



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 401 184 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 165/95

(51) Int.Cl.⁶ : **D01F 13/02**
C08B 16/00

(22) Anmeldetag: 31. 1.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1995

(45) Ausgabetag: 25. 7.1996

(73) Patentinhaber:

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

(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN TERTIÄRER AMINOXIDE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, welches Verfahren folgende Schritte aufweist:

- (A) Auflösen von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, um eine formbare Celluloselösung zu bilden,
- (B) Formen der Celluloselösung und Führen der geformten Celluloselösung in ein wäßriges Fällbad, in welchem die Cellulose gefällt wird, wodurch ein Formkörper und ein gebrauchtes Fällbad gebildet werden,
- (C) Reinigen des gebrauchten Fällbades, indem das Fällbad mit einem Ionenaustauscher in Kontakt gebracht wird, wobei eine gereinigte, wäßrige Aminoxidlösung gebildet wird, die, gegebenenfalls nach Konzentrierung, im Schritt (A) erneut zur Auflösung von Cellulose eingesetzt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß ein Ionenaustauscher eingesetzt wird, dessen Träger Cellulose ist, an welche zum Ionenaustausch befähigte Gruppen angebracht sind.

AT 401 184 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung wäßriger Lösungen tertiärer Aminoxide.

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 und Folien, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern 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 Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 533 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 365 419 bekannt.

Die Cellulose wird aus der geformten Celluloselösung in einem wäßrigen Fällbad gefällt. Dabei reichert sich das Fällbad mit Aminoxid an. Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist es von entscheidender Bedeutung, daß das Aminoxid nahezu vollständig zurückgewonnen und wiederverwendet wird. Das Aminoxidverfahren weist somit die folgenden 3 Hauptschritte auf:

(A) Auflösen von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), um eine formbare Celluloselösung zu bilden,

(B) Formen der Celluloselösung und Führen der geformten Celluloselösung in ein wäßriges Fällbad, in welchem die Cellulose gefällt wird, wodurch ein Formkörper und ein gebrauchtes Fällbad gebildet werden,

(C) Regenerieren, d.h. Reinigen und Konzentrieren, des gebrauchten Fällbades, wobei eine regenerierte, wäßrige Aminoxidlösung gebildet wird, die im Schritt (A) erneut zur Auflösung von Cellulose eingesetzt wird.

Im Fällbad reichert sich jedoch nicht nur Aminoxid sondern auch Abbauprodukte der Cellulose und des Aminoxids an. Diese können stark gefärbt sein und die Qualität der hergestellten Formkörper beeinträchtigen, wenn sie nicht aus dem Fällbad entfernt werden. Zusätzlich können sich im Fällbad auch Metallspuren anreichern, die zu einer Verminderung der Prozeßsicherheit führen.

Für das Entfernen dieser Abbauprodukte vor dem erneuten Einsetzen der Aminoxidlösung im Schritt (A) sind aus der Literatur einige Vorschläge bekannt:

Die DD-A 254 199 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung wäßriger Lösungen von NMMO, gemäß welchem die Lösung Anionenaustauscher passiert, wobei in einer ersten Stufe der Anionenaustauscher ein mit tertiären Aminogruppen vom Typ $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ besetztes Austauscherharz eines Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisates enthält und in einer zweiten Stufe als funktionelle Gruppen quaternäre Ammoniumgruppen vom Typ $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ enthält. Es wird beschrieben, daß die zu reinigende NMMO-Lösung zu Beginn der Reinigung dunkel, nach der ersten Stufe braun bis gelb und nach der zweiten Stufe hellgelb bis wasserklar ist.

Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die solcherart behandelten Lösungen einen hohen pH-Wert aufweisen, der in weiterer Folge zu einem erhöhten Reinigungsaufwand führt. Dazu kommt noch, daß bei diesem vorbekannten Verfahren Alkali- und Erdalkalitionen nicht aus der Lösung entfernt werden. Die Metallionen bzw. die Alkali- und Erdalkalitionen führen zu unerwünschten Ablagerungen und Verkrustungen, zu ungelösten störenden Stoffen in der Lösung sowie zu einer Verminderung der Prozeßsicherheit. Es ist zwar möglich diese Salze durch Zugabe eines Fällungsmittels mit anschließender Filtration oder mit anderen Trennmitteln zu entfernen, diese Arbeitsgänge tragen jedoch wiederum zusätzliche Chemikalien ein bzw. bedeuten einen zusätzlichen technischen Aufwand.

