



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) Número de Publicação: PT 99598 B

(51) Classificação Internacional: (Ed. 7)

B01D015/00 A C02F001/28 B
D01F013/02 B C07D295/00 B

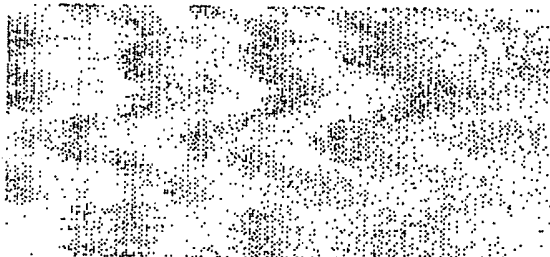
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

<p>(22) Data de depósito: 1991.11.25</p> <p>(30) Prioridade: 1990.11.26 AT 2401/90</p> <p>(43) Data de publicação do pedido: 1992.10.30</p> <p>(45) Data e BPI da concessão: 05/00 2000.05.22</p>	<p>(73) Titular(es): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT WERKSTRASSE A-4860 LENZING AT</p> <p>(72) Inventor(es): DIETER EICHINGER KARIN WEINZIERL JOHANN MANNER STEFAN ZIKELJ BERND WOLSCHNER AT AT AT AT</p> <p>(74) Mandatário(s): JOSÉ LUÍS FAZENDA ARNAUT DUARTE RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT</p>
---	--

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE N-METILMORFOLINA-N-OXIDO

(57) Resumo:

PURIFICAÇÃO; N-METILMORFOLINA-N-ÓXIDO; AGENTES DE ADSORÇÃO;
FILTRAÇÃO



DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99.598

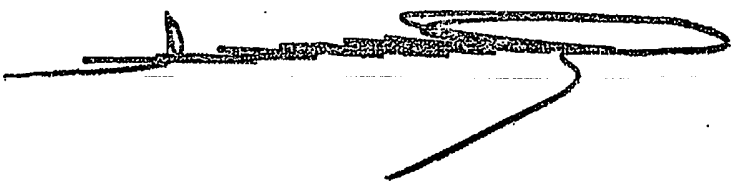
REQUERENTE: Lenzing Aktiengesellschaft, austriaca,
com sede em Weskstrasse, A-4860, Lenzing,
Austria

EPIGRAFE: "PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES
AQUOSAS DE N-METILMORFOLINA-N-ÓXIDO"

INVENTORES: Dr. Stefan Astegger, Dr. Heinrich Firgo,
Dr. Bernd Wolschner, Johann Männer, Dr. Karin
Weinzierl Ing. Stefan Zikeli e Dr. Dieter
Eichinger

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Austria em 26 de Novembro de 1990 sob o N.º. 2401/90.



Descrição referente à patente de invenção de Lenzing Aktiengesellschaft, austriaca, industrial e comercial, com sede em Weiskstrasse, A-4860 Lenzing, Austria, (inventores: Dr. Stefan Astegger, Dr. Heinrich Firgo, Dr. Bernd Wolscgner, Johann Männer, Sr. Karin Weinzierl Ing. Stefan Zikeli e Dr. Dieter Eichinger, residentes na Austria), para "PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE N-METILMORFOLINA-N-ÓXIDO".

Descrição

A presente invenção refere-se a um processo para a purificação de soluções aquosas de N-metilmorfolina-N-óxido (soluções de NMMO), em especial de uma solução fiável como as obtidas na preparação de produtos celulósicos.

É conhecida a forma de introduzir celulose em soluções aquosas de NMMO e de preparação de soluções homogêneas, fiáveis, de celulose. Através da precipitação destas soluções em água obtêm-se as folhas, fios ou corpos formados à base de celulose, portanto produtos que hoje em dia são preparados em larga escala pelo processo das fibras de viscose. As soluções fiáveis de celulose em NMMO aquoso apresentam, porém, relativamente à viscose, e do ponto de vista do impacto ambiental, a decisiva vantagem de o NMMO poder ser recuperado do banho

J.M.

de fiação e para além disso, não formam emissões de gases contendo enxofre.

