

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

D01F 2/00  
D01F 13/02 C08B 1/00

[21] 申请号 97190801.X

[43]公开日 1998年10月21日

[11] 公开号 CN 1196762A

[22]申请日 97.7.1

[30]优先权

[32]96.7.2 [33]AT[31]A1165/96

[86]国际申请 PCT/AT97/00147 97.7.1

[87]国际公布 WO98/00589 德 98.1.8

[85]进入国家阶段日期 98.2.27

[71]申请人 连津格股份公司

地址 奥地利连津格

[72]发明人 W·卡尔特 J·迈内尔 D·埃欣格尔  
H·菲尔高

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 温宏艳

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 制备N-甲基吗啉-N-氧化物水溶液的方法

[57]摘要

本发明涉及应用于胺氧化物过程的N-甲基吗啉-N-氧化物水溶液的制备方法,其特征在于下列工序:(a)提供一种从胺氧化过程产生的,含有N-甲基吗啉的水溶液(A),然后(b)溶液(A)与另一种含有N-甲基吗啉的水溶液(B)相混合,从而得到溶液(C),(c)此溶液用一种氧化剂处理,将N-甲基吗啉氧化为N-甲基吗啉-N-氧化物,从而生成N-甲基吗啉-N-氧化物的水溶液(D)。

## 权 利 要 求 书

1 · 一种制备用于胺氧化物过程的 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物的水溶液的方法，其特征在于下列工序：

(a) 提供一种从胺氧化物过程产生的，含有 N - 甲基吗啉的水溶液

5 (A)，然后

(b) 溶液 (A) 与另一种含有 N - 甲基吗啉的水溶液 (B) 相混合，从而得到溶液 (C)，

(c) 此溶液用一种氧化剂处理，将 N - 甲基吗啉氧化为 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物，从而生成 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物的水溶液 (D)，此溶液用于胺氧化物过程。

2 · 按权利要求 1 的方法，其特征在于，溶液 (C) 在用氧化剂处理前，其 PH 值调到 6.0 ~ 9.0。

3 · 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，溶液 (C) 在用氧化剂处理前，流过能吸收吗啉的阳离子交换剂。

15 4 · 按权利要求 3 的方法，其特征在于，离子交换剂含有羧基基团或磺酸基团。

5 · 按权利要求 1 ~ 4 中的一种方法，其特征在于，用过氧化物作氧化剂。

20 6 · 按权利要求 1 ~ 5 中的一种方法，其特征在于，水溶液用该氧化剂处理的过程中或在其后用波长主要为 254nm 的紫外光照射。

7 · 按权利要求 1 ~ 6 中的一种方法，其特征在于，溶液 (D) 经蒸馏，产生的蒸汽冷凝后得到溶液 (E)，其至少一部分用作溶液 (B)。

25 8 · 一种按胺氧化物过程制备纤维素模制品的方法，其中纤维素溶于 NMMO 的水溶液制成可模塑溶液，所得溶液送去成型，并在通过模具之后送入脱溶浴，在此工序中制成纤维素模制品并产生使用过的脱溶浴，再生此脱溶浴以回收 NMMO，从而得到一种含有 N - 甲基吗啉的水溶液，后者还可与胺氧化物过程生成的蒸汽冷凝液汇合送去氧化，以制备一种新的 NMMO 水溶液，该水溶液重新用于制备可模塑纤维素溶液，此方法之特征在于：在再生使用过的脱溶浴时所产生的含有 N - 甲基吗啉的溶液

30 中，添加新的 N - 甲基吗啉，然后将此溶液送去氧化。

# 说明书

## 制备 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物水溶液的方法

5 本发明涉及应用于胺氧化物过程的 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物水溶液的制备方法。其次，本发明涉及纤维素模制品，特别是纤维和薄膜的制造方法。

