

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) **BG** (11) **51362A**

5(51) D 01 F 13/02



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

<p>(21) Регистров № 95521 (22) Заявено на 26.11.91</p> <p>Приоритетни данни (31) 2401 (32) 26.11.90 (33) AT</p> <p>(41) Публикувана заявка в бюлетин № на (45) Отпечатано на 30.04.93 (46) Публикувано в бюлетин № 4 на 15.04.93 (56) Информационни източници: DE 2714675</p> <p>(62) Разделена заявка от рег. №</p>	<p>(73) Патентоприетжател/и/: Lenzing AG, Lenzing (AT)</p> <p>(72) Изобретател/и/: Stefan Astegger Heinrich Firgo Bernd Wolschner Voecklabruck Johann Maenner Weyregg/Attersee Karin Weinzierl Timelkam Stefan Zikeli Regau Dieter Eichinger Voecklabruck (AT)</p> <p>(74) Представител по индустриална собственост: (86) № и дата на PCT заявка: (87) № и дата на PCT публикация:</p>
--	--

(54) МЕТОД ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ВОДНИ РАЗТВОРИ НА N-МЕТИЛ-МОРФОЛИН-N-ОКИС

(57) Методът ще намери приложение в текстилната промишленост. С него се подобрява качествено и количественото пречистване на окиса, отделящ се в утантелната баня при получаване на целулозния продукт. По метода разтворът от предилните бани контактува с адсорбционни средства, след което се филтрува. Като адсорбционно средство се използват алуминиев окис, силициев двуокис или въглен.

BG 51362 A

6 претенции

(54) МЕТОД ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ВОДНИ РАЗТВОРИ НА N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N- ОКИС

Изобретението се отнася до метод за пре-
чистване на водни разтвори на N-метилморфо-
лин-N-окис, по-специално на разтвор в утаи-
телна баня, който се утаява при получаването
на целулозен продукт.

Известно е от практиката, че целулозата
се добавя във водни разтвори на N-метилмор-
фолин-N-окис за получаването на годни за
предене хомогенни целулозни разтвори. Чрез
утаяването на тези разтвори във вода се полу-
чават фолия, нишки или формовъчни частици
на целулозна база, т.е. предмети, които се про-
извеждат в голям обем по метода на вискозни-
те влакна. Предлаганите водни разтвори съдър-
жащи целулоза и N-метилморфолин-N-окис,
имат предимство по отношение опазването на
околната среда. N-метилморфолин-N-окисите
могат да бъдат получени отново от предилна-
та (утаителна) баня, при което не се получават
сяросъдържащи емисии.

За да може N-метилморфолин-N-окиса,
който е получен в предилната (утаителната) ба-
ня да се използва отново за получаване на пре-
дилни разтвори на целулозата, разтворът от
предилната (утаителна) баня трябва да се пре-
чисти и концентрира.

Пълноценното пречистване се осъщест-
вява на следните етапи:

А/ Обезцветяване. Чрез изпаряването на
водата, с цел концентрирането на N-метилмор-
фолин-N-окиса, от разредените водни разтвори
на N-метилморфолин-N-окис, вследствие реак-
циите на N-метилморфолин-N-окиса с разграж-
дащия целулозата продукт настъпват силни оц-
ветявания от жълто до кафяво. Образуват се
преди всичко пигментоподобни съединения на
многовалентни феноли само от разграждащите
целулозата продукти и отделно от стабилиза-

торите на N-метилморфолин-N-окиса, които
обикновено се прибавят към разтвора.

Поради нарастващото оцветяване на N-
метилморфолин-N-окиса целулозните формо-
въчни тела вече не могат да бъдат избелени до
необходимата степен на белота.

Б/ Отстраняване на преходните метали.

Преходните метали, по-специално желязото, се
вносят, от една страна, чрез употребената це-
лулоза и, от друга - чрез корозията при затво-
рения цикъл на процеса. Съдържанието на йо-
ни на преходните метали обаче е критично ви-
соко, тъй като те съдействат за понижаване на
инициращата температура при изпробването
на предилната маса. Ако се използва пропилов
естер на галовата киселина като стабилизатор,
се образуват анионни метални комплекси, ко-
ито могат да се отстранят с помощта на ани-
онни обменници. Ако като стабилизатор се из-
ползва например рутил, с желязо се образуват
комплекси, които вече не могат да бъдат отст-
ранени с ийнообменници. Така се стига до на-
сищане с желязо в процеса без пречистване, ко-
ето намалява сигурността, поради което е не-
обходимо да се отстранят желязото и йоните на
другите преходни метали от процеса.

