



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 403 297 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1403/95

(51) Int.Cl.⁶ : **D01F 13/02**

(22) Anmeldetag: 18. 8.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1997

(45) Ausgabetag: 29.12.1997

(56) Entgegenhaltungen:

DD 25419985 DD 259863A EP 0402347A1

(73) Patentinhaber:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN ABTRENNUNG VON MORPHOLIN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus einer wäßrigen Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, das gekennzeichnet ist durch die folgenden Schritte, daß

(A) die wäßrige Lösung in einer Menge durch einen Kationenaustauscher, welcher Morpholin adsorbieren kann, geführt wird, bis er im wesentlichen nicht mehr mit Morpholin beladen werden kann und ein Eluat, welches im wesentlichen frei ist von Morpholin, jedoch N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, erhalten wird, und

(B) der mit Morpholin beladene Kationenaustauscher regeneriert und im Schritt (A) erneut verwendet wird.

AT 403 297 B

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus einer wäßrigen Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Aufarbeitung einer wäßrigen Prozeßflüssigkeit des Aminoxidverfahrens, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält.

5 Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern
10 erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als
15 Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper unter Anwendung tertiärer Aminoxide wird für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und der vorliegenden Patentansprüche allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

20 In der EP-A - 0 356 419 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B. einer Spinn Düse, zu Filamenten versponnen,
25 die durch ein Fällbad geführt werden.

Im Fällbad wird die Cellulose ausgefällt. Das tertiäre Aminoxid reichert sich im Fällbad an. Der Gehalt an Aminoxid im Fällbad kann dabei bis zu 30 Gew.-% betragen. Für die Wirtschaftlichkeit des Aminoxidverfahrens ist es von entscheidender Bedeutung, das Aminoxid möglichst vollständig rückzugewinnen und neuerlich zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung zu verwenden. Es ist somit erforderlich, aus dem
30 Fällbad NMMO rückzugewinnen.

Ein Verfahren zur Rückgewinnung von NMMO aus verdünnten wäßrigen Lösungen ist aus der DD-A - 274 435 bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird die wäßrige Lösung über Austauschersäulen, die mit SO₃H-Gruppen enthaltendem Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisat gefüllt sind, bis zur maximal äquimolaren Beladung geleitet, anschließend das NMMO durch äquimolare Mengen Natriumhydroxidlösung verdrängt
35 und die Austauschersäulen mit Säure regeneriert.

Mit dem Aminoxid reichern sich im Fällbad jedoch auch Abbauprodukte des Aminoxidverfahrens an. Diese Abbauprodukte können stark gefärbt sein und damit die Qualität der hergestellten cellulosischen Formkörper beeinträchtigen. Andere Stoffe wiederum können zusätzlich ein Sicherheitsrisiko darstellen, da das Aminoxid unter gewissen Bedingungen zu stark exothermen Zersetzungsreaktionen neigt und diese
40 Zersetzungsreaktionen von bestimmten Stoffen induziert oder beschleunigt werden können. Diese Stoffe müssen vor der Konzentrierung und Abtrennung von NMMO aus dem aufzuarbeitenden Fällbad entfernt werden.

Nach dem Entfernen dieser unerwünschten Stoffe wird aus dem gereinigten Fällbad, welches gegebenfalls mit anderen Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens, wie z.B. Brüdenkondensaten, die bei der
45 Herstellung der Celluloselösung anfallen, vereinigt wird, Wasser abgezogen. Dies kann beispielsweise durch Eindampfen geschehen. Im Sumpf dieser Eindampfung fällt hochkonzentriertes, wäßriges Aminoxid an, welches wieder in das Aminoxidverfahren rezykliert wird. Die Brüden der Eindampfung bestehen hauptsächlich aus Wasser, in welchem aber auch erhebliche Mengen an N-Methylmorpholin, das hauptsächlichliche Abbauprodukt des NMMO, gelöst sind. Ferner sind in den Brüden auch NMMO und Morpholin zu finden.
50 Die Brüden enthalten typischerweise bis zu 100 mg NMMO, bis zu 240 mg N-Methylmorpholin und bis zu 30 mg Morpholin pro Liter. Sie werden zweckmäßigerweise konzentriert, beispielsweise durch Umkehrosmose. Die erhaltene wäßrige Lösung enthält typischerweise bis zu 4 g NMMO, bis zu 10 g N-Methylmorpholin und bis zu etwa 1 g Morpholin.

