

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391710 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.10.17

(51) Int. Cl. C08B 15/06 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.02.28

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(31) 20215213

(32) 2021.02.26

(33) FI

(86) PCT/FI2022/050126

(87) WO 2022/180309 2022.09.01

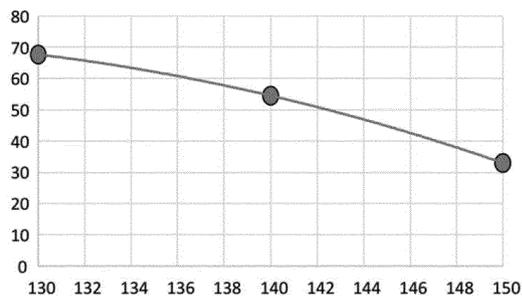
(71) Заявитель:
ИНФИНИТЕД ФАЙБЕР КОМПАНИ
ОЙ (FI)

(72) Изобретатель:

Маланин Эрки, Мякеля Яни, Сирен
Сакари, Стьернберг Мартин, Харлин
Али (FI)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) В соответствии с приведенным в качестве примера аспектом настоящего изобретения предложен способ получения карбамата целлюлозы в водной фазе. Способ включает стадии а) обеспечения сырья целлюлозы; b) обеспечения мочевины; с) смешивания целлюлозы и мочевины с получением смеси; d) подвергания смеси пониженному давлению не более 350 мбар (абс.); е) нагревания смеси до температуры от 130 до 150°C для подвергания целлюлозы реакции с мочевиной с получением карбамата целлюлозы; f) сброса давления; g) извлечения карбамата целлюлозы и h) промывания карбамата целлюлозы водой для удаления водорастворимых азотистых соединений, при этом водорастворимые азотистые соединения составляют не более 12%, предпочтительно 6% или менее, от общей массы карбамата целлюлозы и водорастворимых азотистых соединений.



A1

202391710

202391710

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[001] Настоящий способ относится к способу получения карбамата
5 целлюлозы.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[002] Целлюлоза представляет собой наиболее широко применяемый в мире биополимер и находит применение в различных отраслях промышленности, таких как
10 производство бумаги и картона, а также в текстильной промышленности как в виде целлюлозы, так и в виде производных целлюлозы, таких как карбамат целлюлозы, ацетат целлюлозы, простые эфиры и сложные эфиры. Растворение целлюлозы затруднено из-за ее полукристаллической структуры, прочных водородных связей в полимерных пленках и наличия в полимере как гидрофильных, так и гидрофобных
15 концов. По указанной причине целлюлоза требует либо модификации структуры путем дериватизации, либо раскрытия волокон и повышения реакционной способности.

[003] В данной области техники известно несколько способов дериватизации, наиболее известным из которых, возможно, является вискозный способ, в котором
20 целлюлозу сначала обрабатывают щелочью, а затем дисульфидом углерода с получением ксантогената целлюлозы. Вискозного способа все больше и больше избегают из-за токсичной природы дисульфида углерода и нежелательного воздействия на окружающую среду, которое оказывает вискозный способ. Все больше и больше обращаются к другим способам дериватизации, особенно к тем способам,
25 которые являются недорогими, не имеют проблем токсичности и проблем воздействия на окружающую среду, связанных с вискозным способом, и при этом их можно осуществлять с применением доступной инфраструктуры, например, можно осуществлять на фабриках мокрого прядения вискозы.

[004] Способ карбамирования для получения карбамата целлюлозы является
30 одним из таких способов дериватизации. Карбамат целлюлозы получают путем

взаимодействия целлюлозы с мочевиной. Способы получения карбамата целлюлозы описаны, например, в патентах Финляндии №№ 112869 и 112795 и в международной заявке на патент. В одном таком примере целлюлозу пропитывают мочевиной и реакцию между целлюлозой и мочевиной проводят в смеси целлюлозы, жидкости, мочевины и необязательно пероксида водорода.

[005] В способах карбамирования образуются вредные побочные продукты, такие как биурет и карбамат аммония, которые отрицательно влияют на выход карбамата целлюлозы и его чистоту. Побочные продукты способствуют неконтролируемому снижению степени полимеризации (СП) карбамата целлюлозы в способе карбамирования, недостатку желаемой растворимости в водных щелочных растворах при получении прядильного раствора карбамата целлюлозы и тем самым отрицательно влияют на пригодность получаемого карбамата целлюлозы.

[006] Удаление азотистых побочных продуктов и непрореагировавшей мочевины описано в патенте Финляндии № 128164. Потоки отходов, содержащие азотистые побочные продукты и непрореагировавшую мочевину, можно направлять на выпарную установку для получения сухих удобрений. Тем не менее, выпаривание является энергоемким процессом, и в дополнение к потерям мочевины в результате реакции карбамирования добавляется дополнительная экономическая проблема, требующая решения. Получение сухих удобрений не решает проблему, связанную с одним из таких азотистых побочных продуктов, т.е. биуретом, который может являться ядовитым для растений в зависимости, например, от почвенных условий.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[007] Целью настоящего изобретения является преодоление по меньшей мере некоторых из проблем, описанных выше, и предложение способа получения карбамата целлюлозы. Способ включает смешивание целлюлозы и мочевины и реакцию в полученной смеси с получением карбамата целлюлозы.

[008] Настоящее изобретение определяется отличительными признаками независимых пунктов формулы изобретения. Некоторые конкретные варианты реализации определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

[009] В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предложен способ получения карбамата целлюлозы в водной фазе, включающий стадии обеспечения сырья целлюлозы, обеспечения мочевины, смешивания целлюлозы и мочевины с получением смеси, подвергания смеси пониженному давлению не более 5 350 мбар (абс.), нагревания смеси до температуры от 130 до 150°C для подвергания целлюлозы реакции с мочевиной с получением карбамата целлюлозы, сброса давления, извлечения карбамата целлюлозы и промывания карбамата целлюлозы водой для удаления водорастворимых азотистых соединений, при этом водорастворимые азотистые соединения составляют не более 12%, предпочтительно 10 6% или менее, от общей массы карбамата целлюлозы и водорастворимых азотистых соединений.

[0010] При помощи настоящего изобретения достигают значительных преимуществ. В настоящем изобретении предложен способ получения карбамата целлюлозы. При помощи настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что 15 высококачественный карбамат целлюлозы, подходящий для применения в прядильных растворах, можно получать с высоким выходом при помощи экономичного и надежного способа при пониженном давлении. Также неожиданно было обнаружено, что образование нежелательных азотистых побочных продуктов, таких как биурет и карбамат аммония, сводится к минимуму при помощи настоящего 20 изобретения. Поскольку образование нежелательных побочных продуктов сведено к минимуму, большее количество мочевины можно возвращать в процесс.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0011] Фигура 1 представляет собой график зависимости процентного 25 содержания мочевины от температуры и демонстрирует количество мочевины, присутствующей в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования при пониженном давлении 250 мбар (абс.) при температурах в диапазоне от 130 до 150°C в соответствии с по меньшей мере некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.

30 [0012] Фигура 2 представляет собой график зависимости процентного содержания биурета от температуры и демонстрирует количество биурета,

присутствующего в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования при пониженном давлении 250 мбар (абс.) при температурах в диапазоне от 130 до 150°C в соответствии с по меньшей мере некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.

5 **[0013]** Фигура 3 представляет собой график зависимости процентного содержания азотистых соединений, отличных от мочевины и биурета, таких как карбамат аммония, от температуры и демонстрирует общее количество азотистых соединений, отличных от мочевины и биурета, таких как карбамат аммония, присутствующих в непрореагировавшей промывной фракции, в способах
10 карбамирования при пониженном давлении 250 мбар (абс.) при температурах в диапазоне от 130 до 150°C в соответствии с по меньшей мере некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.

[0014] Фигура 4 представляет собой график зависимости процентного содержания мочевины от давления и демонстрирует количество мочевины,
15 присутствующей в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования при пониженном давлении в диапазоне 500-50 мбар (абс.) в соответствии с по меньшей мере некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.

[0015] Фигура 5 представляет собой график зависимости процентного содержания биурета от давления и демонстрирует количество биурета,
20 присутствующего в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования при пониженном давлении в диапазоне 500-50 мбар (абс.) в соответствии с по меньшей мере некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.

25 **[0016]** Фигура 6 представляет собой график зависимости процентного содержания азотистых соединений, отличных от мочевины и биурета, таких как карбамат аммония, от давления и демонстрирует общее количество азотистых соединений, отличных от мочевины и биурета, таких как карбамат аммония, присутствующих в непрореагировавшей промывной фракции, в способах
30 карбамирования при пониженном давлении в диапазоне 500-50 мбар (абс.) в соответствии с по меньшей мере некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.

[0017] Фигура 7 представляет собой график зависимости коэффициента фильтруемости (K_R) от температуры карбамирования и иллюстрирует качество прядильных растворов, полученных путем карбамирования при нормальном атмосферном давлении 1013 мбар (абс.) и при пониженном давлении 250 мбар (абс.).

5

ВАРИАНТЫ РЕАЛИЗАЦИИ

Определения

[0018] “Целлюлозная масса высокой концентрации” представляет собой целлюлозную массу, которая содержит более 5 масс.% твердой целлюлозы и жидкость, обычно более 20 масс.% жидкость.

[0019] “Целлюлозная масса сверхвысокой концентрации” представляет собой целлюлозную массу, которая содержит более 20 масс.% твердой целлюлозы и жидкость, которая не выделяет свободную воду.

[0020] Для целей вариантов реализации настоящего изобретения целлюлоза обозначает целлюлозные материалы, подходящие для карбамирования, включая источники целлюлозы, выбранные из группы, состоящей из химической целлюлозы или растворимой целлюлозы, полученной из древесных пород, таких как сосна, ель, береза, бук, осина, клен, лиственница, акация, эвкалипт, гемлок, тупело и дуб, или недревесных материалов, таких как волокна стеблей (пшеничная солома, рисовая солома, ячменная солома, бамбук, багасса и тростник), и их смесей. Источником сырья может являться первичная форма химической и/или растворимой целлюлозы и/или переработанное сырье, такое как переработанная бумага и/или картон, содержащие химическую целлюлозу или целлюлозу растворимого типа. Кроме того, целлюлоза включает целлюлозные натуральные растительные волокна и их смеси, как таковые или в форме химической целлюлозы и/или растворимой целлюлозы или целлюлозы растворимого типа, такой как хлопковая целлюлоза, представляющая собой источник целлюлозы. Источником натуральных растительных волокон могут являться их первичные формы и/или текстиль, содержащий натуральные растительные волокна, и/или текстиль, содержащий переработанные натуральные волокна. Натуральные растительные волокна включают волокна семян, такие как хлопок и капок; лубяные волокна, такие как пенька, джут, кенаф, рами, абака и лен

(кудель); волокна листьев, такие как манильская пенька, сизаль, ананасовое волокно и банановое волокно; фруктовые волокна, такие как кокосовое волокно, и их смеси.