A fim de se poder aproveitar o NMMO contido num banho de fiação já utilizado, para a preparação de novas soluções de celulose fiáveis, a solução do banho de fiação tem de ser purificada e concentrada.

Uma purificação completa tem de abranger os seguintes passos:

A) Descoloração:

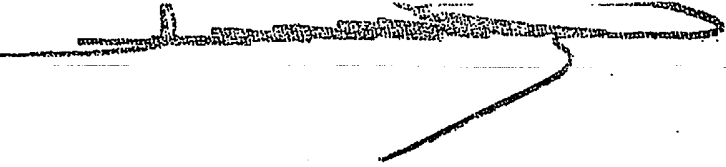
Em resultado da evaporação da água, de soluções aquosas diluídas de NMMO, para concentração do NMMO, forma-se uma coloração fortemente amarela e castanha devido à reacção do NMMO com os produtos da degradação da celulose.

Formam-se sobretudo compostos tipo pigmentos a partir de fenóis polivalentes, de produtos de degradação da própria celulose e de estabilizadores do NMMO, que normalmente têm de ser adicionados à solução.

Devido à crescente coloração do NMMO, os corpos celulósicos moldados não podem ser branqueados até ao ponto de brancura desejado.

B) Eliminação dos metais de transição:

Os metais de transição, sobretudo o ferro, são introduzidos na solução por um lado pela pasta de celulose utilizada, e por outro pelos fenómenos de corrosão nos circuitos do processo. O teor de iões de metais de transição constitui, no entanto, um parâmetro crítico, na medida em que reduz a temperatura inicial para a formação de "explosões" da massa fiável. No caso de se utilizar como estabilizador o éster propílico do ácido gálico, formam-se complexos metálicos aniónicos, que podem ser removidos com o auxílio de resinas de permuta aniónica. Porém, se for utilizado como estabilizador por exemplo rutina, formam-se complexos com o ferro, que não podem já ser removidos



Com este método, a descoloração é limitada aos complexos corados iônicos; o ferro ou os metais de transição só podem ser removidos caso se apresentem sob a forma iônica o que depende, entre outros factores, do sistema de estabilização utilizado, As nitrosaminas não são eliminadas. Igualmente, não é possível uma remoção significativa do precipitado celulósico fino. São necessárias grandes quantidades de produtos químicos para a regeneração da resina.

b) Recristalização com acetona

Este método é muito moroso e dispendioso do ponto de vista energético; para além disso, a taxa de recuperação do NMMO é, no máximo de 85%.

De acordo com a presente invenção, estas desvantagens podem ser evitadas pondo a solução em contacto com agentes de adsorção, e submetendo-a depois a uma filtração. Podem ser utilizados como agentes de adsorção especialmente vantajosos o óxido de alumínio, o dióxido de silício e/ou carvão.

Através do processo a que se refere a presente invenção é possível uma descoloração da solução de pele menos 70%, uma remoção praticamente quantitativa dos metais de transição, uma eliminação total das nitrosaminas, bem como a remoção do precipitado celulósico fino. Para além disso, a solução purificada apresenta-se absolutamente isenta de quaisquer turvações.

Uma outra vantagem importante do processo a que se refere a presente invenção reside no facto de não se verificar praticamente qualquer perda do aminóxido.