几十年来一直在探寻纤维素模制品的制造方法来代替目前广泛应用的粘胶方法。特别出于减少对环境影响的原因，形成了一种具有吸引力的代替方法，即纤维素不经衍生作用而溶于一种有机溶剂，再从这种溶液中挤压模制品，例如纤维、薄膜及其它模制品。这种方法挤压出的纤维获得了 BISFA（国际人造纤维标准化局（The International Bureau for the Standardization of man made fibers））授予的属名 - Lyocell。BISFA 将一种有机化合物和水的混合物称为有机溶剂。

15 已经表明，叔胺氧化物和水的混合物特别适于制造纤维素模制品，而且主要应用 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物（NMMO）作胺氧化物。其它的胺氧化物已在例如 EP - A - 0553070 中描述。EP - A - 0356419 公开了一种制备可模塑纤维素溶液的方法。对本说明书和专利要求来说，将制备纤维素在叔胺氧化物中的可模塑溶液，以及进一步加工成模制品的过程统称为胺氧化物过程。

20 EP - A - 0356419 叙述了一种制备可喷丝纤维素溶液的胺氧化物过程，所用原料为纤维素的 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物（NMMO）的水悬浮液。此过程在于，将悬浮液在薄膜处理设备中单级并连续地转为可模塑溶液，然后可模塑溶液经过模具，例如喷丝嘴拉成丝，丝再通过脱溶浴。

25 在脱溶浴中纤维素脱溶，叔胺氧化物富集，脱溶浴中胺氧化物的含量可达 30%（质量）。胺氧化物尽可能完全回收并返回可模塑纤维素溶液制备工序重新使用，这对胺氧化物过程的经济性具有决定性的意义。因此，要求从脱溶浴中回收 NMMO。

30 在脱溶浴中胺氧化物过程的分解产物亦随胺氧化物一道富集。这些分解产物可能具有较深的颜色，从而影响制出的纤维素模制品的质量。另外的一些物质也可能引起安全风险，因为胺氧化物在一定条件下有发生剧烈放热分解反应的倾向，而这类分解反应能够被某些物质诱发或者加速。所以这些物质必须在 NMMO 浓缩和分离之前从欲再生的脱溶浴中去除。

在这些有害的物质去除之后，脱溶浴有时与胺氧化物过程另外的工艺用水，例如制备纤维素溶液产生的蒸汽冷凝水相汇合，再从其中除水，除水可通过例如蒸发实现。蒸残液中可得到高浓胺氧化物水溶液，它再循环返回到胺氧化物过程。蒸出的汽相主要由水组成，同时溶有相当数量的 NMMO 的分解产物 N - 甲基吗啉。每升蒸汽中，NMMO 的典型含量可达 1000mg，N - 甲基吗啉可达 240mg。这种蒸汽适于通过例如反渗透浓缩。

为了尽可能闭合上述循环和尽可能减少 NMMO 的损失，所以尽力谋求将 N - 甲基吗啉重新氧化为 NMMO，这可以利用一种过氧化物氧化剂来达到。

通过叔胺氧化制备叔胺氧化物的方法可从例如 EP - A - 0092862 获知。根据这种方法，在加压下用分子氧氧化含水溶剂中的胺氧化物，此种溶剂的 PH 值相当于或高于该叔胺的 Pka 值。

DD - A - 259863 涉及用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 N - 甲基吗啉制备 NMMO 水溶液，将反应溶液通过一台或几台交换柱，交换柱填充含有磺酸基团的苯乙烯/丁二烯苯的共聚物，溶液的 PH 值藉助于添加磷酸调至 8 - 5 之间。