In der EP-A - 0 427 701 ist ein Verfahren zur Reinigung von wäßrigen Aminoxidlösungen beschrieben, gemäß welchem die Reinigung in einem einstufigen Verfahren mit einem Anionenaustauscher durchgeführt wird, der als funktionelle Gruppen ausschließlich quaternäre Tetraalkylammoniumgruppen der Formeln $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$ oder $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{X}^-$ aufweist, wobei X^- das Anion einer anorganischen oder organischen Säure darstellt, worauf der Anionenaustauscher mit einer wäßrigen sauren Lösung regeneriert wird. Das Anion X^- stammt vorzugsweise von einer flüchtigen Säure, insbesondere Kohlensäure, Ameisensäure oder Essigsäure. Diese Säuren werden auch zur Regenerierung des Anionenaustauschers vorgeschlagen.

In der Internationalen Patentanmeldung WO93/11287 wird vorgeschlagen, die Regenerierung eines stark basischen Anionenaustauschers, der als Trägermaterial ein Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisat aufweist, mit einer wäßrigen Lösung einer starken anorganischen Säure und anschließend mit Natronlauge, das heißt

zweistufig, durchzuführen. Die Regenerierung muß zweistufig durchgeführt werden, weil der Anionenaustauscher von der zu reinigenden Lösung so stark verfärbt wird, daß eine bloße Regenerierung mit Natronlauge nicht ausreichend ist, um das Harz wieder zu entfärben und die Kapazität aufrecht zu erhalten. Dies gelingt nur, wenn es zusätzlich mit einer starken anorganischen Säure behandelt wird.

5 Die zweistufige Behandlung führt zu einem gesteigerten Chemikalieneinsatz sowie zum Verwenden stark reizender Substanzen, wie z.B. Salzsäure. Zusätzlich ist dem Beispiel 5 dieser Literatur zu entnehmen, daß selbst bei Anwendung dieses zweistufigen Regenerationsverfahrens die Kapazität des Anionenaustauschers nach 10 Cyclen auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesunken ist.

Ein weiterer Nachteil der als Trägermaterial in ionenaustauschenden Systemen verbreitet eingesetzten
10 Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisate besteht darin, daß sie unverrottbar und einer Wiederverwertung nur schwer zugänglich sind, sodaß sie bei einem nach gewissen Zeitspannen erforderlichen Austausch des ionenaustauschenden Systems als Sondermüll verbrannt werden müssen.

Die in allgemeinen technischen Handbüchern (siehe z.B. Ullmann's "Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band A 14, Seite 396) angegebenen alternativen Trägermaterialien, wie z.B. Polyacrylmaterialien,
15 Phenol/Formaldehyd-Harze oder Polyalkylamin-Harze, weisen diesen Nachteil ebenfalls auf und zwingen zudem meistens, wie z.B. im Fall von Phenol/Formaldehyd-Harzen, zum Einsatz von giftigen oder die Umwelt belastenden Ausgangsmaterialien.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, für das Aminoxidverfahren Ionenaustauscher vorzusehen, mit denen gebrauchte NMMO-Lösungen, wie zum Beispiel gebrauchte Fällbäder, gereinigt
20 werden können und die die Nachteile von Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisaten nicht aufweisen. Der zur Entfärbung verwendete Stoff soll somit einstufig vollkommen von den ihm anhaftenden gefärbten Substanzen befreit, also entfärbt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper weist die folgenden Schritte auf:

25 (A) Auflösen von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), um eine formbare Celluloselösung zu bilden,

(B) Formen der Celluloselösung und Führen der geformten Celluloselösung in ein wäßriges Fällbad, in welchem die Cellulose gefällt wird, wodurch ein Formkörper und ein gebrauchtes Fällbad gebildet werden,

30 (C) Reinigen des gebrauchten Fällbades, indem das Fällbad mit einem Ionenaustauscher in Kontakt gebracht wird, wobei eine gereinigte, wäßrige Aminoxidlösung gebildet wird, die, gegebenenfalls nach Konzentrierung, im Schritt (A) erneut zur Auflösung von Cellulose eingesetzt wird,

und ist dadurch gekennzeichnet,

daß ein Ionenaustauscher eingesetzt wird, dessen Träger Cellulose ist, an welche zum Ionenaustausch
35 befähigte Gruppen angebracht sind.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß am Träger Gruppen vorgesehen sind, die zum Anionenaustausch befähigt sind, und zwar insbesondere tertiäre Aminogruppen und/oder quaternäre Ammoniumgruppen.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß am
40 Träger Gruppen vorgesehen sind, die zum Kationenaustausch befähigt sind, und zwar insbesondere Sulfonsäuregruppen und/oder Carboxylgruppen.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung von Cellulose, welche mit Gruppen funktionalisiert ist, welche zum Ionenaustausch befähigt sind, zum Reinigen einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxides, insbesondere eines Fällbades, welches als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid enthält.