As indicações seguintes destinam-se a ilustrar o processo:

- i) Foi utilizado Al_2O_3 do tipo "C" da firma Degussa. A quantidade utilizada foi de aprox. 1%, calculada para um banho de fiação a 10%. O tempo de permanência em solução foi de poucos minutos. O agente de adsorção foi se

parado em conjunto com os compostos que provocam a turvação, através de simples filtração. Através de posterior lavagem do resíduo de filtração, recuperou-se totalmente o NMMO.

ii) Utilizou-se ácido silícico da firma Degussa, com a referência "FK 700". A quantidade utilizada foi de 1%, calculada para uma solução aquosa de NMMO a 20%. O tempo de permanência em solução foi de poucos minutos e a separação do SiO_2 em conjunto com os compostos que provocam a turvação, foi feita através de filtração.

iii) Utilizaram-se carvões em pó (de lignite ou de hulha) com uma dimensão do grão de em média 0,15 mm. Nestes casos é decisiva a dimensão do grão do carvão utilizado, e portanto a superfície disponível para a purificação. A quantidade de carvão utilizada situava-se, consoante o grau de impurezas da solução, o efeito de purificação desejado e a dimensão da superfície activa do carvão, entre 0,1 % e 1 %, relativamente a quantidade de banho de fiação. O tempo de permanência em solução foi, em média de pouco minutos. Dificultam uma filtração normal para separação do carvão sobrecarregado, em primeiro lugar o precipitado celulósico presente em pequena quantidade, pois a perda de pressão no filtro aumenta grandemente logo passado muito pouco tempo de filtração, e em segundo lugar os compostos presentes no banho de fiação que provocam a turvação. Por estes motivos, propõem-se os seguintes métodos para a separação dos carvões:

- filtração com o auxílio de celulose
- filtração por arrasto ou
- microfiltração de fluxo transversal.

Deverá ter-se em atenção o seguinte:

Filtração com o auxílio de celulose como adjuvante de filtração.

Uma vez que mesmo quantidade ínfimas de partículas de carvão reduzem de forma drástica a capacidade de branqueamento dos corpos moldados em celulose, a eliminação do

carvão saturado tem de ser absolutamente total. Tal facto constitui também uma garantia de que os compostos que provocam a turvação são eliminados na sua grande maioria.

Porém, tanto o precipitado de celulose fina no banho fiável de NMMO, como também os vestígios de carvão, conduzem ao fundo de muito pouco tempo de filtração, a uma enorme perda de pressão no filtro. Assim, deverá procurar-se uma superfície de filtração porosa, que sendo permeável ao NMMO, retenha no entanto os compostos finíssimos acima descritos.

Esse problema foi resolvido, misturando pasta celulósica com água, com o auxílio de um agitador (por forma a criar fibras), e em seguida se aplicar sobre um filtro metálico medianamente grosseiro. Depois de se obter uma espessura de celulose com aprox. 1 cm, é possível separar completamente o carvão da suspensão. Lavando depois com água completamente desmineralizada, é possível recuperar o NMMO da superfície de filtração, sem qualquer percas.

Filtração por arrasto

Obtém-se uma superfície igualmente porosa, sob a forma de uma suspensão espessa de carvão/água directamente sobre, p.e., um filtro de vela vertical. A solução do banho de fiação a purificar pode então ser passada através desta camada até à eliminação total do carvão, sendo de referir que com este processo não se observa qualquer turvação do filtrado provocada pelos resíduos de carvão. Quando o carvão estiver completamente saturado quanto ao seu poder de purificação, o aminóxido pode ser totalmente removido da camada de carvão através de lavagem com água completamente desmineralizada. Um filtro de vela vertical apresenta ainda a vantagem de, em resultado da minimização da quantidade de água de lavagem, o aminóxido poder ser escoado antes do ciclo de lavagem, evitando assim a formação de uma zona mista quando da lavagem do carvão. A água de lavagem é novamente removida antes da secagem do carvão em secador, para aumentar o seu valor calórico. Mantendo uma diferença de pressão entre a camada de carvão

por fora e o filtro de vela por dentro, quando do escoamento dos diferentes líquidos, garante-se uma aderência da camada de carvão mesmo durante a mudança dos meios.