Aus der EP-A - 0 402 347 ist bekannt, daß Amine aus Abwässern der Celluloseverarbeitung mittels
55 eines Kationenaustauschers abgetrennt werden können. Der Kationenaustauscher trägt Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen. Anschließend wird der mit den Aminen beladene Kationenaustauscher mit einer wäßrigen Lösung einer schwachen Säure, die einen pKa-Wert von größer als 3,0 besitzt, behandelt, um die Amine zu eluieren. Das Eluat wird destillativ aufgearbeitet, wobei ein Teil der schwachen Säure von den

Aminen abgetrennt und gegebenenfalls rückgewonnen wird. Mit diesem Verfahren werden aus wäßrigen Lösungen, die N-Methylmorpholin und Morpholin enthalten, beide Amine bis zu 94% aus dem Abwasser entfernt. Die abgetrennten Amine werden durch Verbrennung entsorgt.

Ferner ist bekannt, Morpholin, N-Methylmorpholin und NMMO mittels eines Kationenaustauschers
5 gemeinsam aus Abwässern abzutrennen (V. Grilc und N. Zitko, Recovery of Morpholine; Chem. Biochem. Eng. Q. 6(4), 189-193 (1992)).

Die EP-A - 0 468 951 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung von Aminoxiden aus wäßrigen Lösungen, und zwar insbesondere Abwässern, die bei der Celluloseverarbeitung anfallen. Gemäß diesem bekannten Verfahren werden die Abwässer mit einem Kationenaustauscher in Kontakt gebracht, welcher
10 Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen aufweist, um den Kationenaustauscher mit den Aminoxiden zu beladen, worauf der beladene Kationenaustauscher gewaschen und die Aminoxide mit einer wäßrigen Lösung einer schwachen Säure mit einem pKa-Wert von größer als 3,0 behandelt wird, um die Aminoxide zu eluieren. Auch dieses Verfahren hat zum Ziel, die Aminoxide vollständig aus den Abwässern zu entfernen, um sie umweltschonend entsorgen zu können.

15 Im Aminoxidverfahren sollten jedoch die Verluste an NMMO möglichst gering gehalten werden. Auch sollte das N-Methylmorpholin wieder zu NMMO oxidiert und rückgeführt werden. Die Oxidation gelingt beispielsweise mit einem peroxidischen Oxidationsmittel.

Ein Verfahren zur präparativen Herstellung von tertiären Aminoxiden durch Oxidation von tertiären Aminen ist beispielsweise aus der EP-A - 0 092 862 bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird das Aminoxid
20 in einem wäßrigen Lösungsmittel mit molekularem Sauerstoff unter Druck oxidiert, welches Lösungsmittel einen pH-Wert aufweist, der etwa gleich hoch oder höher als der pKa-Wert des tertiären Amins ist.

Die DD-A - 259 863 betrifft die Herstellung wäßriger NMMO-Lösungen durch Oxidation von N-Methylmorpholin mit H_2O_2 und Leiten der Reaktionslösung über eine oder mehrere Austauschersäulen, die mit sulfonatgruppenhaltigem Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisat gefüllt sind, sowie durch Einstellen eines
25 pH-Wertes der Lösung auf Werte zwischen 8 und 5 durch Zusatz von Phosphorsäure.

Bei einer Oxidation ist nachteilig, daß im Prozeßwasser vorhandenes Morpholin, welches als Verunreinigung mit den tertiären Aminen eingeschleppt wird, teilweise zu toxischem N-Nitrosomorpholin oxidiert wird, welches sich im NMMO-Kreislauf unerwünscht anreichert. Bei den Oxidationsreaktionen werden zusätzlich auch andere Nitrosamine gebildet.