В/ Отстраняване на нитрозамините. В
пресния N-метилморфолин-N-окис /НММО/
могат да се съдържат, обусловени от получава-
нето им, и нитрозамини, които могат да причи-
нят цяла поредица от различни токсични въз-
действия, например акутни увреждания на чер-
ния дроб, гентоксидицитет както ин витро, та-
ка също и като зародишни клетки, ракови забо-
лявания в соматичните клетки и други. Поради
тумороинициращото действие на нитрозами-
ните трябва да се настоява, заради безопасност-
та при работа с тях, за пълното им отстранява-
не.

Г/ Отстраняване на веществата, причиня-
ващи помътняване. Допълнително към оцветя-

ването на предилната баня може да се появи утайка, която се състои предимно от най-фин целулозен материал. Освен това има алкални и алкалоземни соли. Тези причиняващи помътняването вещества, които при многократната употреба на разтворителя също се обогатяват, не подлежат на филтриране без спомагателни средства. Те влияят върху качеството на продукта, водят до нарушения например при нилнейна колориметрия и поради това трябва да бъдат отстранени.

При посочените мерки за пречистване допълнително трябва по възможност да се избегне загубата на НММО.

Пречистването се осъществява по следните два начина [1], които обаче са свързани с принципни недостатъци:

а/ пречистване чрез обмен на аниони - обезцветяването се ограничава до йонните багрилни комплекси, обезцветяването се ограничава до йонните багрилни комплекси, желязото или преходните метали могат да бъдат отстранени, само когато се намират под форма на йони, което зависи от стабилизаторната система; нитрозамините не могат да бъдат отстранени; не е възможно някакво забележимо отстраняване на утайката от фина целулоза; необходими са големи количества от химикали за регенериране.

б/ рекристализиране от ацетон - свързано е с много време и много енергия, а количеството регенериран НММО е максимално - само 85%.

Задачата на изобретението е да се създаде метод за пречистване на входни разтвори на N-метилморфолин-N-окис, който да подобряват качеството и количеството пречистване на окиса.

Задачата се решава с метод, работният разтвор се поставя в контакт с адсорбционни средства, като след това се подлага на филтри-

ране. С особено предимство могат да бъдат вложени като адсорбционни средства алуминиев окис, силициев двуокис и/или въглен.

Предимствата са, че се постига минимум 70% обезцветяване на разтвора, на практика количествено се отстраняват преходните метали и напълно се отстраняват нитрозамините и утайката от фина целулоза. Освен това пречистеният разтвор е абсолютно свободен от предизвикващи помътняване вещества и че на практика няма никаква загуба на аминоокис.

Методът се осъществява по следния начин.

1/ В работния разтвор се използва Al_2O_3 тип "С" на фирмата Дегуса. Вложеното количество е изчислено за 20%-на предилна баня при около 1%. Времето на престояване е няколко минути. Адсорбционното средство може да бъде отстранено едновременно с причиняващите помътняването вещества чрез еднократно филтриране. Чрез допълнително промиване на утайката върху филтъра НММО се регенерира напълно.

2/ В работния разтвор може да се използва силициева киселина на фирмата Дегуза с обозначение на типа "ФК 700". Вложеното количество е 1%, изчислено върху 20%-ен воден разтвор на НММО. Времето на престой е няколко минути, а отделянето на SiO_2 едновременно със способстващите помътняването вещества се извършва чрез филтриране.

3/ В работния разтвор може да се внесе като абсорбент въглен на прах (от кафяви, респективно каменни въглища) с големина на зърното 0,15 мм средно. Решаващото в този случай е големината на зърната на използвания въглен, т.е. специфичната повърхност.

Количеството на влагания въглен се определя от степента на замърсяване на предилната баня, от желаната степен на пречистване и от активната повърхност на въглена и е меж-

ду 0,1% и 1% по отношение количеството предилна баня. Времето на престояване е няколко минути.

Върху нормалното филтриране за отделяне на обработения въглен първоначално действа затрудняващо намиращата се в минимална количества на целулозна утайка, тъй като загубата на налягане във филтъра още при първоначалното филтриране се увеличава много, а също и наличните в предилната баня вещества, предизвикващи помътняването. Отделянето на въглена се осъществява чрез: филтриране с помощта на целулоза; напластяващо филтриране или микрофилтриране в противоток.