Microfiltração de fluxo transversal

Em primeiro lugar submete-se a suspensão do banho de fiação e carvão a uma microfiltração de fluxo transversal (MFT) na tina onde se encontra. Segue-se uma separação contínua do banho de fiação purificado, sob a forma de solução permeada da MFT. A suspensão de carvão, cujo volume se apresenta fortemente concentrado (a parte retida) é depois desidratada através de filtros-prensa com vários compartimentos. Em seguida, lava-se o carvão no filtro-prensa com vários compartimentos, com água completamente desmineralizada para remover o NMMO. A secagem com fluxo de ar permite desidratar ainda mais o carvão, por forma a aumentar o seu valor calórico. O carvão pode ser queimado ou regenerado para ser reutilizado.

Para a regeneração são adequados por exemplo os seguintes compostos químicos regenerantes: solução de hidróxido de sódio, solução de hidróxido de sódio/etanol, amoníaco/metanol, amoníaco/propanol-2, e/ou amoníaco/acetona.

Após eluição total do NMMO, o carvão a regenerar é suspenso na solução de regeneração e depois filtrado. Após lavagem para neutralizar, pode ser novamente utilizado para a purificação da solução aquosa de NMMO.

Para testar o efeito de purificação das diferentes variantes do processo foram utilizados os seguintes métodos de análise:

- descoloração: medição da extinção a 470 nm por meio de espectrofotómetro Perkin-Elmer;
- teor de ferro: por meio de espectrofotometria de absorção atômica de determinação da fluorescência de RX;
- turvação (provocada pelo precipitado fino de celulose): com um medidor de turvação TRM-L da firma Drott;
- nitrosaminas: após separação por cromatografia em fase ga-

sosa, detecção com detector TEA da firma Thermo Electron. A calibração foi efectuada com N-nitroso-morfolina e dimetil-nitrosamina.

Dos exemplos de execução que se seguem podem retirar-se outros pormenores do processo a que se refere a presente invenção.

EXEMPLO 1: Utilização de óxido de alumínio como agente de adsorção

Num copinho- agitar 50 ml de banho de fiação de NMMO com 0,5 g de óxido de alumínio (o que corresponde a 0,1%, relativamente ao banho de fiação), e depois deixar repousar durante 30 minutos. Em seguida, filtrar através do filtro de tarja azul e analisar o filtrado.

O efeito de descoloração era de 98%, a taxa de remoção do ferro de 94%. A diminuição da turvação foi de 98%.

EXEMPLO 2: Utilização de dióxido de silício como agente de adsorção

Misturar 50 ml de banho de fiação com 0,5 g de dióxido de silício e passada meia hora, filtrar através de filtro de tarja azul. O filtrado apresentava-se totalmente limpo, descolorado a 72%, e o teor de ferro fora reduzida em 70%.

EXEMPLOS 3 a 8: Utilização de lignite como agente de adsorção

EXEMPLO 3:

Suspender 2 g de pó de coque de lignite durante 2 minutos em 100 ml de banho de fiação. Filtrar a suspensão através de um filtro de porcelana Nº 3 (superfície de filtração 15 cm²) com um filtro de tarja azul aplicado, e medir a extinção do filtrado a 470 nm.

Extinção: banho de fiação de partida: 0,608

banho de fiação purificado: 0,095

Efeito de descoloração: 85%

Turvação: banho de fiação de partida: 16,3 FTU

banho de fiação purificado: 0,2 FTU

Redução da turvação; 98,8 %

(FTU = unidade de turvação da FORMAZINA; a FORMAZINA é um composto padrão).

EXEMPLO 4:

Filtrar respectivamente 100 ml de banho de fiação (extinção 0,413) através de 2,5 g de pó de coque, e determinar a extinção do filtrado. Com base na Tabela pode verificar-se a relação entre a quantidade de carvão utilizada e o seu efeito de descoloração.

Relação carvão/banho de fiação	Extinção 470 nm	Descoloração %
1: 40	0,042	90
1: 80	0,092	78
1:120	0,138	67
1:160	0,175	57
1:200	0,208	49
1:240	0,255	38
1:280	0,283	31
1:320	0,318	22

A redução da turvação foi em todos os casos superior a 95%, mas a duração da filtração aumentou até 10 vezes ao longo da série de ensaios.