N - 甲基吗啉用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化为 NMMO 可从例如 EP - A - 0254803 获知。从 DE - A - 4140259 可以获知 NMMO 的制备，在此方法中，例如用酸性卤化物除去伯胺和仲胺，以阻止亚硝基胺的生成。EP - A 0320690 描述了以 CO<sub>2</sub>/抗坏血酸组合作为亚硝基胺的阻止剂，用过氧化物作氧化剂制备基本不含亚硝基胺的方法。从 EP - A - 0401503 可以获知，在水和共溶剂优选为羧酸酯中，可用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化的方法。根据 FR - A - 8808039，氧化在添加 CO<sub>2</sub> 之下进行，而根据 US A 5,216,154，氧化到 NMMO 是在纯 CO<sub>2</sub> 气氛中进行的。

尽管操作基本上是封闭循环，但是由于在纤维纯化时采用稀释，及纤维本身的夹带，特别是由于文献中所描述的在工艺过程的热负荷下 NMMO 的热化学分解，从而导致胺氧化物过程的溶剂损失 ( Lang H. et al., Cell. Chem. Technol. 20, 1986, Nr. 3, Scit 289; and Taeger E. et al., Formeln, Faserstoffe, Fertigware 4, 1985, Seiten 14-22 )。虽然作了很多减小分解作用的最佳化尝试 ( 例如添加化学稳定剂 )，但是到目前为止仍未能成功地完全阻止这类反应。由于这个原因，根据目前的技术水平，定期补充 NMMO 是必要的。根据申请人的 EP - A - 0448924，可将很稀的溶液中的部分

NMMO 分解产物，特别是 N - 甲基吗啉 ( NMM ) 浓缩，然后再用已知的方法重新氧化为 NMMO，此 NMMO 再返回到胺氧化物过程。

虽然，将汽相中所含的分解产物 NMM 重新氧化为 NMMO 可以减少昂贵的 NMMO 的损失，但是不能避免向胺氧化物过程补充 NMMO，加工 1 公斤纤维素需要补充达百分之几的 NMMO。这种流程方案的缺点就在于需要向胺氧化物过程定期补充价格昂贵的化工产品 NMMO。

本发明之目的就在于克服这一缺点，提供了一种能够大量减少补充新的 NMMO，甚至完全避免补加 NMMO 的方法。

这个目的是通过一种制备 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物的水溶液，并将其加到胺氧化物过程中的方法来解决的，这种方法的特征体现在下列工序：

( a ) 提供一种从胺氧化物过程产生的，含有 N - 甲基吗啉的水溶液 ( A )，然后

( b ) 溶液 ( A ) 与另一种含有 N - 甲基吗啉的水溶液 ( B ) 相混合，从而得到溶液 ( C )

( c ) 溶液 ( C ) 用一种氧化剂处理，使 N - 甲基吗啉氧化为 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物，从而生成 N - 甲基吗啉 - N - 氧化物的水溶液 ( D )，此溶液用于胺氧化物过程。

已经证明，由溶液 ( B ) 添加到溶液 ( A ) 中的 N - 甲基吗啉的量至少应与溶液 ( A ) 中的相等是适当的。

最好是用过氧化物作氧化剂。

已知从胺氧化物过程产生的水溶液 ( A ) 除 N - 甲基吗啉外还含有吗啉。吗啉在氧化过程中是有毒的 N - 亚硝基吗啉的前身。本发明的发明人发现，如果被氧化剂处理的溶液 ( C ) 的 PH 值在 6.0 ~ 9.0 之间，则可遏制 N - 亚硝基吗啉的生成。已经表明，直接将氧化混合物的 PH 值调到到上述范围即能遏制有毒的 N - 亚硝基吗啉的生成，同时使 N - 甲基吗啉氧化到 NMMO 达到最大值。这两种反应途径与 PH 值的关系示于附图，并在申请人的奥地利专利申请 A1398/95 中有所叙述。

已经证明，特别有利的是将被处理的溶液通过能够吸附吗啉的阳离子交换树脂，使水溶剂的 PH 值调到所希望的范围。这种措施对减少亚硝基胺有双重的重要作用。通过阳离子交换树脂选择性地从溶液中去掉吗啉，而在实际上没有吗啉可用来重新生成亚硝基胺；通过去除所有组份中碱性

