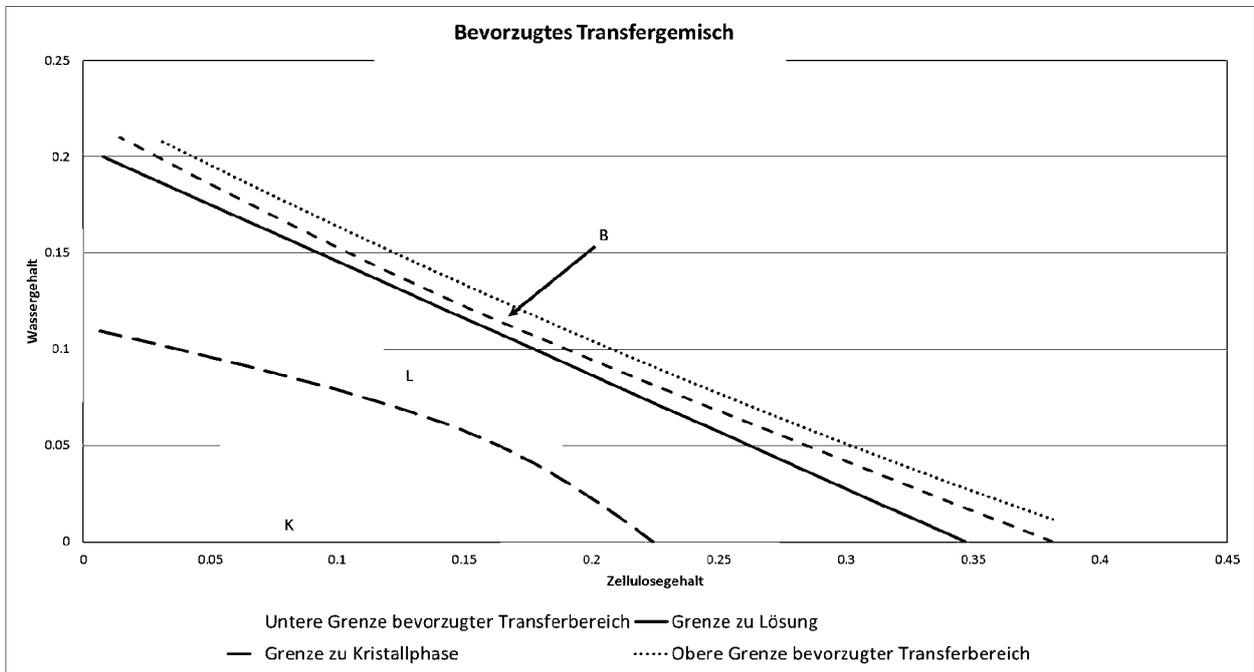


Fig. 1

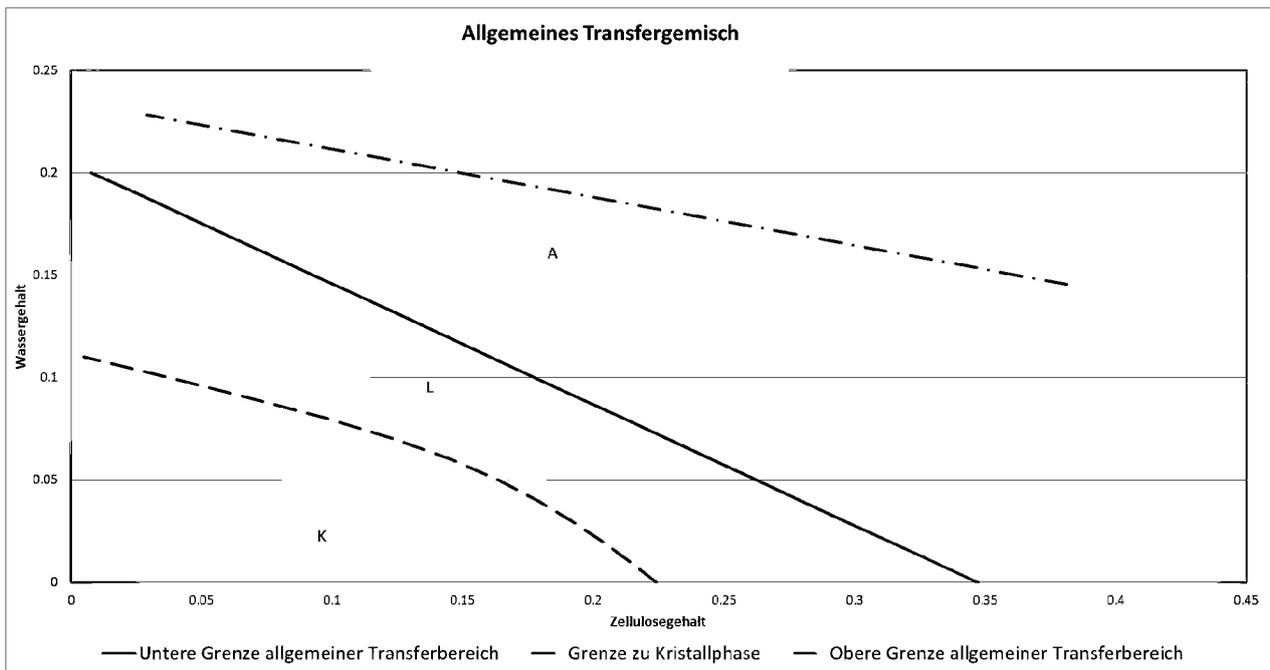


Fig.2