[0021] Настоящее изобретение относится к способу получения карбамата целлюлозы. При помощи вариантов реализации было неожиданно обнаружено, что количество нежелательных азотистых побочных продуктов в потоках, содержащих непрореагировавшую мочевины, сводится к минимуму, тем самым облегчая или уменьшая необходимость их удаления до того, как непрореагировавшая мочевина будет извлечена или направлена на дальнейшую переработку. Некоторые азотистые побочные продукты образуются в реакции карбамирования независимо от выбранного способа синтеза. Таким образом, в процессе накапливаются побочные продукты или другие примеси.

[0022] Фигура 1 представляет собой график, иллюстрирующий количество мочевины, рассчитанное как процентное содержание в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования, проводимых при 250 мбар (абс.). Процессы проводят при 130, 140 и 150°C. Как видно из графика, доля мочевины, присутствующей в непрореагировавшей промывной фракции, представленная в процентах от общей массы непрореагировавшей промывной фракции, уменьшается при повышении температуры, применяемой при карбамировании. Поскольку доля мочевины в непрореагировавшей промывной фракции уменьшается, количество нежелательных побочных продуктов, таких как биурет и другие азотистые побочные продукты, такие как карбамат аммония, в непрореагировавшей промывной фракции увеличивается.

[0023] Фигура 2 представляет собой график, иллюстрирующий количество биурета, рассчитанное как процентное содержание в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования, проводимых при 250 мбар (абс.). Процессы проводят при 130, 140 и 150°C. Как видно из графика, доля биурета, присутствующего в непрореагировавшей промывной фракции, представленная в процентах от общей массы непрореагировавшей промывной фракции, увеличивается при повышении температуры при карбамировании, т.е. при проведении карбамирования при более высоких температурах образуется больше нежелательного биурета.

[0024] Фигура 3 представляет собой график, иллюстрирующий общее количество азотистых соединений, отличных от мочевины и биурета, например,

- побочных продуктов, таких как карбамат аммония, рассчитанное как процентное содержание в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования, проводимых при 250 мбар (абс.). Процессы проводят при 130, 140 и 150°C. Как видно из графика, доля других азотистых побочных продуктов, таких как карбамат аммония,
- 5 присутствующих в непрореагировавшей промывной фракции, представленная в процентах от общей массы непрореагировавшей промывной фракции, увеличивается при повышении температуры при карбамировании, т.е. при проведении карбамирования при более высоких температурах образуется больше нежелательных азотистых побочных продуктов, таких как карбамат аммония.
- 10 **[0025]** Фигура 4 представляет собой график, иллюстрирующий количество мочевины, рассчитанное как процентное содержание в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования, в зависимости от давления. Как видно из графика, доля мочевины, присутствующей в непрореагировавшей промывной фракции, представленная в процентах от общей массы
- 15 непрореагировавшей промывной фракции, увеличивается при снижении давления при карбамировании. По мере увеличения доли мочевины в непрореагировавшей промывной фракции количество нежелательных побочных продуктов, таких как биурет и другие азотистые побочные продукты, такие как карбамат аммония, в непрореагировавшей промывной фракции уменьшается.
- 20 **[0026]** Фигура 5 представляет собой график, иллюстрирующий количество биурета, рассчитанное как процентное содержание в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования, в зависимости от давления. Как видно из графика, доля биурета, присутствующего в непрореагировавшей промывной фракции, представленная в процентах от общей массы непрореагировавшей промывной
- 25 фракции, уменьшается при снижении давления при карбамировании, т.е. при проведении карбамирования при более низком давлении образуется меньше нежелательного биурета.
- [0027]** Фигура 6 представляет собой график, иллюстрирующий общее количество азотистых соединений, отличных от мочевины и биурета, например,
- 30 побочных продуктов, таких как карбамат аммония, рассчитанное как процентное содержание в непрореагировавшей промывной фракции, в способах карбамирования, в зависимости от давления. Как видно из графика, доля других азотистых побочных

продуктов, таких как карбамат аммония, присутствующих в непрореагировавшей промывной фракции, представленная в процентах от общей массы непрореагировавшей промывной фракции, уменьшается при снижении давления при карбамировании, т.е. при проведении карбамирования при более низком давлении
5 образуется меньше нежелательных азотистых соединений, таких как карбамат аммония.

[0028] Фигура 7 представляет собой график, демонстрирующий фильтруемость прядильных растворов карбамата целлюлозы, полученных при нормальном атмосферном давлении 1013 мбар (абс.) и при пониженном давлении 250 мбар (абс.)
10 при температурах в диапазоне от 130 до 150°C. Коэффициент K_R , который соответствует значению K_w с поправкой на вязкость, указывает на фильтруемость растворов карбамата целлюлозы. Чем ниже значение, тем меньше количество засоряющих фильтр нереакционноспособных частиц размером > 10 мкм, обнаруженных в выделенном растворе карбамата целлюлозы. Как видно,
15 фильтруемость прядильного раствора, полученного путем карбамирования при пониженном давлении 250 мбар (абс.), остается стабильной при всех температурах в диапазоне, тогда как качество прядильного раствора, полученного путем карбамирования при нормальном атмосферном давлении, значительно ухудшается при получении при температурах выше 140°C.

[0029] Как описано выше, настоящая технология относится к способу получения карбамата целлюлозы. В одном варианте реализации способ получения карбамата целлюлозы включает стадии: а) обеспечения сырья целлюлозы; б) обеспечения мочевины; с) смешивания целлюлозы и мочевины с получением смеси;
20 д) подвергания смеси пониженному давлению не более 350 мбар (абс.); е) нагревания смеси до температуры от 130 до 150°C для подвергания целлюлозы реакции с мочевиной с получением карбамата целлюлозы; ф) сброса давления; г) извлечения карбамата целлюлозы и h) промывания карбамата целлюлозы водой для удаления водорастворимых азотистых соединений, при этом водорастворимые азотистые соединения составляют не более 12%, предпочтительно 6% или менее, от общей
25 массы карбамата целлюлозы и водорастворимых азотистых соединений.
30

[0030] Карбамат целлюлозы обычно получают в водной фазе, как правило, путем обработки целлюлозной массы или целлюлозной среды сверхвысокой

концентрации. В качестве реакционных сред в реакции целлюлозы с мочевиной не применяют органические растворители. Таким образом, в одном варианте реализации мочевины представлена в виде водного раствора. Мочевину добавляют и приводят в контакт с целлюлозой при отсутствии жидкого аммиака.

5 **[0031]** Ассортимент целлюлозных материалов, подходящих для карбамирования согласно вариантам реализации, является разнообразным и в одном варианте реализации включает источники целлюлозы, выбранные из группы, состоящей из химической целлюлозы или растворимой целлюлозы, полученной из
10 древесных пород, таких как сосна, ель, береза, бук, осина, клен, лиственница, акация, эвкалипт, гемлок, тупело и дуб, или недревесных материалов, таких как волокна стеблей (пшеничная солома, рисовая солома, ячменная солома, бамбук, багасса и тростник), и их смесей. Источником сырья может являться первичная форма химической и/или растворимой целлюлозы и/или переработанное сырье, такое как переработанная бумага и/или картон, содержащие химическую целлюлозу или
15 целлюлозу растворимого типа.

[0032] В другом варианте реализации натуральные растительные волокна и их смеси, как таковые или в форме химической целлюлозы и/или растворимой целлюлозы, являются источником целлюлозы. Источником натуральных растительных волокон могут являться их первичные формы и/или текстиль,
20 содержащий натуральные растительные волокна, и/или текстиль, содержащий переработанные натуральные волокна. Натуральные растительные волокна включают волокна семян, такие как хлопок и капок; лубяные волокна, такие как пенька, джут, кенаф, рами, абака и лен (кудель); волокна листьев, такие как манильская пенька, сизаль, ананасовое волокно и банановое волокно; фруктовые волокна, такие как
25 кокосовое волокно, и их смеси.

[0033] Было обнаружено, что подвергание смеси пониженному давлению не более 350 мбар (абс.) приводит к получению высококачественного продукта карбамата целлюлозы, извлекаемого из потока, который содержит непрореагировавшую мочевины и лишь минимальные количества нежелательных
30 азотистых побочных продуктов, таких как биурет и другие азотистые побочные продукты, такие как карбамат аммония. Предпочтительно непрореагировавшую мочевины повторно применяют на стадии b) способа, на которой ее необязательно

смешивают со свежей мочевиной перед стадией с), тем самым повышая эффективность способа в отношении использования мочевины.

[0034] В другом варианте реализации смесь греют при температуре от 130 до 140°C, в частности, при $135 \pm 3^\circ\text{C}$, в течение периода времени от 60 до 240 минут, предпочтительно от 120 до 180 минут, предпочтительно в течение 150 минут. Предпочтительный диапазон нагрева смеси находится в диапазоне от 130 до 135°C, что является оптимальным для уравнивания эффективности реакции с использованием сырья и энергии.

[0035] В одном варианте реализации смесь целлюлозы и мочевины необязательно продувают инертным газом при нагревании при пониженном давлении с получением карбамата целлюлозы. Предпочтительно инертный газ представляет собой газообразный азот. Продувание инертным газом дополнительно снижает количество кислорода, присутствующего в реакционном сосуде или реакционной зоне, тем самым снижая вероятность взрывов в реакторе или на установке, в которой расположен реактор.

[0036] В другом варианте реализации давление сбрасывают после завершения реакции целлюлозы с мочевиной, в результате которой получают карбамат целлюлозы. Предпочтительно это обеспечивает возможность легкого извлечения карбамата целлюлозы из реактора. Полноту протекания реакции между целлюлозой и мочевиной, в результате которой образуется карбамат целлюлозы, предпочтительно подтверждают путем контролирования количества выделяющегося или высвобождающегося аммиака. Альтернативно или дополнительно подтверждение можно осуществлять путем измерения снижения общего содержания азота в образцах, отбираемых непосредственно из реактора для карбамирования. Общее содержание азота снижается при выделении или высвобождении аммиака. В частности, степень завершенности реакции можно контролировать и определять путем измерения количества азота, связанного с целлюлозой. Снижение общего содержания азота в образцах, отбираемых непосредственно из реактора, или количества азота, связанного с целлюлозой, в образцах, промытых для удаления водорастворимых азотистых соединений, можно легко определять, например, при помощи спектроскопических измерений в ближней ИК области спектра.