最高的吗啉，又可使溶液的 PH 值正好降到 NMMO 产率高的范围，这又使亚硝基胺的生成再受遏制。

去除吗啉的阳离子交换树脂最好带有羧基或磺酸基团。

5 虽然 PH 值调到上述范围，仍能生成的少量 N - 亚硝基吗啉，但通过用主要波长为 254nm 的紫外光，在过氧化物氧化剂处理中或在其处理后照射该溶液（C），就能进一步破坏 N - 亚硝基吗啉。过氧化物氧化剂的存在不影响 N - 亚硝基吗啉的破坏。N - 亚硝基吗啉用紫外光破坏在奥地利专利 A1401/95 中有所叙述。

10 已知亚硝基胺的定量分析方法，它应用 UV 照射，然后测定产生的亚硝酸盐（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. Buechele, L. Hoffmann, J. Lang, Fresen. J. Anal. Chem., 1990, 336, 328-333）。但是，这种分析方法并未涉及 N - 亚硝基吗啉的破坏。

15 根据本发明之方法，优先选择 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂。优选的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为 20 - 50 %（重量）的水溶液。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的添加量最好为 0.8 - 2mol/mol N - 甲基吗啉。

照射水溶液的紫外光最好来自低压汞灯，这种低压灯的最大强度位于 254nm 附近。

20 根据本发明，用于照射的低压灯可挂在盛放被处理的工艺溶液的容器中。灯也可以另外的方式放置。此外，例如将欲被照射的溶液在薄膜 UV 反应器中连续循环亦可进行照射。

取决于灯的结构，工艺条件，特别是温度，照射功率可达 200 - 500mJ/cm<sup>2</sup>。根据本发明之方法的实施方案，完全不需要附加的化学试剂。

25 为了去除溶液（D）中所含未被转化的 N - 甲基吗啉，将溶液送去蒸馏被证明是合适的。蒸馏产生的蒸气在冷凝后生成溶液（E），其至少一部分可作溶液（B）使用。

30 本发明还涉及按胺氧化物过程制造纤维素模制品的方法，在这种方法中，纤维素溶于 NMMO 的水溶液，以制成可模塑溶液，所得溶液送去成型并在模塑之后送入脱溶浴，从而制成纤维素模制品和产生使用过的脱溶浴，再生这种脱溶浴以回收 NMMO，而得到一种含有 N - 甲基吗啉的水溶液，这种水溶液与胺氧化物过程中生成的蒸汽冷凝液汇合，送去氧化，

以生成一种新的 NMMO 水溶液。后者可再次用作制备可模塑纤维素溶液，这种方法的特征在于在再生使用过的脱溶浴时所产生的含 N - 甲基吗啉的溶液中，添加新的 N - 甲基吗啉，然后将此溶液送去氧化。

因此，本发明之方法，不是将 NMMO，而是将 N - 甲基吗啉添加到胺  
5 氧化物过程中，并同胺氧化物过程中由 NMMO 分解产生的和各种工艺溶液中所含的 N - 甲基吗啉一起氧化成 NMMO，所述工艺溶液如在制备可模塑纤维素溶液或者在蒸发脱溶浴时所产生的蒸汽冷凝液。专业人员还可自由选择将 N - 甲基吗啉加到胺氧化物过程产生的工艺溶液中去的时间点，而不会影响本发明的方法之结果。

10 下列例子可更加详细地说明本发明。下面所用之略语：NMOR，NMMO，NMM 和 M 分别表示 N - 亚硝基吗啉，N - 甲基吗啉 - N - 氧化物，N - 甲基吗啉和吗啉。

#### 例 1

15 在从纤维素悬浮液制备可模塑纤维素溶液时产生的蒸汽冷凝液和被再生脱溶浴蒸发时产生的蒸汽冷凝液的混合物含有 NMMO 和 NMM，该混合物经过滤，并经反渗透装置浓缩。所得残留物例如每 1000 公斤约含 7kg NMM 和 15kg NMMO。