30 Die Oxidation von N-Methylmorpholin mit H_2O_2 zu NMMO ist z.B. aus der EP-A - 0 254 803 bekannt. Aus der DE-A - 4 140 259 ist die Herstellung von NMMO bekannt, bei welchem Verfahren die Bildung von Nitrosaminen hintangehalten wird, indem primäre und sekundäre Amine z.B. mit Säurehalogeniden abgefangen werden. Die EP-A - 0 320 690 beschreibt die Herstellung von im wesentlichen nitrosaminfreien Aminoxiden durch Oxidation mittels Peroxiden in Gegenwart einer Kombination von CO_2 /Ascorbinsäure,
35 welche als Nitrosamininhibitor wirkt. Aus der EP-A - 0 401 503 ist die Oxidation mit H_2O_2 in Wasser und einem Cosolvens, vorzugsweise ein Carbonsäureester, bekannt. Gemäß der FR-A - 2 632 638 wird die Oxidation unter Zusatz von CO_2 durchgeführt, und gemäß der US-A - 5,216,154 wird die Oxidation zu NMMO in reiner CO_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Die Hintanhaltung der Bildung von Nitrosaminen wird im Stand der Technik entweder nicht erreicht,
40 oder sie wird durch Verbrauch der Ausgangsprodukte des N-Nitrosomorpholins oder durch Zusätze zur Verlangsamung der N-Nitrosomorpholin-Bildungsrate erzielt. Insbesondere in einem Aminoxidverfahren, welches einen geschlossenen Kreislauf darstellt, bedingt die Zugabe von diversen Chemikalien, wie z.B. Säurehalogenide oder Ascorbinsäure bzw. auch CO_2 , zum Prozeß Probleme bei der Reinigung der Prozeßwässer, da die aus den zugesetzten Chemikalien stammenden Abbauprodukte aus dem Verfahren
45 entfernt werden müssen. Bei vielen Chemikalien sind auch Sicherheitsaspekte in Bezug auf die Gefahr von Exothermien zu berücksichtigen. Daher sind alle diese Varianten für die Aufarbeitung von Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens ungeeignet.

Die vorliegende Erfindung setzt sich daher zum Ziel, ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus diversen Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens bereitzustellen, bei welchem im wesentli-
50 chen lediglich Morpholin abgetrennt wird und NMMO und N-Methylmorpholin im Prozeßwasser verbleiben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus einer wäßrigen Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und NMMO enthält, ist gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß

55 (A) die wäßrige Lösung in einer Menge durch einen Kationenaustauscher, welcher Morpholin adsorbieren kann, geführt wird, bis er im wesentlichen nicht mehr mit Morpholin beladen werden kann und ein Eluat, welches im wesentlichen frei ist von Morpholin, jedoch N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, erhalten wird, und

(B) der mit Morpholin beladene Kationenaustauscher regeneriert und im Schritt (A) erneut verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß offenbar ein Kationenaustauscher eine im Vergleich zu N-Methylmorpholin und NMMO höhere Aktivität für Morpholin aufweist und daß diese höhere Aktivität ausreicht, daß zu dem Zeitpunkt, an dem Morpholin durchzubrechen beginnt, N-Methylmorpholin und NMMO bereits in hoher Ausbeute eluiert sind, wodurch eine scharfe Abtrennung des Morpholins ermöglicht wird. Die Abtrennung geschieht im einzelnen so, daß am frischen Kationenaustauscher zunächst alle drei Komponenten, also Morpholin, N-Methylmorpholin und NMMO adsorbiert werden. Ist der Kationenaustauscher mit diesen drei Komponenten beladen, beginnt NMMO durchzubrechen, da sowohl nachkommendes NMMO nicht mehr adsorbiert werden kann, als auch nachkommendes Morpholin und N-Methylmorpholin bereits adsorbiertes NMMO verdrängen. Dies bedeutet, daß das Eluat zu diesem Zeitpunkt praktisch nur NMMO enthält.