[0037] Хотя при помощи вариантов реализации количество биурета, получаемого в способе согласно настоящему изобретению, значительно снижается, и образуются значительно меньшие количества других азотистых побочных продуктов, таких как карбамат аммония, карбамат целлюлозы, получаемый в реакции целлюлозы и мочевины, в одном варианте реализации предпочтительно промывают водой для удаления из карбамата целлюлозы водорастворимых азотистых соединений, немочевинных соединений и необязательно других водорастворимых соединений. В одном варианте реализации водорастворимые азотистые соединения, удаляемые путем промывания, представляют собой, например, мочевину, биурет, карбамат аммония и продукты разложения полимера целлюлозы, вступающие в реакцию карбамирования в присутствии мочевины. В другом варианте реализации другие водорастворимые соединения включают органические соединения, например, продукт разложения полимера целлюлозы, и неорганические соединения, например, моно-, ди- и поливалентные катионы и анионы, например, хлориды, сульфаты и карбонаты. В предпочтительном варианте реализации водорастворимые негазообразные азотистые соединения, немочевинные соединения и необязательно другие водорастворимые соединения, предпочтительно водорастворимые органические соединения и водорастворимые неорганические соединения, выделяют по отдельности из карбамата целлюлозы и выделяют в виде водного раствора. В конкретном варианте реализации немочевинные соединения, предпочтительно большинство немочевинных соединений, выделяют из водного раствора, предпочтительно позволяя повторно применять мочевину в водном растворе на стадии b) вариантов реализации способа. В другом варианте реализации извлеченный водный раствор необязательно концентрируют путем выпаривания.

[0038] Для вариантов реализации настоящей технологии подходят различные способы выделения немочевинных соединений из водного раствора. В предпочтительном варианте реализации выделение немочевинных соединений осуществляют путем выбора способов разделения из группы, состоящей из ионного обмена, мембранного фильтрования, электродиализа и кристаллизации. В другом варианте реализации после кристаллизации осуществляют центрифугирование или фильтрование. Мембранное фильтрование включает, например, нанофильтрование и обратный осмос.

[0039] Как описано выше, количество получаемого биурета предпочтительно уменьшают при помощи вариантов реализации. Аналогично, предпочтительно уменьшают количество других азотистых побочных продуктов, в частности, в некоторых вариантах реализации минимизируют количество других азотистых побочных продуктов. В одном варианте реализации после стадии f) реакции твердые водорастворимые азотистые соединения составляют не более 12%, предпочтительно 6% или менее, от общей массы карбамата целлюлозы и водорастворимых азотистых соединений. Выделяющийся в реакции газообразный аммиак выпаривают, оставляя в смеси только твердые водорастворимые азотистые соединения. В вариантах реализации азотистые соединения обозначают непрореагировавшую мочевины, немочевинные соединения, такие как биурет, и другие азотистые соединения.

[0040] Водорастворимые вещества, такие как ионы дивалентных и поливалентных металлов, выделяемые из карбамата целлюлозы, накапливаются в процессе, если их не удалять перед повторным применением мочевины на стадии b. В одном варианте реализации промывной фильтрат, который содержит мочевины и немочевинные соединения в растворимой форме, выделяют и предпочтительно элюируют через ионообменную смолу, например, помещенную в подходящую колонку, предпочтительно содержащую катионообменную смолу, более предпочтительно сильноокислотную катионообменную смолу, наиболее предпочтительно содержащую Amberlite SR1L NA. В предпочтительном варианте реализации фильтрат элюируют через катионообменную смолу для удаления из фильтрата дивалентных и/или поливалентных катионов, предпочтительно ионов кальция и необязательно ионов магния, с получением таким образом элюата. Количество дивалентных и поливалентных катионов в элюате является незначительным. В одном варианте реализации исходный промывной фильтрат элюируют со скоростью, подходящим образом варьируемой от 2 до 75 дм³/кг/ч, предпочтительно от 5 до 25 дм³/кг/ч, на кг выбранной катионообменной смолы. Катионообменную обработку можно проводить в присутствии в исходном промывном фильтрате моновалентных катионов, таких как ионы натрия. В одном варианте реализации промывной фильтрат содержит ионы натрия в количестве вплоть до 3000 мг/дм³, более предпочтительно до 600 мг/дм³. В другом варианте реализации температура подачи составляет от 5 до 80 градусов Цельсия, предпочтительно от 25 до 45 градусов Цельсия.

[0041] В дополнение к водорастворимым соединениям, таким как ионы дивалентных и поливалентных металлов, выделяемым из карбамата целлюлозы, в извлекаемом промывном фильтрате также могут присутствовать моновалентные ионы, такие как ионы натрия, водорастворимые анионы, такие как хлориды, сульфаты и карбонаты, и водорастворимые органические продукты разложения полимера целлюлозы, и они накапливаются в процессе, если их не удалять перед повторным применением мочевины на стадии b. В одном варианте реализации элюат, получаемый в результате ионообменной обработки, предпочтительно обрабатывают путем мембранного фильтрования, подходящего для отделения моновалентных ионов, анионов, растворенных продуктов разложения полимера целлюлозы, предпочтительно большинства других азотистых соединений, таких как карбаматы натрия и аммония, и продуктов разложения полимера целлюлозы, участвовавших в реакции карбамирования в присутствии мочевины, от мочевины и биурета. В конкретном варианте реализации мембранное фильтрование осуществляют с применением спиральнонавитой ионоселективной мембраны, предпочтительно с размером пор мембраны < 1000 Да, более предпочтительно 100-400 Да. В одном варианте реализации давление подачи составляет от 1,0 до 80 бар (изб.), более предпочтительно от 5 до 45 бар (изб.) и более предпочтительно от 4,0 до 20 бар (изб.). В другом варианте реализации температура сырья составляет от 10 до 70 градусов Цельсия и предпочтительно от 25 до 45 градусов Цельсия. В одном варианте реализации по меньшей мере часть раствора, обработанного при помощи ионного обмена, собирают в виде пермеата, предпочтительно > 60% и более предпочтительно > 80% раствора, обработанного при помощи ионного обмена, или объемную долю раствора, обработанного при помощи ионного обмена, собирают в виде пермеата, и вторую часть раствора, обработанного при помощи ионного обмена, или оставшуюся объемную долю, предпочтительно < 40% и более предпочтительно < 20%, собирают в виде концентрата. В одном варианте реализации концентрат подвергают диафильтрованию, например, разбавляют водой и дополнительно концентрируют, для увеличения выхода мочевины и биурета. В другом варианте реализации диафильтрованный пермеат смешивают с пермеатом или, альтернативно, смешивают с исходным элюатом, обработанным при помощи ионного обмена. Цвет исходного элюата и цвет извлеченного пермеата указывают на присутствие растворимых продуктов разложения полимера целлюлозы и продуктов разложения

полимера целлюлозы, участвовавших в реакции карбамирования в присутствии мочевины. Было обнаружено, что пермеат, извлекаемый при мембранном фильтровании, обычно визуальюно бесцветен. Альтернативно, цвет можно измерять спектрофотометрически при 430 нм.

5 **[0042]** В другом варианте реализации обессоливание элюата, обработанного при помощи ионного обмена, проводят путем электродиализа. Количество неорганических солей в элюате снижают путем электродиализной обработки.

[0043] В другом варианте реализации пермеат, полученный на стадии мембранного фильтрования, концентрируют, предпочтительно от общего содержания
10 растворенных твердых веществ примерно 0,1 масс.% до общего содержания растворенных твердых веществ примерно 70 масс.%, путем выпаривания.

[0044] Другие варианты реализации относятся к удалению биурета из выпаренного концентрата, в частности, путем кристаллизации биурета. В одном варианте реализации выпаренный концентрат затем подходящим образом охлаждают
15 до 5-50 градусов Цельсия, предпочтительно до 15-30 градусов Цельсия, предпочтительно при непрерывном перемешивании, получая таким образом осадок.

[0045] В одном варианте реализации полученный осадок отфильтровывают или центрифугируют из маточного раствора. В предпочтительном варианте реализации непромытый осадок содержит от 60 до 95 масс.% биурета, обычно 75 масс.% или
20 более биурета (аналитический метод: биурет образует комплекс с тартратом калия-натрия и ионами Cu^{2+} , который количественно определяют при помощи спектрофотометра при 546 нм в соответствии со способом, опубликованным в Постановлении (ЕК) № 2003/2003, или, альтернативно, путем ВЭЖХ). Большая часть биурета находится в богатом биуретом осадке. В одном варианте реализации от 80 до
25 95%, в частности, 90% или более, от общего количества биурета находится в богатом биуретом осадке. В другом варианте реализации в маточном растворе содержится от 5 до 20%, предпочтительно 10% или менее, от общего количества биурета. Отношение мочевины к биурету в маточном растворе предпочтительно лучше 25:1, более предпочтительно лучше 30:1. В другом варианте реализации отфильтрованный или
30 центрифугированный богатый биуретом осадок можно подходящим образом промывать для дальнейшего увеличения содержания биурета и уменьшения содержания мочевины в выделенном осадке. Промывание осадка предпочтительно проводить в центрифуге или в фильтрующем устройстве. Промывные воды можно повторно использовать для выпаривания.

[0046] В особенно предпочтительном варианте реализации мочевины выделяют и предпочтительно повторно применяют на стадии обеспечения мочевины b, на которой ее предпочтительно объединяют с любой свежей мочевиной. Указанное повторное применение мочевины позволяет значительно сократить использование сырья и таким образом снизить нагрузку на окружающую среду, в частности, уменьшить количество азота, попадающего в системы сточных вод.

[0047] Другие варианты реализации относятся к извлечению аммиака из реактора. В одном варианте реализации аммиак, высвобождаемый при реакции между целлюлозой и мочевиной, отводят отдельно и предпочтительно непрерывно. В предпочтительном варианте реализации аммиак извлекают из реактора при помощи вакуумного насоса и последующей абсорбции водой и необязательно подвергают непосредственному взаимодействию с кислотой с образованием аммониевой соли использованной кислоты, например, с серной кислотой с образованием сульфата аммония. В другом варианте реализации извлечение аммиака улучшают за счет подачи потока инертного газа, например, потока азота, в реактор. Раствор аммиака в воде обычно имеет концентрацию вплоть до примерно 33% от массы раствора аммиака, предпочтительно 25% от массы раствора аммиака. Газообразный аммиак необязательно можно направлять в другие интегрированные процессы или конденсировать в жидкий аммиак. Соли аммиака и кислоты, например, сульфат аммония, обычно выделяют в виде насыщенных растворов в воде или дополнительно кристаллизуют до гидратированных или дегидратированных солей в твердой форме.