Филтриране с помощта на целулоза.

Тъй като дори и най-малките следи от фините съставки на въглена намаляват обезцветяването на целулозните формуващи части, отделянето на отработения въглен трябва да бъде абсолютно без остатък. Това също е и гаранция, че способстващите помътняването вещества са до голяма степен отстранени.

Утайката от фина целулоза в НММО-предилната баня и най-фините частици от въглен водят дори и след кратко филтриране до огромна загуба на налягането във филтъра. Поради това трябва да се търси порьозен филтърен пласт, който да е пропусклив за водния разтвор на НММО, но да задържа посочените фини вещества.

Съгласно изобретението това се постига, като листната целулоза се разбива с бъркалка във водата (за да произведе нишки) и след това се напластява върху умерено грубо метално сито. След като се получи около 1 см дебел целулозен пласт, въгленът може да бъде отделен от суспензията изцяло (напълно). Посредством допълнително промиване с деминерализирана вода. НММО може да бъде отмит без загуби от филтърния пласт.

Напластяващо филтриране

Порьозен филтърен пласт може да се получи, като въгленът под формата на гъста суспензия от въглен и вода се напластява директно, например в стоящ филтър. Подлежащият на пречистване предилен разтвор може след това до изтощаване на въглена да се прекарва през този пласт. Вследствие на това не се получава помътняване, причинено от най-фините частици на въглена. Ако той изчерпи пречистващото си действие, аминокисът може изцяло да се измие чрез допълнително промиване с деминерализирана вода от слоя въглен. Стоящият филтър има и допълнително предимство, тъй като аминокисът, с цел намаляване на количеството промивна вода, може да се изпусне, като по този начин се предотвратява образуването на смесена зона при промиването на въглена. Преди изсушаването на въглена за повишаване загревателната стойност промивната вода се изпуска отново. Ако при изпускането на съответните течности се поддържа разлика в налягането между пласта въглен отвън и филтърната свещ отвътре, се осъществява задържането на слоя също така и при смяна на средите.

Микрофилтриране в противоток

Най-напред се приготвя суспензията от вода и предилна баня в предварителния съд за микрофилтриране. След това непрекъснато се отделя пречистената предилна баня като пермеат. По отношение на обема силно сгъстената въгленова суспензия след това се обезводнява чрез камерни филтърпреси. Свободният от НММО въглен се промива от дестилирана вода в камерната филтърпреса. Чрез вкарване на въздух въгленът може да се обезводни още, за да се повиши калоричният ефект. Въгленът може да се загрее или регенерира за ново зареждане.

Подходящи за регенериране са следните химикали: натриева основа, натриева основа/етанол, амоняк/метанол амоняк/пропанол-2

и/или амоняк/ацетон.

Подлежащият не регенериране въглен след пълното елюиране на НММО се суспендира в регенериращия разтвор и след това се отфилтрира.

След промиване до неутрална реакция той може отново да се вложи за пречистване на водния НММО разтвор.

За изпитване на пречистващото действие съгласно отделните варианти на метода са приложени следните аналитични методи:

- Обезцветяването - чрез измерване на екстинкцията при 470 нм с фотометър на Перкин-Елмер

- Съдържание на желязо - чрез измерване на атомната абсорбция и рентгенова флуоресценция

- Помътняване: /причинено от утайката на фина целулоза/ - с измервател на утаяването ТРМ-Л на фирмата ДРотт

- Нитрозамини - след отделяне с газова хроматография се доказва с ТЕА-детектор на фирмата Термо Електрон. Еталонирането се извършва с N-нитроморфолин и диметилнитрозамини.

С метода се подобряват качествено и количествено пречистването на оксида.

Изобретението се пояснява със следващите примери.

Пример 1. Влага се 0,5 г алуминиев окис като адсорбционна средство в 50 мл НММО-предилна баня и се разбъркват в бежерова чаша, след което се оставя да престои още 30 минути. След това се отфилтрира през филтър синя лента и филтратът се анализира.

Обезцветяващото действие е 98%, отст-

раняването на желязо 94% и редуцирането на помътняването 98%.