Ist im wesentlichen sämtliches NMMO am Kationenaustauscher verdrängt, erscheint im Eluat auch N-Methylmorpholin, welches vom nachkommenden Morpholin verdrängt wird. Zu diesem Zeitpunkt enthält das Eluat NMMO und N-Methylmorpholin. Erst wenn im wesentlichen kein N-Methylmorpholin mehr am Kationenaustauscher adsorbiert ist und die Kapazität des Kationenaustauschers erschöpft ist, beginnt Morpholin durchzubrechen und muß die Eluierung abgebrochen und der Kationenaustauscher regeneriert werden. Dies kann beispielsweise mit verdünnten Mineralsäuren geschehen.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Kationenaustauscher weist vorzugsweise Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen auf.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist durch den weiteren Schritt gekennzeichnet, daß

(C) das im Schritt (A) erhaltene Eluat gegebenenfalls nach Entfernung von Wasser einer Oxidationsbehandlung unterzogen wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren.

Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt sicher, daß eine Neubildung des toxischen N-Nitrosomorpholins praktisch vollständig unterdrückt wird, da das Eluat praktisch kein Morpholin enthält. Das oxidierte Eluat enthält somit lediglich den üblichen geringen Grundpegel an N-Nitrosomorpholin, der sich im Aminoxidverfahren einstellt.

Die Oxidation wird zweckmäßigerweise mittels eines peroxidischen Oxidationsmittels vorgenommen. Als peroxidisches Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt H_2O_2 eingesetzt. Das H_2O_2 wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung mit 30-50 Gew.-% H_2O_2 eingesetzt. Das H_2O_2 wird am besten in einer Menge von 0,8 bis 2 Mol pro Mol N-Methylmorpholin eingesetzt.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung während oder nach der Oxidationsbehandlung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist, wobei das ultraviolette Licht am besten von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt.

Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht auf der Entdeckung, daß N-Nitrosomorpholin durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit einem Intensitätsmaximum von 254 nm zerstört werden kann. Wenn daher während oder nach der Oxidationsbehandlung mit dem ultravioletten Licht bestrahlt wird, kommt es zu einer Zerstörung des als Grundpegel vorhandenen N-Nitrosomorpholins, wodurch es möglich wird, den Grundpegel an dieser toxischen Substanz beträchtlich herabzusetzen.

Es hat sich gezeigt, daß es vorteilhafter ist, zuerst Morpholin mittels des Kationenaustauschers abzutrennen und dann erst das Eluat zu oxidieren, da auf diese Weise eine wesentlich geringere Bestrahlungszeit und -intensität mit ultraviolettem Licht erforderlich ist, um das N-Nitrosomorpholin zu zerstören. Wird Morpholin vor der Oxidation nicht abgetrennt, wird eine dem Morpholingehalt entsprechende Menge N-Nitrosomorpholin neu gebildet, welche zur Zerstörung eine beträchtlich höhere Bestrahlungszeit und -leistung erfordert.

Die Bestrahlungsleistung kann z.B. 200 bis 500 mJ/cm^2 betragen und ist von der Konstruktion der Lampe und von den Prozeßbedingungen, insbesondere der Temperatur, abhängig.

Es sind Arbeitsvorschriften zur quantitativen Analyse von Nitrosaminen bekannt, welche eine UV-Bestrahlung und eine anschließende Bestimmung der entstandenen Nitrite anwenden (D.E.G. Shuker, S.R. Tannenbaum, Anal. Chem., 1983, 55, 2152-2155; M. Rhighezza, M.H. Murello, A.M. Siouffi, J. Chromat., 1987, 410, 145-155; J.J. Conboy, J.H. Hotchkiss, Analyst, 1989, 114, 155-159; B. Büchele, L. Hoffmann, J. Lang, Fresen.J.Anal.Chem., 1990, 336, 328-333). Diese analytischen Arbeitsvorschriften behandeln jedoch nicht die Zerstörung von N-Nitrosomorpholin.