[0048] Как описано выше, давление, которому подвергают смесь, предпочтительно составляет не более 350 мбар (абс.). В одном варианте реализации смесь подвергают давлению не более 300 мбар (абс.), в частности, давлению от 10 мбар (абс.) до менее 250 мбар (абс.), например, от 50 до 200 мбар (абс.). В предпочтительном варианте реализации смесь, полученную на стадии c), подвергают воздействию пониженного давления на стадии d) без промежуточной стадии удаления воды из смеси. Предпочтительно устранение промежуточной стадии удаления воды из смеси снижает сложность процесса. Применение пониженного давления способствует удалению остаточной свободной воды из смеси целлюлозы и мочевины в начальной фазе реакции карбамирования.

[0049] Как описано выше, в одном варианте реализации после реакции карбамирования давление сбрасывают. В конкретном варианте реализации давление сбрасывают на стадии f) до давления окружающей среды.

[0050] В вариантах реализации целлюлозу и мочевины подвергают механической обработке при получении смеси целлюлозы и мочевины. Механическая обработка предпочтительно изменяет доступность целлюлозных волокон для мочевины, тем самым улучшая, например, выход реакции карбамирования, в частности, повышая однородность карбамата целлюлозы, получаемого в реакции карбамирования. В другом варианте реализации механическая обработка включает стадию перемешивания с усилием сдвига в механическом смесительном устройстве, в частности, в механическом смесительном устройстве непрерывного действия. В вариантах реализации настоящего изобретения можно применять различные смесительные устройства. В одном варианте реализации механическое смесительное устройство выбрано из группы, состоящей из ножевой мельницы, молотковой мельницы, шаровой мельницы, дисковой мельницы, пресса-гранулятора и экструдеров. В предпочтительном варианте реализации механическое устройство представляет собой пресс-гранулятор, например, пресс Kahl. Другие прессы-грануляторы, подходящие для механического смешивания материалов на основе целлюлозы, как описано в настоящем документе, в равной степени подходят для применения в вариантах реализации настоящего изобретения.

[0051] В другом варианте реализации смесь непрерывно перемешивают во время стадий d) и e) до завершения реакции карбамирования. Соответственно, непрерывное перемешивание способствует протеканию реакции карбамирования до завершения. Оптимизированное непрерывное перемешивание способствует удалению высвобождающегося аммиака из смеси целлюлозы и мочевины во время реакции карбамирования. Непрерывное перемешивание одновременно способствует предотвращению длительного контакта горячих поверхностей реактора со смесью целлюлозы и мочевины во время реакции карбамирования. Даже если в реакторе происходит какой-либо контакт смеси целлюлозы и мочевины, применяемое пониженное давление уравнивает скорость химических реакций между целлюлозой и мочевиной, а также скорость образования побочных продуктов в побочных реакциях.

[0052] В одном варианте реализации смесь целлюлозы и мочевины в водной фазе имеет начальное содержание твердых веществ в воде по меньшей мере 25 масс.% от массы композиции, предпочтительно по меньшей мере 50 масс.% от массы композиции, более предпочтительно по меньшей мере 65 масс.% от массы композиции, в частности, вплоть до 75% от массы смеси, наиболее предпочтительно 71%, или 72%, или 73%, или 74% от массы смеси. Механическая обработка целлюлозных сред или целлюлозных масс сверхвысокой концентрации, таких как указанные, по сравнению с целлюлозными средами или целлюлозными массами низкой концентрации, обеспечивает улучшенное смещение ламелл в стенках клеток волокон, что приводит к улучшенному поглощению химических соединений, таких как мочевина, на молекулярном уровне в смеси или массе. Начальное содержание твердых веществ по меньшей мере 25 масс.% от массы смеси обеспечивает эффективную обработку целлюлозы, т.е. воздействие на целлюлозные стенки достаточных сил сдвига для эффективного разрушения стенок клеток и увеличения доступности целлюлозных фибрилл для растворителей и химических соединений. Лучшая обработка целлюлозы происходит, когда начальное содержание твердых веществ составляет по меньшей мере 50% от массы смеси, предпочтительно начальное содержание твердых веществ составляет 50% или более от массы смеси, например, более 50% от массы смеси, например, 51% от массы смеси, 52% от массы смеси, или, например, 55% от массы смеси, предпочтительно по меньшей мере 65% от массы смеси, в частности, вплоть до 75% от массы смеси, наиболее предпочтительно 71%, или 72%, или 73%, или 74% от массы смеси.

[0053] В одном варианте реализации смесь, полученная из целлюлозного сырья и мочевины, имеет содержание сухого вещества более 50 масс.%, в частности, более 60 масс.%, обычно примерно от 65 до 95 масс.%.

[0054] Целлюлозное сырье может поставляться с желаемым уровнем влажности или, если оно поставляется в виде водной суспензии, с желаемой концентрацией. После необязательной предварительной обработки концентрацию целлюлозного сырья, если оно поставляется в виде водной суспензии, можно увеличивать путем обезвоживания или высушивания. Стадию обезвоживания или высушивания можно проводить до смешивания с мочевиной или предпочтительно после.

[0055] Щелочное значение pH может являться полезным при фибриллировании целлюлозы или повышении ее реакционной способности по отношению к мочеvine, независимо от источника сырья. В одном варианте реализации требуется смешивать

некоторое количество щелочи с целлюлозной средой, обычно перед ее обезвоживанием для подачи на стадию с. Альтернативно, щелочь можно добавлять на стадии обезвоживания или после обезвоживания, т.е. путем аспирации щелочного раствора в целлюлозную среду перед подачей смеси на стадию с. В одном варианте реализации рН подщелоченной целлюлозной среды составляет 10,0 или выше, предпочтительно рН составляет 10,5 или выше, необязательно рН находится в диапазоне от 7,0 до 14,0. рН подщелоченной целлюлозной среды соответствует рН жидкости, измеренному путем выдерживания или экстрагирования 10 г подщелоченной и обезвоженной целлюлозной среды в 100 г воды и измерения рН полученного водного экстракта или водного раствора. Для достижения предпочтительного рН жидкости обычно добавляют 1-15 г щелочи на кг сухой целлюлозы. Щелочь можно выбирать из группы, состоящей из гидроксидов или карбонатов щелочных металлов или их комбинаций. Предпочтительно щелочь представляет собой гидроксид натрия. В случае комплексных установок подготовки целлюлозного сырья и карбамирования указанного сырья рН целлюлозной среды можно доводить до предпочтительного уровня для процесса карбамирования уже на последних технологических стадиях подготовки сырья.

[0056] В другом варианте реализации целлюлозную среду обезвоживают и подвергают механической обработке без добавления щелочи.

[0057] В одном варианте реализации целлюлозное сырье на стадии а имеет степень полимеризации (СП) от СП 250 до 800, предпочтительно от СП 270 до 400. Значение степени полимеризации СП 250 соответствует характеристической вязкости 197 мл/г в соответствии с ISO 5351. Кроме того, для целлюлозного сырья, полученного из натурального волокна, такого как сырье, полученное из хлопка, или для сырья химической или растворимой целлюлозы, или сырья целлюлозы растворимого типа, корректировку СП, если она выше предпочтительного диапазона СП от 270 до 400, можно проводить с применением, в одном варианте реализации, пероксида водорода или других пероксисоединений. В одном варианте реализации корректировку СП для целлюлозного сырья проводят с применением пероксида водорода или других пероксисоединений. В другом варианте реализации корректировку СП проводят с применением кислоты, такой как минеральная или органическая кислота, или комбинации кислот. В качестве кислоты для корректировки СП можно применять серную кислоту. Для оптимального молекулярно-массового распределения сырья целесообразно, чтобы либо

корректировку СП путем кислотной обработки включали в подготовку целлюлозного сырья, либо чтобы сырье обрабатывали кислотой перед смешиванием целлюлозы с мочевиной на стадии с. Пероксид водорода обычно и необязательно добавляют на стадии с.

5 **[0058]** На стадии с предпочтительно добавляют мочевины в количестве 11-22 процента от массы сухой целлюлозной массы.

[0059] В одном варианте реализации карбамат целлюлозы, извлеченный на стадии g, промытый и высушенный, имеет степень полимеризации (СП) от СП 200 до СП 400, в частности, примерно СП 250 или выше. Значение степени полимеризации
10 СП 250 соответствует характеристической вязкости 197 мл/г.

[0060] В одном варианте реализации карбамат целлюлозы, извлеченный на стадии g, промытый и высушенный, имеет степень замещения (СЗ) от 0,1 до 0,3, в частности, примерно 0,25 или менее. После растворения СЗ карбамата целлюлозы немного уменьшается. Степень замещения карбамата целлюлозы определяют путем
15 определения общего содержания азота в соответствии с SFS 5505:1988. Значение степени замещения 0,24 соответствует общему содержанию азота 2,0% в абсолютно сухой водонерастворимой фракции карбамата целлюлозы.

[0061] В одном варианте реализации карбамат целлюлозы, извлеченный на стадии g, промытый и высушенный, имеет содержание нерастворимых в воде веществ
20 обычно по меньшей мере 99,0%, предпочтительно по меньшей мере 99,2%, более предпочтительно по меньшей мере 99,5%, определяемое гравиметрией путем экстракции известного количества карбамата целлюлозы известным количеством горячей воды и определения содержания растворенных твердых веществ в водном экстракте после фильтрования, при этом количество нерастворимых в воде
25 веществ (%) = 100% — водорастворимые вещества (%).

[0062] В одном варианте реализации карбамат целлюлозы, извлеченный на стадии g, промытый и необязательно высушенный, можно применять в качестве сырья для производства текстильных штапельных волокон или нитей, нетканых волокон, пленок, губок и оболочек.

30 **[0063]** Далее варианты реализации проиллюстрированы при помощи следующих примеров.