20 每 1000kg 溶液用 44.3kg NMM 混合，然后送入反应器氧化。在 65 °C 下，于 10 分钟内添加 79.5kg 的 22 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，并搅拌水溶液。在 70 °C 下反应 7 小时之后，将未转化的 NMM 于 100mbar 下从溶液中减压蒸出。

蒸馏釜液仍为水溶液，含 51.8kg 溶解的 NMMO，此溶液再加入到胺氧化物过程中，即能用于制备纤维素悬浮液。

蒸发产生的冷凝液含有未转化的 NMM ( 19.5kg )，与 24.8kg NMM 混合后送入下一批残留物中。

#### 25 例 2

从纤维素悬浮液制备可模塑纤维素溶液时产生的蒸汽冷凝液和蒸发被再生脱溶浴所产生的蒸汽冷凝液的混合物含有 NMMO 和 NMM，该混合物经过滤，并经反渗透装置浓缩。所得滞留物例如每 1000kg 约含 7kg NMM 和 15kg NMMO。

30 每 1000kg 溶液用 44.3kg NMM 混合，然后经阳离子交换树脂纯化，纯化后的溶液送入反应器氧化。在 65 °C 下于 10 分钟向溶液添加 79.5kg 的 22% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，并搅拌水溶液。在 70 °C 下反应 7 小时之后，将溶液转入另一

容器，用波长为 254nm 的紫外光照射 10 小时。然后，在 70 °C， 100mbar 下将未能转化的 NMM 从溶液中减压蒸出。

蒸发釜液仍为水溶液，含有 51.8kg NMMO，此溶液添加到胺氧化物过程，即用于制备纤维素悬浮液。

- 5 蒸发产生的冷凝液含有未转化的 NMM ( 19.5kg )，与 24.8kg NMM 混合后送入下一批残留物中。

### 例 3

一种每升含 42ug NMOR， 495mg NMMO， 4300mg NMM 和 200mg M 的水溶液在 UV - 反应器中用低压汞灯 ( Type Katadyn UV - 照射器 EK - 36， Nr.79000; Hersteller: Katadyn ) 照射 ( 波长: 254nm )。水溶液的温度为 60 °C。

NMOR 的浓度用 HPLC 测定 ( 柱: Hypersil ODS 250 × 4mm; 50 °C; 洗提液: A=0.6% 乙腈; B=49.7% H<sub>2</sub>O; 梯度 1ml/min; 10min - 100%A; 7min - 100% B; 监测器: UV 238nm )。

- 15 照射 150 分钟后，工艺溶液中 NMOR 的含量降至 40ug/l，再经 150 分钟照射，NMOR 已不能检出。

在 NMOR 不能检出之后结束照射，间隔数小时后重新检测 NMOR，未能再检出 NMOR。因此证明无任何 NMOR 重新生成。

### 例 4

20 一种每升含 25ug NMOR， 2530mg NMMO， 3923mg NMM 和 30mg M 的水溶液，与 30 % 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合 ( mol NMM/mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1/1.2 )，使 NMM 氧化至 NMMO，并按例 3 所述那样用 UV - 光照射。在开始的 90 分钟内 NMOR 浓度增至 45ug/l ( 这是由于存在于溶液中的 M 的快速反应所致 )，然后 NMOR 的浓度急剧下降，6 小时后未检出任何 NMOR。

- 25 总共经过 20 小时的氧化之后，溶液含有 5386mg NMMO/Liter，这对应于理论产率的 62 %。

### 例 5

30 含 284ppb NMOR 的 7 份水溶液 ( 50ml )，每升含 6097mg NMM， 272mg M 和 1085mg NMMO，用 HCl/NaOH 将 PH 值分别调到 4、6、7、8、10、12 和 14，再添加 30 % ( 重量 ) 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液，其量相对于 NMM 的过剩量为 1.3mol，并在 50 °C 下加热 4 小时。然后用 HPLC ( 见例 3 ) 测定新生成的 NMMO 的产率和 NMOR 的浓度，其结果示于图 1 和

2.