Zur erfindungsgemäßen Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe kann die Lampe in den Behälter, welcher das zu behandelnde Prozeßwasser enthält, eingehängt werden. Die Lampe kann aber auch auf eine andere Weise angeordnet werden. Ferner kann die Bestrahlung beispielsweise auch während eines kontinu-

ierlichen Umpumpens der zu bestrahlenden Lösung in einem Dünnfilm-UV-Reaktor vorgenommen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Aufarbeitung eines Prozeßwassers aus dem Aminoxidverfahren.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist folgende Schritte auf, daß

(1) die oben erwähnten, beispielsweise mittels Umkehrosmose konzentrierten Brüden über einen Kationenaustauscher geleitet werden, der Morpholin selektiv adsorbieren kann und sicherstellt, daß der pH-Wert im Bereich von 6,0 bis 9,0 ist, worauf

(2) das aus dem Kationenaustauscher erhaltene Eluat mit gereinigtem Fällbad des Aminoxidverfahrens vereinigt wird, welches Fällbad 10-30 Gew.-% NMMO enthält, und

(3) das mit dem Fällbad vereinigte Eluat in einem Eindampfungsreaktor mit dem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu oxidieren und um aufzukonzentrieren, wobei konzentriertes, wäßriges NMMO, das neuerlich in das Aminoxidverfahren rückgeführt wird, und Brüden erhalten werden, welche kondensiert und im Schritt (1) eingesetzt werden.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen NMOR, NMMO, NMM und M stehen für N-Nitrosomorpholin, N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylmorpholin bzw. Morpholin.

Beispiel 1

Ein Prozeßwasser aus dem Aminoxidverfahren, und zwar ein Retentat einer Umkehrosmose, wurde durch einen schwach sauren Kationenaustauscher (Polyacrylgerüst mit Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen; Dowex CC-2; Hersteller: The Dow Chemical Company) geleitet. Das Retentat hatte einen pH von 9,9 und folgende Zusammensetzung:

NMMO:	1661 ppm
NMM:	2377 ppm
M:	1376 ppm

Es wurden 30 ml Kationenaustauscher in einer Säule mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von etwa 5,5 cm verwendet. Das Retentat wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 4 Bettvolumina pro Stunde durch den Kationenaustauscher geleitet. Die Eluate wurden in Intervallen von jeweils 5 Bettvolumina gesammelt, und anschließend wurden jeweils der pH-Wert und die Konzentrationen an NMMO, NMM und M bestimmt.

Der Kationenaustauscher begann nach 10 Bettvolumina zu quellen, und die Quellung verlief kontinuierlich bis zum Ende der Beladung und betrug nach 200 Bettvolumina 150%.

Die Konzentrationen (ppm) an NMMO, NMM und M wurden mittels HPLC bestimmt (Säule: Hypersil Si 150 x 4 mm; 50 °C; Laufmittel: 52% Acetonitril für UV, Fisons Scientific Equipment, Nr. A/0627/17; 48% 10 mMol KH_2PO_4 (Merck Nr. 4873), mit NaOH auf pH 6,7 eingestellt; isokratisch 1ml/min; Detektor: UV 192 nm). Die Quantifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Kalibrierung einer externen 3-Punkt Eichung. Die Ergebnisse sind der nachstehenden Tabelle angegeben.

Tabelle

	Bettvolumen	NMMO	NMM	M	pH
5	Start	1661	2377	1376	9,9
	5	1	n.b.	n.b.	4,0
	10	1	n.b.	n.b.	3,9
	20	332	2	n.b.	5,1
	30	2350	1	n.b.	5,8
10	40	2409	241	n.b.	7,4
	50	2064	276	2	7,3
	60	2026	1210	3	8,1
	70	1943	1517	5	8,1
	80	1850	2516	6	8,4
15	90	1805	2736	6	8,4
	100	1671	3461	5	8,5
	110	1632	4031	5	8,6
	120	1594	4050	6	8,6
	130	1594	3919	6	8,6
20	140	1596	4132	6	8,6
	150	1597	4063	7	8,6
	160	1596	3939	13	8,6
	170	1588	4060	85	8,6
	180	1605	3441	459	8,8
25	190	1625	2723	1422	9,3
	200	1620	2390	1875	9,3
	210	1646	2390	1748	9,2
n.b. = nicht bestimmbar					

30

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, kann M von NMM und NMMO scharf getrennt werden:

Zu Beginn werden alle drei Komponenten, also sowohl NMMO, NMM als auch M vom Kationenaustauscher zurückgehalten und der pH sinkt von 9.9 auf etwa 4,0.