ПРИМЕРЫ

Пример 1: Карбамирование партиями при пониженном давлении в смесительном реакторе

- 5 [0064] Сырье целлюлозной массы, подходящее для применения для производства карбамата целлюлозы, имеющее степень полимеризации (СП) 413 (определяемую как вязкость CED в соответствии с модифицированным ISO 5351), получали из переработанных отходов хлопкового текстиля. Процесс подготовки целлюлозной массы осуществляли, как описано в заявке на патент Финляндии № FI20205250.
- 10 [0065] Карбамат целлюлозы получали в смесительном реакторе типа Lödige. Целлюлозную массу, полученную из переработанных отходов хлопкового текстиля, обезвоживали в присутствии гидроксида натрия в дозе 6 г/кг высушенного на воздухе целлюлозного материала в условиях вакуума до примерно 85 масс.% содержания сухого вещества в смеси. Значение рН жидкости в обработанном щелочью материале
- 15 определяли путем выдерживания 10 г обезвоженного материала в 100 г воды, при этом измеренное значение рН водного раствора составляло 10,5. Пероксид водорода (0,24% H_2O_2 от массы сухой целлюлозной массы) смешивали с водным раствором мочевины (18,5% мочевины от массы сухой целлюлозной массы) и смесь добавляли к целлюлозной массе. После добавления водного раствора мочевины и пероксида
- 20 водорода содержание сухого вещества полученной смеси целлюлозы, мочевины и гидроксида натрия составляло $72 \pm 2\%$ от массы смеси, что способствовало гибкой механической обработке. Предварительную механическую обработку проводили последовательно шесть раз (6) путем перемешивания с усилием сдвига в устройстве непрерывного механического перемешивания типа пресс-гранулятора.
- 25 [0066] Предварительно механически обработанную смесь целлюлозной массы, мочевины, пероксида водорода и воды снова помещали в смесительный реактор. Смесь подвергали воздействию пониженного давления 350 мбар (абс.) и непрерывно перемешивали и одновременно продували газообразным азотом при пониженном давлении и повышенной температуре с получением карбамата целлюлозы. Расчет
- 30 времени реакции карбамирования начинали, когда температура достигала 133°C , и температуру повышали примерно до 135 градусов Цельсия для фактической реакции карбамирования. Общее время реакции составляло 180 мин после достижения заданной начальной температуры 133 градуса Цельсия. Газообразный аммиак,

выделившийся при реакции карбамирования, промывали водой и извлекали в виде аммиачной воды (в виде раствора гидроксида аммония).

[0067] После карбамирования смеси в виде гранул, полученных при помощи прессы-гранулятора, гранулы карбамата целлюлозы измельчали. Измельченный карбамат целлюлозы в виде порошка промывали водой для удаления растворимых азотистых соединений. Процедуру промывания проводили путем суспендирования измельченного карбамата целлюлозы в воде при 50 градусах Цельсия, при этом суспензия содержала примерно 10 масс.% карбамата целлюлозы. Суспензию карбамата целлюлозы перекачивали в фильтр-пресс для отжима фильтрата, содержащего большую часть водорастворимых азотистых соединений и немочевинных соединений. Фильтрат извлекали для повторного применения непрореагировавшей мочевины и отделения большей части побочных продуктов реакции.

[0068] Промытый карбамат целлюлозы извлекали при содержании сухого вещества примерно 54 масс.%, а затем сушили при температуре ниже 130 градусов Цельсия. Степень полимеризации карбамата целлюлозы составляла СП 268 (определяли как вязкость CED согласно ISO 5351), степень замещения составляла 0,19 (определяли как общее содержание азота согласно SFS 5505:1988), и содержание нерастворимых в воде веществ составляло 99,2% (определяли при помощи гравиметрии путем экстрагирования известного количества карбамата целлюлозы известным количеством горячей воды и определения содержания растворенных твердых веществ в водном экстракте после фильтрования, количество нерастворимых в воде веществ (%) = 100 % — водорастворимые вещества (%)), и его измеряли в промытом и высушенном образце карбамата целлюлозы.

[0069] Растворение карбамата целлюлозы проводили, как описано в заявке на патент Финляндии № FI20206386.

[0070] Для мокрого прядения волокна из карбамата целлюлозы полученный раствор карбамата целлюлозы затем фильтровали с применением двухстадийного способа фильтрования с обратным потоком с использованием 15 мкм фильтровальной среды на второй стадии фильтрования. Мокрое прядение отфильтрованного и деаэрированного прядильного раствора карбамата целлюлозы проводили с применением осадительной ванны, оптимизированной для процесса получения карбамата целлюлозы, содержащей, например, сульфат натрия и свободную серную кислоту. Приложенное напряжение вытяжки между прядильными дисками при

отборе образцов волокна составляло 73-80% в условиях вытягивания в горячей ванне. Полученный титр нити составлял 1,3 дтекс. Удельная прочность волокна на разрыв, измеренная на образцах нитей, составляла >22 сН/текс (SFS-EN ISO 5079).

5 **Пример 2: Повторное применение непрореагировавшей мочевины, отделение органических побочных продуктов реакции карбамирования и неорганических солей от промывного фильтрата карбамата целлюлозы**

10 [0071] 1 м³ промывного фильтрата, что соответствует 250 кг карбамата целлюлозы, извлеченного из реакции карбамирования и суспендированного в 2,5 м³ деминерализованной воды, получали из фильтр-пресса, как описано в примере 1. Для проведения ионообменной обработки фильтрат элюировали через ионообменную колонку, заполненную 36 кг катионообменной смолы типа Amberlite SR1L NA, со скоростью примерно 500 дм³/ч для удаления ионов кальция и магния из фильтрата.

Пример результатов испытаний на основе ионообменной обработки

		Подача	Элюат
Кальций (SFS-EN ISO 17294-2; EN ISO17294-1)	мкг/л	1700	< 100
Магний (SFS-EN ISO 17294-2; EN ISO17294-1)	мкг/л	170	< 40
Натрий (SFS-EN ISO 11885:2009)	мг/л	197	197
Цвет (поглощение по спектрофотометрии при 430 нм)		0,787	0,787

15 [0072] Затем элюат, полученный в результате ионообменной обработки, обрабатывали путем мембранного фильтрования для отделения моновалентных ионов и большинства других азотистых соединений, таких как карбаматы натрия и аммония, от мочевины и биурета. Мембранное фильтрование проводили с применением мембраны ионоселективного типа с пористостью 200 Да путем пропускания раствора
20 через мембрану и переноса в емкость для подачи в виде концентрата. Скорость подачи варьировали от 440 до 700 дм³/ч, а давление подачи варьировали от 12,0 до 13,7 бар (изб.). 87% раствора, обработанного при помощи ионного обмена, собирали в виде пермеата, а остальные 13% собирали в виде концентрата.

Пример результатов испытаний на основе мембранного фильтрования

		Пермеат	Концентрат
Объемная доля (отношение пермеат/концентрат)	(%)	87	13
Проводимость	мкСм/см	60	5100
Мочевина (по анализу ВЭЖХ)	мг/л	3300	4800
Биурет (по анализу ВЭЖХ или Постановлению (ЕК) № 2003/2003)	мг/л	1100	5800

Общий азот в виде N (по SFS 5505:1988)	мг/л	1800	6700
Аммонийный азот в виде N (по SFS 5505:1988)	мг/л	99	290
Другие азотистые соединения, за исключением мочевины и биурета, такие как карбаматы аммония и натрия (рассчитано на основе результатов испытаний на мочевины, биурет, аммонийный азот и общий азот)	мг/л	< 20	208
Натрий (по SFS-EN ISO 11885:2009)	мг/л	17	1400
Цвет (поглощение по спектрофотометрии при 430 нм)		< 0,05	> 1,5
Хлориды в виде Cl ⁻ (SFS-EN ISO 10304-1:2009)	мг/л	8,3	1250
Сульфаты в виде SO ₄ ²⁻ (SFS-EN ISO 10304-1:2009)	мг/л	1,0	580
Карбонаты в виде CO ₃ ²⁻ (SFS-EN 1484:1997)	мг/л	10,0	1930

[0073] Затем пермеат, полученный на стадии мембранного фильтрования, концентрировали от общего содержания растворенных твердых веществ 0,5 масс.% до 60 масс.% путем выпаривания.

- 5 [0074] Затем выпаренный концентрат подвергали обработке кристаллизацией биурета путем охлаждения горячего концентрата примерно до 25 градусов Цельсия при непрерывном перемешивании. Полученный осадок отфильтровывали от маточного раствора. Непромытый осадок содержал 77 масс.% биурета (аналитический метод: биурет образует комплекс с тартратом калия-натрия и ионами
- 10 Cu²⁺, который количественно определяют при помощи спектрофотометра при 546 нм в соответствии со способом, опубликованным в Постановлении (ЕК) № 2003/2003, или, альтернативно, путем ВЭЖХ). 8% общего количества биурета обнаруживали в маточном растворе, а остальные 92% обнаруживали в богатом биуретом осадке. Отношение мочевины к биурету в маточном растворе составляло 30:1.

15

Пример 3: Карбамирование при пониженном давлении

[0075] Сырье целлюлозной массы обрабатывали в соответствии с процедурой, описанной в примере 1. Щелочную смесь целлюлозы и мочевины извлекали из механического смесительного устройства в виде гранул.

- 20 [0076] Партию гранул делили на 6 равных порций по 500 г каждая. Каждую порцию гранул отдельно распределяли в варочном котле из нержавеющей стали тонким слоем примерно 1 см. Каждую порцию в варочном котле карбамировали отдельно в вакуумном сушильном шкафу при следующих условиях: 1) при 130 градусах Цельсия и 250 мбар (абс.) в течение 180 мин, 2) при 140 градусах Цельсия

и 250 мбар (абс.) в течение 180 мин, 3) при 150 градусах Цельсия и 250 мбар (абс.) в течение 180 мин, 4) при 135 градусах Цельсия и 500 мбар (абс.) в течение 180 мин, 5) при 135 градусах Цельсия и 150 мбар (абс.) в течение 180 мин и 6) при 135 градусах Цельсия и 50 мбар (абс.) в течение 180 мин. Испытания №№ 1-4 проводили с
5 продувкой азотом, а испытания №№ 5-6 проводили без продувки азотом.

[0077] Полученные гранулы карбамата целлюлозы извлекали и измельчали. Порошкообразные материалы отмывали от водорастворимых азотистых соединений следующим образом: примерно 25 г карбамата целлюлозы с известным содержанием влаги точно отвешивали в 1000 мл мерную колбу, добавляли примерно 800 мл
10 кипящей деминерализованной воды и водорастворимые соединения экстрагировали из карбамата целлюлозы в водный раствор. Карбамат целлюлозы в водной суспензии оставляли остыть и нагревали до 20 градусов Цельсия. Мерную колбу наполняли до метки (1000 мл) деминерализованной водой. Суспензию карбамата целлюлозы оставляли отстояться в мерной колбе. Отбирали аликвоту раствора и фильтровали от
15 нерастворившихся частиц. Содержание мочевины и биурета в фильтрате определяли селективно путем ВЭЖХ, а общее содержание азота определяли по SFS 5505:1988. Общее количество водорастворимых соединений в водном растворе определяли гравиметрически путем выпаривания аликвотной части водного раствора. На основании анализов ВЭЖХ мочевины и азот стехиометрически переводили в азот, а
20 содержание других азотистых соединений, за исключением мочевины и биурета, рассчитывали путем вычитания азота мочевины и биурета из общего содержания азота. Указанные результаты рассчитывали в виде процентного содержания мочевины, биурета и других азотистых соединений в водорастворимой фракции выделенного карбамата целлюлозы.