Пример 2. Влагат се 0,5 г силициев двуокис като адсорбционно средство 50 мл предилна баня и се смесват. След престой от половин час се филтрира през филтърната лента. Получава се напълно бистър филтрат, обезцветен до 72%, а съдържанието на желязо е редуцирано със 70%.

Пример 3 до 8. Влага се кафяв въглен като адсорбционно средство.

Пример 3. 2 г кокс от кафяви въглища-прах, се суспендират 100 мл предилна баня. Суспензията се филтрира през стъклена фрита № 3/15 см² филтърна повърхност/ с контактен синьолентов филтър и екстинкцията на филтратта се измерва при 470 нм.

Екстинкция: предилна баня,
изходна стойност 0,608

предилна баня,
пречистена: 0,095

Обезцветяващо действие: 85%.

Утайка: предилна баня,
изходна стойност: 16,3 ФТУ

предилна баня,
пречистена 0,2 ФТУ

Редуциране на потъмняването 98,8%

/ФТУ = формази-единица на помътняване; формазинът е еталонно вещество/.

Пример 4. През 2,5 г кокосов прах се филтрира съответно по 100 мл предилна баня (екстинкция 0,4213) и се определя екстинкцията на филтратта.

На таблицата е дадено съотношението между вложеното количество въглен и обезцветяващото му действие.

Таблица 1

Съотношение въглен/предилна баня	Екстинкция 470 нм	Обезцветяване %
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

Редуцирането на помътняването е във всички случаи над 95%. Продължителността на филтриране в опитната серия се повишава десеткратно.

Пример 5. 200 мл предилна баня се филтрира (20,6% НММО) през 27,37 г (равно на 50 мл) сух При това се получават 48,52 г влажен коксов прах, същото съответства на НММО-количество 4,25 г.

5 Влажният въглен допълнително се промива четири пъти по 50 мл дестилирана вода и се определя съдържанието на НММО на отделните фракции от промивната вода.

Таблица 2

	НММО/%/	НММО /г/
1. Фракция на промивната вода	6,8	3,40
2. Фракция на промивната вода	1,6	0,80
3. Фракция на промивната вода	0,4	0,20
4. Фракция на промивната вода	0,1	0,05
Общо		4,45

Пример 6. 20%-ен воден разтвор на НММО се смесва с $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, след което се измерва количеството на желязо при различно

15 зареждане с въглен. Екстинкцията при 470 нм от изходното вещество е 0,682, съдържанието на желязо е 33,5 ppm и помътняването 20,3 ФТУ.

Таблица 3

Вложен въглен %	Екстинкция 470 нм	Обезцветя- ване %	Fe ppm	Fe-разт- вор %	Избистряне %
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

Пример 7. 5 кг коксов прах се дисперги-
рат в 200 мл еднократно употребява на предил-
на баня (20,7% НММО/ в продължение на 5 ми-
нути. За отделяне на въглена се използва
5 μ ГАФ-филтър /5 л/. Първият филтрат е обог-
рен черно от най-фините съставки на въглена,
обаче в продължение на филтрирането става все
по-светъл, докато накрая става бистър като во-
да.

Обезцветяване на повърхността: 93%

Редуциране на помътняването: 97,5

Пример 8. 200 г въглен се суспендира в
1800 мл дестилирана вода и се нанасят върху
стоящ филтър (повърхност на филтъра 0,0012
 m^2 / на фирмата Д-р М.Марке Фондапак. Общо
се пречистват 44 л и специфичният поток се на-
малява през това време от 1250 л/ m^2 /час на 910
л/ m^2 /час. Обезцветяващото действие е 96,4%.
Редуцирането на помътняването е 99%, реду-
цирането на желязото - 96%. С вкарването на
въздух от 7 л се постига сухо съдържание на
въглен от 62%.

Пример 9. Използване на активен въглен
като адсорбционно средство. 200 л предилна ба-
ня (20% НММО/ се смесва предварително в

микрофилтрационно устройство в противоток с
0,5% активен въглен на фирмата Хемвирон тип
"БЛ" и се загрява до 500С. За отделянето на
въглена и най-фините целулозни частици се
поставя тefлонова мембрана на фирмата Пуро-
латор.

Обливане на мембраната: 2 м/час

Разлика в налягането: 0,2/бара

Поток на пропускливост: 1660 л/ m^2 / час
намаляващ до 1000 л/ m^2 /час

Помътняване на пермеата: 0,2 ФТУ.

Не се получава по-високо концентриране
на НММО (концентрацията на НММО от из-
ходната стойност е идентична с тези на перме-
ата и ретентата/.