45 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die Verwendung von an sich als Trägermaterial für Ionenaustauscher bekannten cellulosischen Materialien im Aminoxidverfahren ausgezeichnete Reinigungsergebnisse erzielt werden können, daß das eingesetzte Material einstufig regeneriert werden kann und daß zusätzlich der Vorteil gegeben ist, daß die Cellulose ein biologisch abbaubares Polymer ist.

Wie bereits erwähnt, ist Cellulose als Trägermaterial, welches ionenaustauschende Gruppen trägt,
50 bekannt. In "Die chemische Behandlung und Modifizierung der Zellulose" (Rogowin und Galbraich; Georg Thieme Verlag, 1983) finden sich ab Seite 97 Hinweise auf den Einsatz von modifizierter Cellulose in Ionenaustauschern. Es werden mit Carboxy- und Sulfogruppen modifizierte Cellulosen zum Einsatz in Kationenaustauschern und mit Polyvinylpyridin modifizierte Cellulosen zum Einsatz in Anionenaustauschern beschrieben. Ferner wird der Einsatz dieser Anionenaustauscher als Filtermaterial für Universalgasmasken
55 oder zum Entfärben von Agar-Agar-Lösungen in Verbindung mit Kationenaustauschern erwähnt.

Die gute Reinigungswirkung der cellulosischen Materialien ist im Aminoxidverfahren insofern überraschend, als in der zu reinigenden NMMO-Lösung eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer Substanzen enthalten ist, deren chemisches Verhalten, noch nicht in allen Einzelheiten geklärt ist. Ferner konnte nicht

AT 401 184 B

erwartet werden, daß der erfindungsgemäß verwendete Ionenaustauscher, im Gegensatz zu den für das Aminoxidverfahren im Stand der Technik vorgeschlagenen Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisaten, nach Gebrauch auf einstufige Weise wieder vollkommen regeneriert werden kann, und daß somit keine irreversiblen Verfärbungen auftreten. Auf die z.B. aus der WO93/11287 bekannte zweite Reinigungsstufe mit einer starken Säure kann somit gänzlich verzichtet werden. Selbst eine Reinigung mit anderen, z.B. flüchtigen organischen Säuren ist nicht erforderlich.

Es wurde ferner gefunden, daß die Aufnahmekapazität der erfindungsgemäß verwendeten cellulosischen Materialien derjenigen herkömmlicher Materialien, z.B. eines Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisates, entspricht.

Die Erfindung wird mit den folgenden Beispielen noch näher erläutert,

(A) Herstellung eines cellulosischen Materials mit quaternären Ammoniumgruppen als funktionelle Gruppen

Cellulose (27 g, "Viscokraft", Siebfraction < 100µm), (3-Chlor-2-hydroxy)-N,N,N-trimethylpropanammoniumchlorid (55,1 g, DEGUSSA, Aktivgehalt 57%), NaOH (13,36 g) und 150 ml Wasser wurden gemischt und 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde mit 1% HCl neutralisiert, filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 50 ° C getrocknet.

(B) Bestimmung der Kapazität der modifizierten Cellulose beim Einsatz als Anionenaustauscher

5 g der in (A) hergestellten modifizierten Cellulose wurden mit einer wäßrigen, salzhaltigen Lösung, welche 20% NMMO enthält, beladen. Es wurden Fraktionen von jeweils 10 ml aufgefangen und die Ionenkonzentration bestimmt. Die Differenz der absoluten Ionenmengen aus dem Zulauf pro Fraktion und dem Eluat pro Fraktion ergibt die an der modifizierten Cellulose adsorbierten Menge. Sämtliche Werte in den Tabellen 1 und 2 sind mg/l, mit Ausnahme der "Fraktionen kumuliert", welche in ml angegeben sind.

Die zur Beladung verwendete NMMNO-Lösung wies den folgenden Salzgehalt auf:

Tabelle 1

Formiat	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Oxalat
80	131	29	31	8100	59

In den einzelnen Fraktionen des Eluates wurden folgende Ionenkonzentrationen bestimmt:

Tabelle 2

Fraktionen kumuliert	Formiat	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Oxalat
10	0,9	0,6	0,5	0,5	3	0
20	2,7	3,5	0,5	1	168	1
30	16	18	2	5	1180	8
40	70	86	8	27	5725	38
50	87	112	11	41	7422	50
60	89	116	12	44	7852	54
70	89	120	12	47	8120	57
80	91	121	12	48	8415	59
90	90	122	13	49	8604	62
100	93	124	12	49	8681	63

Aus der Summe der abgetrennten Bestandteile errechnet sich die Kapazität der modifizierten Cellulose als Ionenaustauscher mit 1,088 Milliäquivalent/g Cellulose.