Карбамирование при пониженном давлении

	Мочевина в водорастворимой фракции (%)	Биурет в водорастворимой фракции (%)	Другие азотистые соединения, за исключением мочевины и биурета, в водорастворимой фракции (%)
1) При 130 градусах Цельсия и 250 мбар (абс.) в течение 180 мин	68	19	13
2) При 140 градусах Цельсия и 250 мбар (абс.) в течение 180 мин	53	25	22
3) При 150 градусах Цельсия и 250 мбар (абс.) в течение 180 мин	33	38	29

4) При 135 градусах Цельсия и 500 мбар (абс.) в течение 180 мин	42	30	28
5) При 135 градусах Цельсия и 150 мбар (абс.) в течение 180 мин	71	17	12
6) При 135 градусах Цельсия и 50 мбар (абс.) в течение 180 мин	88	12	< 1

[0078] Следует понимать, что описанные варианты реализации настоящего изобретения не ограничиваются конкретными структурами, стадиями процесса или материалами, описанными в настоящем документе, и охватывают их эквиваленты, как это признается специалистами в соответствующих областях техники. Также следует понимать, что применяемую в настоящем документе терминологию используют только с целью описания конкретных вариантов реализации, и она не предназначена для ограничения.

[0079] Ссылка в настоящем описании на один вариант реализации или вариант реализации означает, что конкретный отличительный признак, структура или характеристика, описанные в связи с вариантом реализации, включены по меньшей мере в один вариант реализации настоящего изобретения. Таким образом, фразы “в одном варианте реализации” или “в варианте реализации” в различных местах настоящего описания не обязательно все относятся к одному и тому же варианту реализации. Приведении ссылки на числовое значение с применением такого термина, как, например, “примерно” или “по существу”, также описывается точное числовое значение.

[0080] Множество элементов, структурных элементов, композиционных элементов и/или материалов в настоящем документе могут быть представлены в общем списке для удобства. Тем не менее, указанные списки следует рассматривать так, как будто каждый член списка индивидуально приведен как отдельный и уникальный член. Таким образом, ни один отдельный член такого списка не следует рассматривать как эквивалентный де-факто любому другому члену того же списка исключительно на основании их представления в общей группе без указаний на обратное. Кроме того, в настоящем документе могут упоминаться различные варианты реализации и примеры настоящего изобретения вместе с альтернативами для их различных компонентов. Понятно, что такие варианты реализации, примеры и альтернативы не следует рассматривать как эквиваленты друг друга де-факто, а следует рассматривать как отдельные и автономные представления настоящего

изобретения.

[0081] Кроме того, описанные отличительные признаки, структуры или характеристики можно объединять любым подходящим образом в одном или более вариантах реализации. В следующем описании представлены многочисленные конкретные детали, такие как примеры длины, ширины, формы и т.д., для обеспечения 5 полного понимания вариантов реализации настоящего изобретения. Тем не менее, специалисту в соответствующей области техники понятно, что настоящее изобретение можно реализовывать на практике без одной или более конкретных деталей или при помощи других способов, компонентов, материалов и т.д. В других 10 случаях хорошо известные структуры, материалы или операции не представлены и не описаны подробно, чтобы не затенять аспекты настоящего изобретения.

[0082] Хотя приведенные выше примеры иллюстрируют принципы настоящего изобретения в одном или более конкретных приложениях, специалистам в данной области техники очевидно, что можно осуществлять многочисленные модификации 15 формы, применения и деталей реализации без применения изобретательских способностей и без отхода от принципов и концепций настоящего изобретения. Соответственно, не предполагают, что изобретение ограничено, за исключением пунктов формулы изобретения, изложенных ниже.

[0083] Глаголы “содержать” и “включать” применяют в настоящем документе как открытые ограничения, которые не исключают и не требуют наличия также 20 неуказанных отличительных признаков. Отличительные признаки, перечисленные в зависимых пунктах формулы изобретения, можно свободно комбинировать друг с другом, если явно не указано иное. Кроме того, следует понимать, что применение форм единственного числа в настоящем документе не исключает форм 25 множественного числа.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

[0084] По меньшей мере некоторые варианты реализации настоящего изобретения находят промышленное применение в получении карбамата целлюлозы, в частности, в получении карбамата целлюлозы, который подходит для получения 30 прядильного раствора для прядения волокон карбамата целлюлозы для применения в текстильных изделиях, как тканых, так и нетканых.

СПИСОК ССЫЛОК

Патентная литература

Патент Финляндии № 112869

Патент Финляндии № 112795

5 Патент Финляндии № 128164

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения карбамата целлюлозы в водной фазе, включающий стадии
 - a) обеспечения сырья целлюлозы;
 - 5 b) обеспечения мочевины;
 - c) смешивания целлюлозы и мочевины с получением смеси;
 - d) подвергания смеси пониженному давлению не более 350 мбар (абс.);
 - e) нагревания смеси до температуры от 130 до 150°C для подвергания целлюлозы реакции с мочевиной с получением карбамата целлюлозы;
 - 10 f) сброса давления;
 - g) извлечения карбамата целлюлозы и
 - h) промывания карбамата целлюлозы водой для удаления водорастворимых азотистых соединений, при этом водорастворимые азотистые соединения составляют не более 12%, предпочтительно 6% или менее, от общей массы карбамата целлюлозы
 - 15 и водорастворимых азотистых соединений.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная мочевина представляет собой водный раствор мочевины.

- 20 3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что указанную смесь нагревают при температуре от 130 до 140°C, в частности, $135 \pm 3^\circ\text{C}$, в течение периода времени от 60 до 240 минут, предпочтительно от 120 до 180 минут, более предпочтительно в течение 150 минут.

- 25 4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что указанную смесь целлюлозы и мочевины необязательно продувают инертным газом при нагревании при пониженном давлении с получением карбамата целлюлозы.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что указанное давление
- 30 сбрасывают после завершения реакции целлюлозы с мочевиной, в результате которой образуется карбамат целлюлозы.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что карбамат целлюлозы, полученный в реакции целлюлозы и мочевины, промывают водой для удаления немочевинных соединений из карбамата целлюлозы.
- 5 7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что водорастворимые негазообразные азотистые соединения и немочевинные соединения выделяют по отдельности из карбамата целлюлозы и выделяют в виде водного раствора.
- 10 8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что от водного раствора отделяют немочевинные соединения, предпочтительно большинство немочевинных соединений.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
15 указанный извлеченный водный раствор необязательно концентрируют путем выпаривания.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
20 указанное отделение немочевинных соединений осуществляют путем выбора способов разделения из группы, состоящей из ионного обмена, мембранного фильтрования, электродиализа и кристаллизации.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
25 мочевины выделяют и предпочтительно повторно применяют на стадии обеспечения мочевины b, на которой ее предпочтительно объединяют с любой свежей мочевиной.
12. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий отдельное и предпочтительно непрерывное удаление любого аммиака, высвобождающегося при реакции между целлюлозой и мочевиной.
- 30 13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что аммиак извлекают и необязательно подвергают взаимодействию с кислотой с получением аммониевой соли соответствующей кислоты.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанную смесь подвергают давлению не более 300 мбар (абс.), в частности, давлению от 10 мбар (абс.) до менее 250 мбар (абс.), например, от 50 до 200 мбар (абс.).

5

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанное давление сбрасывают на стадии f до давления окружающей среды.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
10 целлюлозу и мочевины подвергают механической обработке при получении смеси целлюлозы и мочевины.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
15 указанная механическая обработка включает стадию перемешивания с усилием сдвига в механическом смесительном устройстве, в частности, в механическом смесительном устройстве непрерывного действия.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
20 указанная смесь целлюлозы и мочевины имеет начальное содержание твердых веществ в воде по меньшей мере 25 масс.% от массы композиции, предпочтительно по меньшей мере 50 масс.% от массы композиции, более предпочтительно по меньшей мере 65 масс.% от массы композиции, в частности, вплоть до 75% от массы смеси, наиболее предпочтительно 71%, или 72%, или 73%, или 74% от массы смеси.

25 19. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанную смесь, полученную на стадии c), подвергают воздействию пониженного давления на стадии d) без промежуточной стадии удаления воды из смеси.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
30 указанную смесь непрерывно перемешивают во время стадий d) и e) до завершения реакции карбамирования.

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**(для рассмотрения на рег. фазе в ЕАПВ)**

1. Способ получения карбамата целлюлозы в водной фазе, включающий стадии
- 5 а) обеспечения сырья целлюлозы;
б) обеспечения мочевины;
в) смешивания целлюлозы и мочевины с получением смеси;
д) подвергания смеси пониженному давлению не более 350 мбар (абс.);
е) нагревания смеси до температуры от 130 до 150°C для подвергания целлюлозы
10 реакции с мочевиной с получением карбамата целлюлозы, при условии, что реакцию проводят в отсутствие жидкого аммиака;
ф) сброса давления;
г) извлечения карбамата целлюлозы и
h) промывания карбамата целлюлозы водой для удаления водорастворимых
15 азотистых соединений, при этом водорастворимые азотистые соединения составляют не более 12%, предпочтительно 6% или менее, от общей массы карбамата целлюлозы и водорастворимых азотистых соединений.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанная мочевина представляет собой
20 водный раствор мочевины.
3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что указанную смесь нагревают при температуре от 130 до 140°C, в частности, $135 \pm 3^\circ\text{C}$, в течение периода времени от 60 до 240 минут, предпочтительно от 120 до 180 минут, более предпочтительно в течение
25 150 минут.
4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что указанную смесь целлюлозы и мочевины необязательно продувают инертным газом при нагревании при пониженном давлении с получением карбамата целлюлозы.
30
5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что указанное давление сбрасывают после завершения реакции целлюлозы с мочевиной, в результате которой образуется карбамат целлюлозы.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что карбамат целлюлозы, полученный в реакции целлюлозы и мочевины, промывают водой для удаления немочевинных соединений из карбамата целлюлозы.
- 5 7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что водорастворимые негазообразные азотистые соединения и немочевинные соединения выделяют по отдельности из карбамата целлюлозы и выделяют в виде водного раствора.
- 10 8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что от водного раствора отделяют немочевинные соединения, предпочтительно большинство немочевинных соединений.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
15 указанный извлеченный водный раствор необязательно концентрируют путем выпаривания.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
20 указанное отделение немочевинных соединений осуществляют путем выбора способов разделения из группы, состоящей из ионного обмена, мембранного фильтрования, электродиализа и кристаллизации.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
25 мочевины выделяют и предпочтительно повторно применяют на стадии обеспечения мочевины b, на которой ее предпочтительно объединяют с любой свежей мочевиной.
12. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий отдельное и
предпочтительно непрерывное удаление любого аммиака, высвобождающегося при
реакции между целлюлозой и мочевиной.
- 30 13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что аммиак извлекают и необязательно подвергают взаимодействию с кислотой с получением аммониевой соли соответствующей кислоты.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанную смесь подвергают давлению не более 300 мбар (абс.), в частности, давлению от 10 мбар (абс.) до менее 250 мбар (абс.), например, от 50 до 200 мбар (абс.).