Въглената суспензия се сгъстява до 9 л,
което съответства на концентриране от 1:22.
След това гъстата суспензия от въглена се обез-
воднява в камерна филтърпреса (налягане на
напластяването към края 10 бара) и уплътнена-
та утайка се промива, за да се свободна от
НММО, с дестилирана вода. Чрез вкарване на
въздух сухото съдържание на въглена остава
59,6%.

Таблица 4

Напластяване		Промиване		
Наляг./бара	Количество	Наляг. бара	Колич. 1	Конц.НММД %
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			

Пример 10. Регенериране на вложения, съгласно пример 9 активен въглен. Пояснява се по-точно регенерирането на активния въглен, което се извършва предимно с помощта на натриева основа в комбинация с органичен разтворител, предимно ацетон, като при това загубата в капацитета след регенерирането е под 2%. Постава се еднократно използвана предилна баня с концентрация 19,8% и активен въглен на фирмата Хемвирон. При всяко натоварване активният въглен се суспендира чрез интензивно разбъркване в предилната баня. Отфилтруване-

то на въглена се извършва през мембранен филтър /тип РА или Верзапор/. Уплътнената утайка се промива с дестилирана вода до неутрална реакция и се обработва на малки порции с регенериращ разтвор.- След промиването въгленът се остъргва от мембраната и се влага наново.

Сравнение на капацитета на въглена след регенерирането с различните регенериращи разтвори.

/ Вложен въглен по отношение на НММО: 0,5%/.

Таблица 5

Капацитет на въглена /% от нулевата стойност /				
Регенериращ разтвор	NaOH/H ₂ O (%)	NH ₄ OH/MeOH (%)	NH ₄ OH/P ₄ OH (%)	NH ₄ OH/ацетон (%)
Регенериране				
1	94,4	97,4	97,1	95,8
2	89,2	91,7	93,4	93,5

3	82,2	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

Таблица

/ Анализ на опитните резултати, получени с датчик на O₂, тип КЕ-50, при свързването на датчика на O₂ с микропроцесора на електронния управляващ кръг на предпазното устройство съгласно изобретението /

Опит №	U ₀ (mV)	U 0,8 % (mV)	U 0,8 % (mV)	U _а (mV)	U _в (mV)	CO ₂ %	T датчик °C
1	45,70	43,88	1,87	43,71	1,99	0,875	17-37
2	45,52	-	-	43,39	2,13	0,77	29-45
3	46,58	44,52	2,06	44,52	2,06	0,80	9-24
4	46,85	-	-	44,95	1,90	0,725	8-21
5	46,87	-	-	44,70	1,97	0,75	13,25
6	47,55	45,1	2,45	44,28	3,39	1,18	3-25
7	45,89	44,0	1,89	43,83	1,96	1,09	-
8	47,23	45,2	2,03	44,85	2,38	0,99	9-21
9	45,80	44,6	1,20	44,28	1,52	1,13	-
10	45,52	44,1	1,42	43,90	1,62	0,84	-
11	45,76	44,17	1,59	44,12	1,64	0,845	-

Средна стойност: 1,75

2,01 0,903

Опит №	U ₀	U 0,8 %	U 0,8 %
7а	45,96	42,84	2,52
9а	44,97	42,70	2,27
10а	45,81	43,40	2,01

Патентни претенции

1. Метод за пречистване на воден разтвор на *N*-метилморфолин-*N*-окис, по-специално на разтвор за предилна баня, характеризиращ се с това, че в разтвора се внасят адсорбционни средства и след това се подлага на филтруване.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че адсорбционното средство е алуминиев окис.

3. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че адсорбционното средство е силициев двуокис.

4. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че адсорбционното средство е въглен.

5. Метод съгласно от претенциите 1 до 4, характеризиращ се с това, че адсорбционното средство е с големина на зърното, по-малко от 0,15 мм.

6. Метод съгласно претенция 4, характеризиращ се с това, че филтрирането се осъществява или с използването на целулоза като помощно средство или филтриране с напластяване, или микрофилтриране в противоток.

Литература:

1. ВЕ 2714675.

Издание на Патентното ведомство на Република България
София - 1113, бул. "Г. М. Димитров" № 52-Б

Експерт: А. Антонова

Редактор: Н. Божинова

Пор. № 36056

Тираж: 40

СР