EXEMPLO 4:

Foram filtrados 200 ml de banho de fiação (20,6% NMMO) através de 27,37 g (= 50 ml) de pó de coque seco. Obtiveram-se assim 48,52 g de pó de coque húmido, o que corresponde a uma quantidade de NMMO de 4,45 g. O carvão humedecido foi lavado quatro vezes com respectivamente 50 ml de água totalmente desmineralizada, e determinou-se o teor de NMMO das diferentes fracções da água de lavagem.

	NMMO (%)	NMMO (g)
1. Fracção da água de lavagem	6,8	3,40
2. Fracção da água de lavagem	1,6	0,80
3. Fracção da água de lavagem	0,4	0,20
4. Fracção da água de lavagem	0,1	0,05
Soma		4,45

EXEMPLO 6 :

A uma solução aquosa de NMMO a 20% juntar $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e depois determinar o teor de eliminação do ferro com diferentes quantidades de carvão. A extinção da solução de partida era de 0,682 a 470 nm, e o teor de ferro de 33,5 ppm; a turvação era de 20,3 FTU.

Quantidade de carvão %	Extinção %	Descoloração %	Fe ppm	Eliminação do Fe %	Clarificação %
0,2	0,081	88	3,1	90,7	96,3
0,5	0,031	95	1,5	95,5	97,1
1,0	0,020	97	1,2	96,4	97,8
2,0	0,009	98	1,1	96,7	98,0

EXEMPLO 7:

Dispergir durante 5 minutos 5 kg de pó de coque em 200 ml de banho de fiação utilizado uma vez (20,7% NMMO). Para separar o carvão utilizou-se um g filtro GAF de 5 µg (5,1). O primeiro filtrado apresentava-se negro devido às finíssimas partículas de carvão, mas tornou-se cada vez mais claro que o decorrer da filtração, até por fim se apresentar límpido.

Descoloração em média : 93 %

Redução da turvação : 97,5 %.

EXEMPLO 8 :

Suspenderam-se 200 g de carvão em 1800 ml de água totalmente desmineralizada e passou-se através de um filtro de vela vertical (superfície de filtração 0,012 m²) da firma Dr. M. Marke Fundapack. No total foram purificados 44 l, o fluxo específico diminuiu durante esse período de 1250 l/m² h, para 910 l/m²,h. O efeito de descoloração foi de 96,4%. A redução da turvação foi de 99%, e a redução do teor de ferro de 96%. Para lavagem do NMMO utilizaram-se 4 l de água totalmente desmineralizada, sendo o NMMO completamente remo-

vido do carvão. Através da secagem com 7 l de ar atingiu-se um teor seco de carvão de 62%.

EXEMPLO 9 : Utilização de carvão activo como agente de adsorção

No recipiente de um aparelho para microfiltração de fluxo transversal, misturar 200 ml de banho de fiação (20 % NMMO) com 0,5 % de carvão activo da firma Chemviron tipo "BL", e pré-aquecer a 50°C. Para separar o carvão e os componentes celulósicos finos (à partida: 12 FTU), utilizou-se uma membrana de Teflon da firma Purolator.

Fluxo sobre a membrana: 2 m/seg.

Diferença de pressão: 0,2 bar

Fluxo de permeação: 1660 $l/m^2/h$, diminuindo para 1000 $l/m^2/h$

Turvação do permeado: 0,2 FTU

Não se verificou qualquer concentração do NMMO (a concentração de NMMO à partida era idêntica à encontrada na solução permeada e no resíduo retido).