5

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанное давление сбрасывают на стадии f до давления окружающей среды.

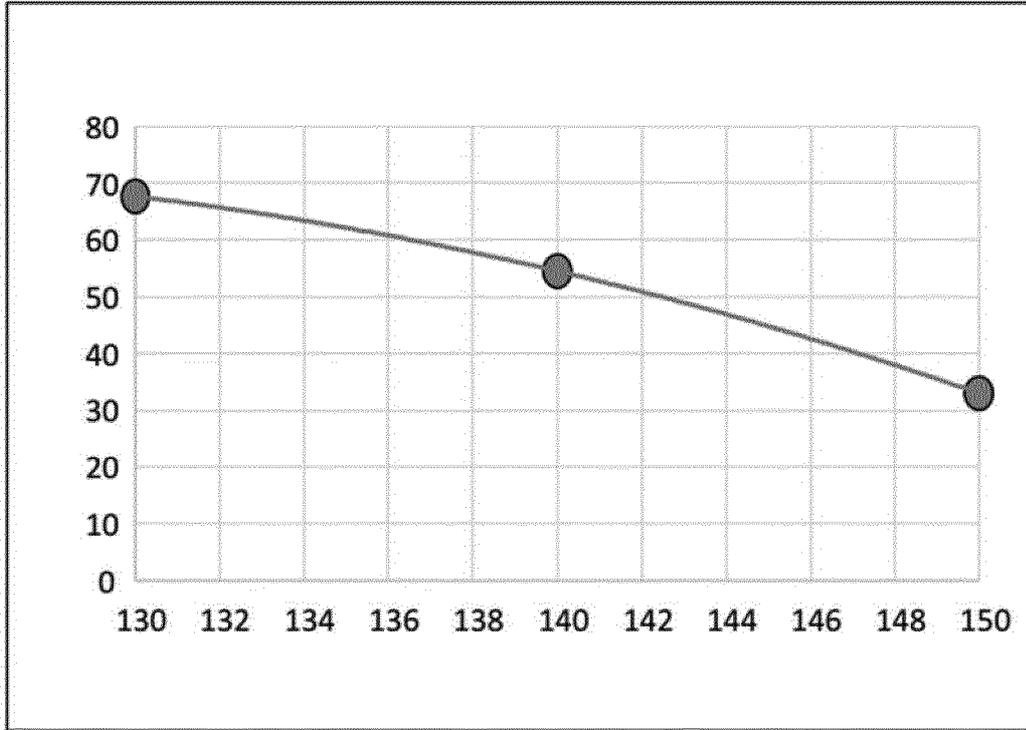
16. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
10 целлюлозу и мочевины подвергают механической обработке при получении смеси целлюлозы и мочевины.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
15 указанная механическая обработка включает стадию перемешивания с усилием сдвига в механическом смесительном устройстве, в частности, в механическом смесительном устройстве непрерывного действия.

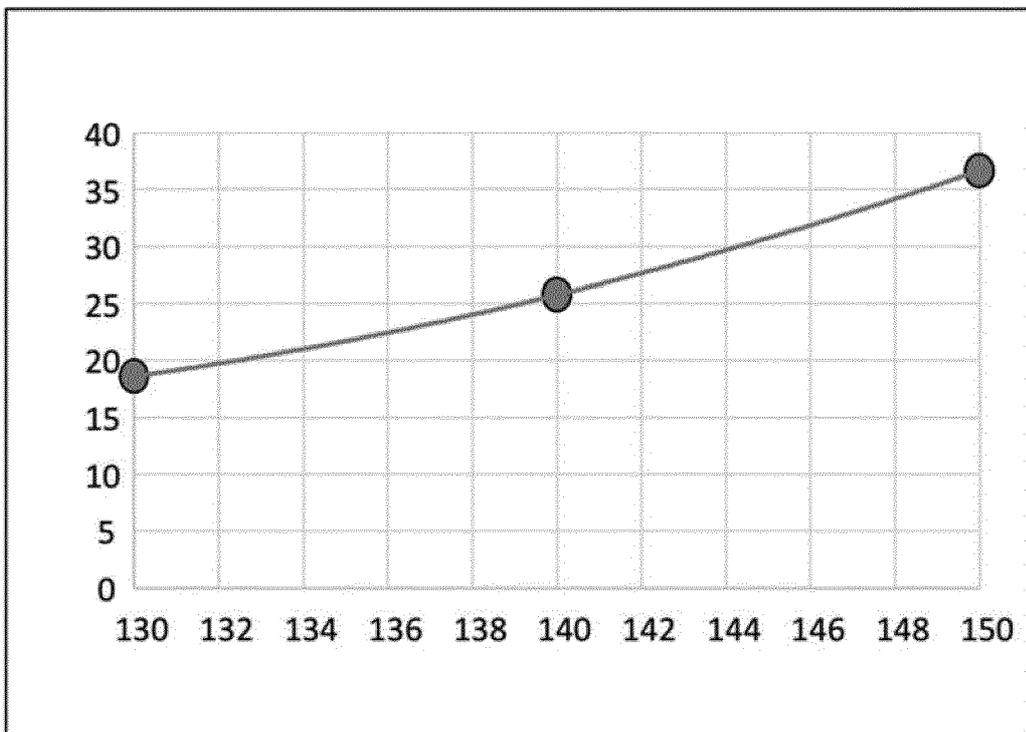
18. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
20 указанная смесь целлюлозы и мочевины имеет начальное содержание твердых веществ в воде по меньшей мере 25 масс.% от массы композиции, предпочтительно по меньшей мере 50 масс.% от массы композиции, более предпочтительно по меньшей мере 65 масс.% от массы композиции, в частности, вплоть до 75% от массы смеси, наиболее предпочтительно 71%, или 72%, или 73%, или 74% от массы смеси.

25 19. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанную смесь, полученную на стадии c), подвергают воздействию пониженного давления на стадии d) без промежуточной стадии удаления воды из смеси.

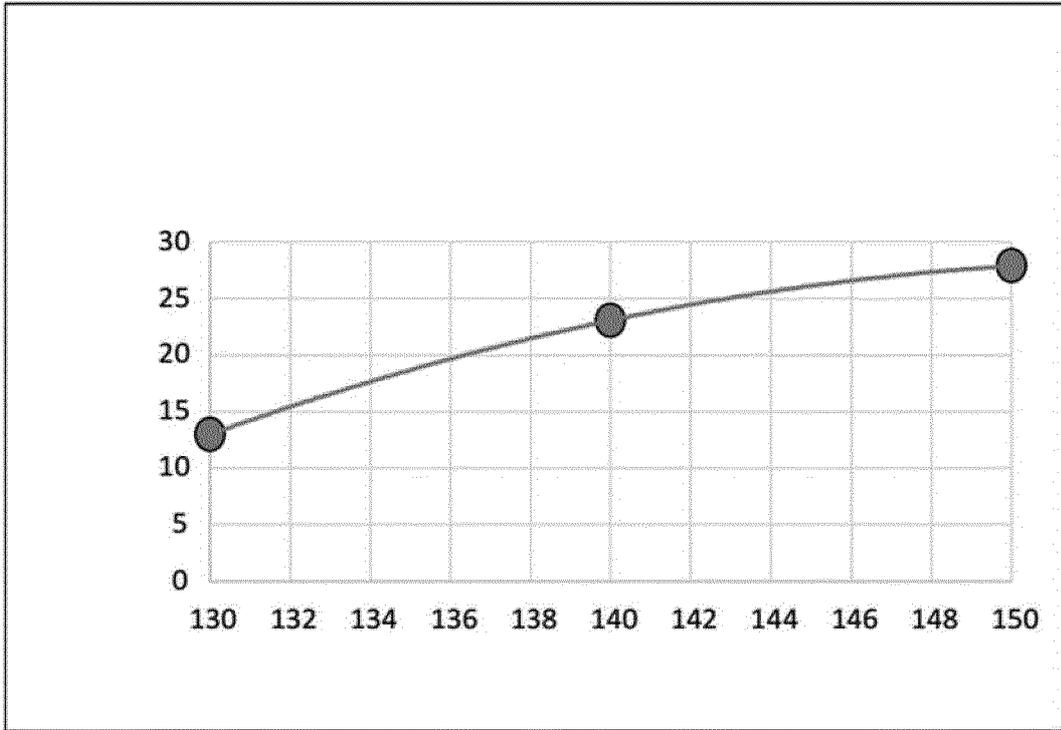
20. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что
30 указанную смесь непрерывно перемешивают во время стадий d) и e) до завершения реакции карбамирования.