35 Ab dem 20. Bettvolumen beginnt NMMO zu eluieren, während NMM und M zurückgehalten werden, sodaß das Eluat bis zum 40. Bettvolumen praktisch nur NMMO enthält. Der pH steigt auf 5,8 an. Die Eluierung von NMMO ist wahrscheinlich auf eine Verdrängung des bereits adsorbierten NMMO vom Kationenaustauscher durch nachgeliefertes NMM und M zurückzuführen.

40 Ab dem 40. Bettvolumen beginnt auch NMM zu eluieren, während M weiter zurückgehalten wird. Der pH steigt weiter auf etwa 8-9. Offenbar wird adsorbiertes NMM von nachgeliefertem M am Ionenaustauscher verdrängt.

Überraschend ist, daß M erst ab etwa dem 170. Bettvolumen eluiert wird, also zu einem Zeitpunkt, ab dem das NMMO und das NMM bereits zu mindestens 85 Gew.-% zurückgewonnen sind. Ab diesem Zeitpunkt steigt der pH neuerlich an, und zwar auf etwa 9,3. Der Kationenaustauscher ist somit nach 170 Bettvolumina mit Morpholin voll beladen und muß regeneriert werden.

45 Das bis zum 170. Bettvolumen gesammelte Eluat ist praktisch frei von M und kann zur Oxidationsbehandlung verwendet werden, um NMMO zu gewinnen.

Beispiel 2

50 Eine wäßrige Lösung, welche pro Liter 25 µg NMOR, 2530 mg NMMO, 3923 mg NMM und 30 mg M enthielt, wurde zur Oxidation von NMM zu NMMO mit 30%-igem H₂O₂ versetzt (Mol NMM/Mol H₂O₂ = 1/1,2) und in einem UV-Reaktor mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Type Katadyn UV-Strahler EK-36, Nr. 79000; Hersteller: Katadyn) bestrahlt (Wellenlänge: 254 nm). Die Temperatur des Prozeßwassers war 50 °C.

55 Die Konzentration an NMOR wurde mittels HPLC (Säule: Hypersil ODS 250 x 4 mm; 50 °C; Laufmittel: A = 0,6% Acetonitril; B = 49,7% H₂O; Gradient 1 ml/min; 10 min. - 100% A; 7 min - 100% B; Detektor: UV 238 nm) bestimmt.

Innerhalb der ersten 90 Minuten stieg die NMOR-Konzentration auf 45 µg/l an, was auf eine schnelle Reaktion des in der Lösung befindlichen M zurückzuführen ist. Anschließend nahm die Konzentration an NMOR jedoch stark ab. Nach 6 Stunden war kein NMOR mehr nachweisbar.

Nach einer Gesamt-Oxidationszeit von 20 Stunden enthielt die Lösung 5386 mg NMMO/Liter. Dies
5 entspricht einer Ausbeute von 62% der Theorie.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Abtrennung von Morpholin aus einer wäßrigen Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß
10 (A) die wäßrige Lösung in einer Menge durch einen Kationenaustauscher, welcher Morpholin adsorbieren kann, geführt wird, bis er im wesentlichen nicht mehr mit Morpholin beladen werden kann und ein Eluat, welches im wesentlichen frei ist von Morpholin, jedoch N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, erhalten wird, und
15 (B) der mit Morpholin beladene Kationenaustauscher regeneriert und im Schritt (A) erneut verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kationenaustauscher Carboxylgruppen aufweist.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kationenaustauscher Sulfonsäuregruppen aufweist.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch den weiteren Schritt, daß (C) das im Schritt (A) erhaltene Eluat gegebenenfalls nach Entfernung von Wasser einer Oxidationsbehandlung unterzogen wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation mittels eines peroxidischen Oxidationsmittels vorgenommen wird.
30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung während oder nach der Oxidationsbehandlung mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist.
35
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das ultraviolette Licht von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als wäßrige Lösung, welche Morpholin, N-Methylmorpholin und N-Methylmorpholin-N-oxid enthält, ein Prozeßwasser aus dem Aminoxidverfahren eingesetzt wird.
40

45

50

55