A suspensão de carvão foi concentrada para 9 l, o que corresponde a uma concentração de 1:22. Em seguida a suspensão de carvão foi desidratada em filtros-prensa com diferentes compartimentos (pressão de arrasto, no final 10 bar) e o resíduo de carvão foi lavado com água totalmente desmineralizada para remover o NMMO. Em seguida secou-se com fluxo de ar de modo a obter um teor de secagem do carvão de 59,6 %.

Pressão de arrasto		Lavagem		
Pressão bar	Quantidade 1	Pressão bar	Quantidade 1	Conc. NMMO %
0,1	0	5,0	0	14,48
0,2	2	7,9	3	7,38
0,4	3	7,5	6	1,37
0,5	4	7,4	9	0,70
0,7	5	6,5	12	0,48
1,0	6	7,4	15	0,00
1,4	7			
3,0	8			
10,0	9			

EXEMPLO 10 : Regeneração do carvão activo utilizado de acordo com o Exemplo 9

É ilustrado em pormenor a regeneração do carvão activo, que é feita de preferência com solução de hidróxido de sódio em combinação com um solvente orgânico, de preferência acetona. Conseguiu-se manter a perda de capacidade após a regeneração abaixo dos 2%. Utilizou-se um banho de fiação utilizando uma vez, com uma concentração de carvão activo de 19,8%, da firma Chemviron. Para cada sobrecarga, o carvão activo foi suspenso no banho de fiação através de agitação vigorosa. A filtração do carvão foi efectuada através de um filtro de membrana (tipo VA ou Versapor). O resíduo de filtração foi lavado com água totalmente desmineralizada até reacção neutra, e foi tratado com solução de regeneração em pequenas porções. Após a lavagem para neutralização, o carvão

foi raspado da membrana e novamente utilizado.

Comparação da capacidade do carvão após a regeneração com as diferentes soluções de regeneração: (quantidade de carvão utilizada relativamente ao NMMO: 0,5 %).

Capacidade do carvão (% do valor zero)

Solução de regeneração	NaOH/H ₂ O	NH ₄ OH/MeOH	NH ₄ OH/PrOH	NH ₄ OH/acetona
Regeneração				
1	94,4 %	97,4 %	97,1 %	95,8 %
2	89,2 %	91,7 %	93,4 %	93,5 %
3	84,2 %	95,0 %	92,1 %	89,5 %
4	80,8 %	88,9 %	89,5 %	91,2 %
5	75,9 %		88,5 %	90,3 %
6			87,7 %	90,2 %
7			85,5 %	90,7 %
8			82,2 %	87,8 %
9			80,7 %	83,9 %
10			82,9 %	84,9 %
11				86,6 %
12				86,6 %
13				87,7 %
14				79,2 %
15				80,8 %
16				81,0 %
17				79,7 %
18				75,6 %
19				78,5 %

~~SECRET~~

= R E I V I N D I C A Ç Õ E S =

- 1ª -

Processo para a purificação de uma solução aquosa de N-metilmorfolina-N-óxido, em especial de uma solução fiável, caracterizado por se por a solução em contacto com agentes de adsorção e em seguida se proceder a uma filtração.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizar como agente de adsorção óxido de alumínio.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizar como agente de adsorção dióxido de silício.

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizar como agente de adsorção carvão.

- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por se utilizarem agentes de adsorção com uma dimensão do grão 0,15 mm.

- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a filtração ser feita com o auxílio de celu-

= 15 =

lose como adjuvantes de filtração, ou ser uma filtração por ar-
rasto ou uma microfiltração de fluxo transversal.

A requerente reivindica a prioridade do
pedido austríaco apresentado em 26 de Novembro de 1990, sob o
número 2401/90.

Lisboa, 25 de Novembro de 1991
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke, positioned below the typed text.

- R E S U M O -

"PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE N-METILMORFOLINA-N-ÓXIDO"

A invenção refere-se aum processo para a purificação de uma solução aquosa de N-metilmorfolina-N-óxido, em especial de uma solução fiável, que compreende pôr-se a solução em contacto com agentes de adsorção e em seguida proceder-se a uma filtração.