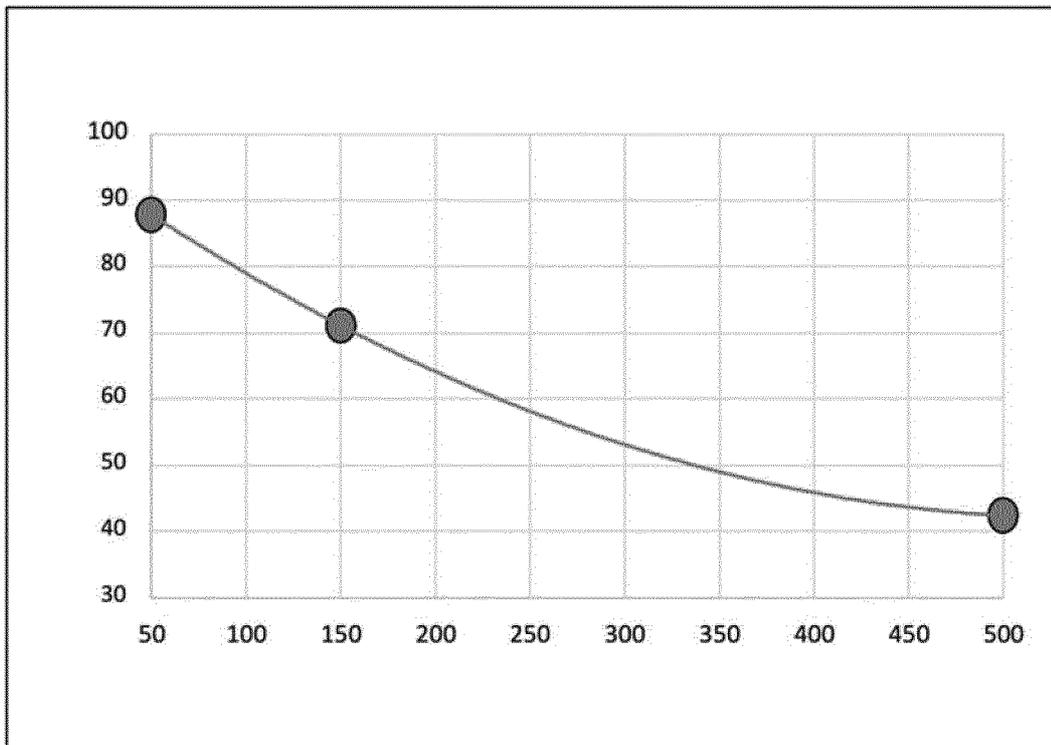
Фигура 1



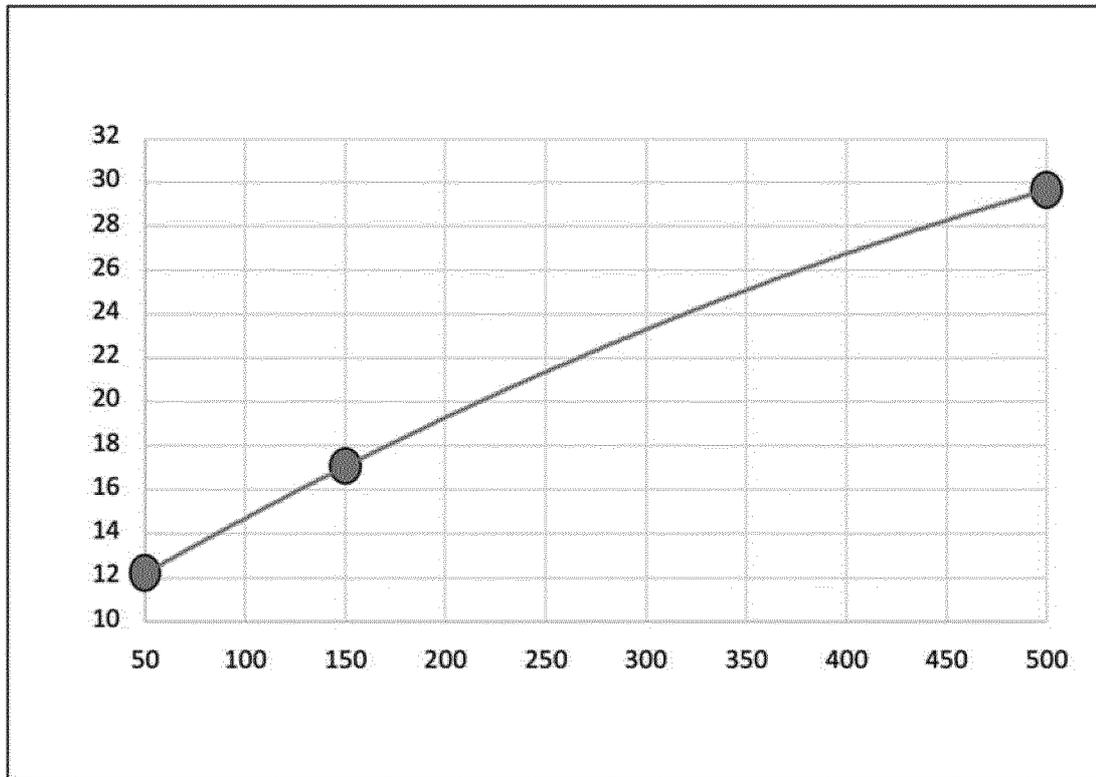
Фигура 2



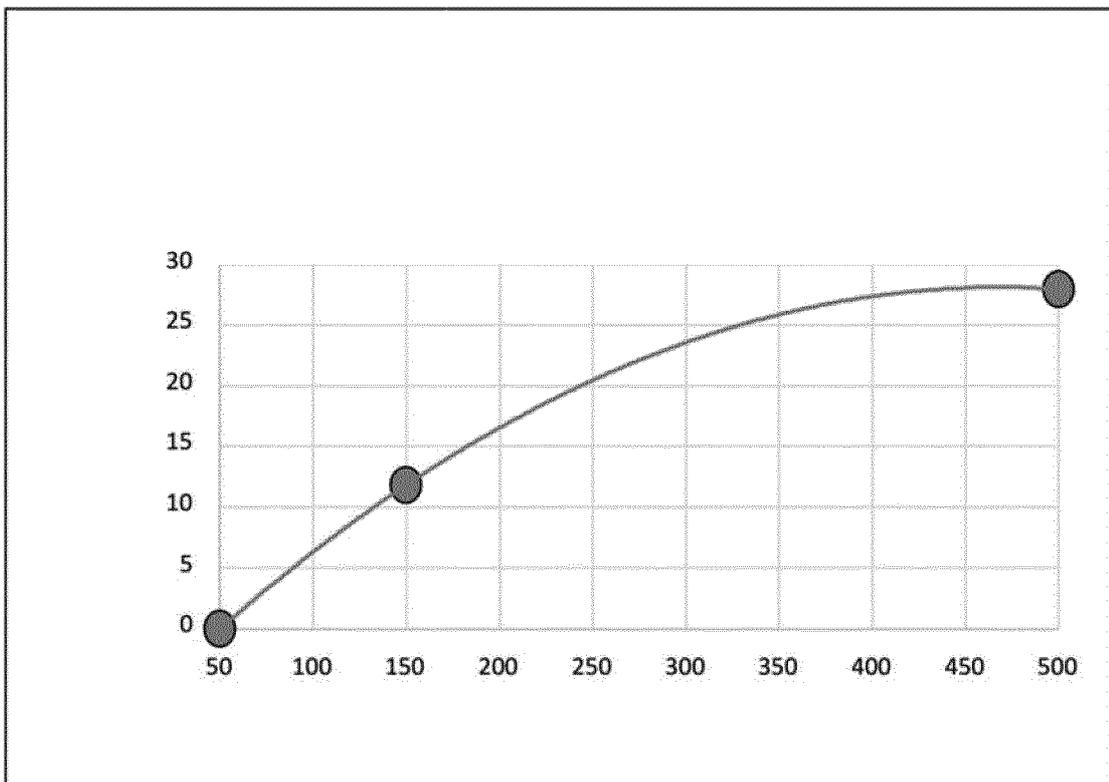
Фигура 3



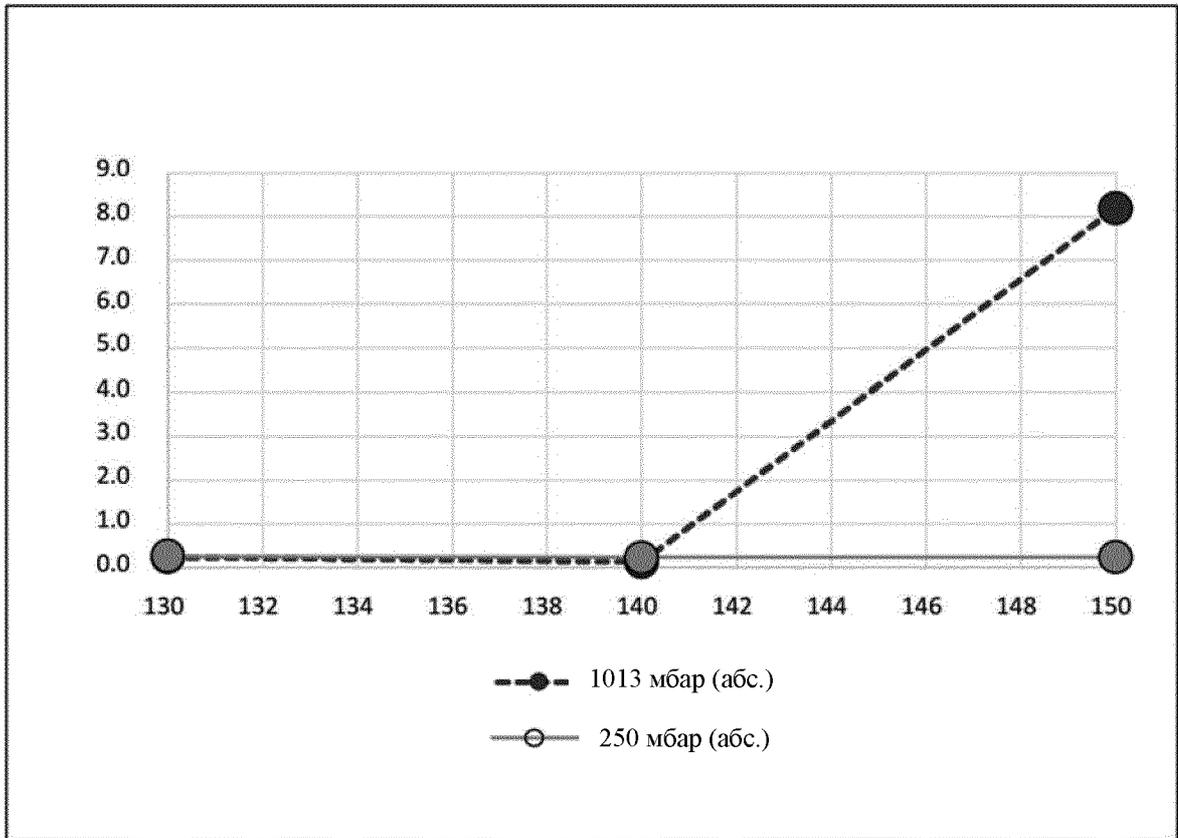
Фигура 4



Фигура 5



Фигура 6



Фигура 7