(C) Entfärbung

5 g der in (A) hergestellten modifizierten Cellulose wurden in Wasser aufgeschlämmt, in eine chromatographische Säule gefüllt und mit 20 ml 0,5% NaOH in die OH⁻-Form übergeführt.

AT 401 184 B

Anschließend wurden der Säule portionsweise insgesamt 100 ml verbrauchte, gefärbte (Extinktion bei 470 nm: 2,52) wäßrige NMMO-Lösung, welche als Fällbad bei der Herstellung cellulosischer Fasern nach dem Aminoxidverfahren anfällt, aufgegeben und die Extinktion des Eluates in Fraktionen zu je 10 ml bei einer Wellenlänge von 470 nm gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

5

Tabelle 3

(Beladung)			
Eluat (ml; kumuliert)	Extinktion des Eluates	Eluat (ml; (kumuliert)	Extinktion des Eluates
10	0,00246	80	0,2140
20	0,0050	90	0,3016
30	0,0219	100	0,5173
40	0,0543		
50	0,0897		
60	0,1203		
70	0,1953		

Der Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß erst nach Zugabe von insgesamt 90 ml gefärbter NMMO-Lösung ein merklicher Anstieg der Extinktion festzustellen ist. Die modifizierte Cellulose ist somit in ausgezeichneter Weise geeignet, die NMMO-Lösung zu entfärben.

Nach Zugabe der NMMO-Lösung wurde die beladene, modifizierte Cellulose mit Natronlauge regeneriert und wiederum die Extinktion des Eluates gemessen, wobei für die erste Messung 30 ml Eluat gesammelt wurden, für die zweite Messung 20 ml und für die dritte und vierte je weitere 30 ml Eluat gesammelt wurden. Die Ergebnisse für die Regenerierung sind in der Tabellen 4 angegeben.

20

Tabelle 4

(Regenerierung)	
Eluat (ml; kumuliert)	Extinktion des Eluates
30 ml	0,7828
50 ml	13,5
80 ml	0,4215
110 ml	0,01153

In Tabelle 4 ist ersichtlich, daß bei der Regenerierung mit NaOH nach insgesamt 110 ml Eluat praktisch keine Verfärbung des Eluates mehr gegeben ist. Ferner wies auch das Material des Ionenaustauschers, also die modifizierte Cellulose, keinerlei Verfärbungen mehr auf. Es ist somit im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren möglich, den Ionenaustauscher, das heißt die modifizierte Cellulose, lediglich durch Regenerierung mit NaOH von den begleitenden Farbstoffen zu befreien und sie für einen nächsten Reinigungszyclus einsatzbereit zu machen.

Es hat sich gezeigt, daß die Regenerierung statt mit Natronlauge auch mit Alkoholen, z.B. Ethanol, vorgenommen werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, welches Verfahren folgende Schritte aufweist:
 - (A) Auflösen von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid, um eine formbare Celluloselösung zu bilden,
 - (B) Formen der Celluloselösung und Führen der geformten Celluloselösung in ein wäßriges Fällbad, in welchem die Cellulose gefällt wird, wodurch ein Formkörper und ein gebrauchtes Fällbad gebildet werden,
 - (C) Reinigen des gebrauchten Fällbades, indem das Fällbad mit einem Ionenaustauscher in Kontakt gebracht wird, wobei eine gereinigte, wäßrige Aminoxidlösung gebildet wird, die, gegebenenfalls nach Konzentrierung, im Schritt (A) erneut zur Auflösung von Cellulose eingesetzt wird,

55

AT 401 184 B

dadurch gekennzeichnet,

daß ein Ionenaustauscher eingesetzt wird, dessen Träger Cellulose ist, an welche zum Ionenaustausch befähigte Gruppen angebracht sind.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gruppen vorgesehen sind, die zum Anionenaustausch befähigt sind.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als zum Anionenaustausch befähigte Gruppen tertiäre Aminogruppen und/oder quaternäre Ammoniumgruppen vorgesehen sind.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gruppen vorgesehen sind, die zum Kationenaustausch befähigt sind.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als zum Kationenaustausch befähigte Gruppen Sulfonsäuregruppen und/oder Carboxylgruppen vorgesehen sind.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als zum Ionenaustausch befähigte Gruppen tertiäre Aminogruppen und/oder quaternäre Ammoniumgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen vorgesehen sind.
- 25 7. Verwendung von Cellulose, welche mit Gruppen funktionalisiert ist, die zum Ionenaustausch befähigt sind, zum Reinigen einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxides, insbesondere eines Fällbades, welches als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid enthält.

30

35

40

45

50

55