图 1 的横坐标表示 PH 值, 纵坐标表示 NMMO 的产率( % 理论产率)。可以清楚看出, 在 6.0 和 9.0 之间有一最大值约为 50 %。图 2 的横坐标仍表示 PH 值, 纵坐标表示氧化后溶液中 NMOR 的浓度( ppb )。可以看出, 只是在 PH 值 8 ~ 9 之间, 亚硝基吗啉的产生才急剧增加。在 6.0 ~ 9.0 的范围内, NMMO 的生成达到极大值, 同时, 有毒性的 N - 亚硝基吗啉的生成达最小值。在 PH 值为 7.0 ~ 9.0 之间更是如此。

# 说明书附图

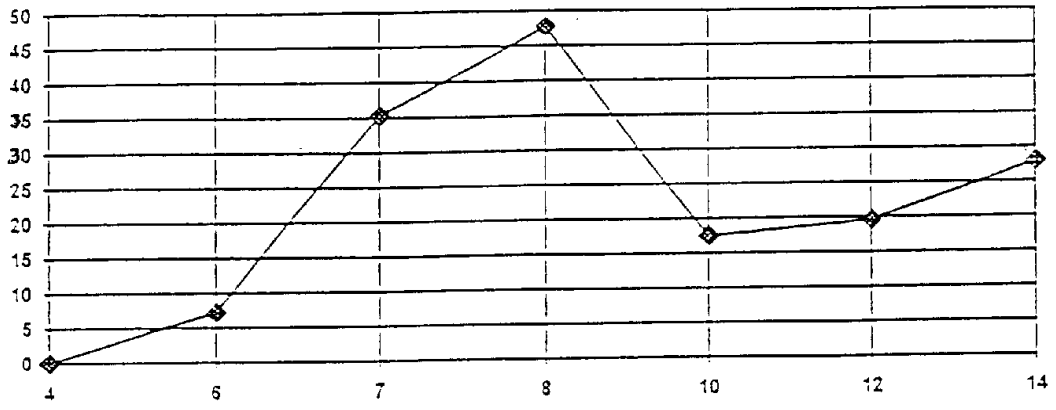


图 1

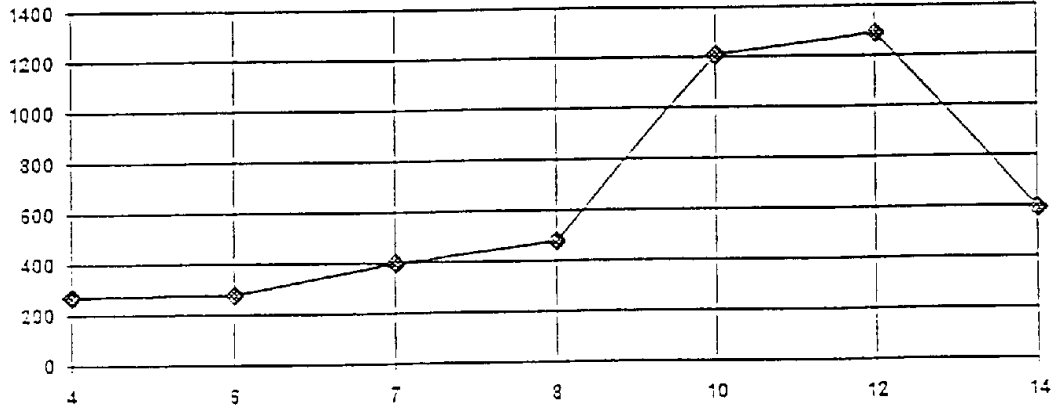


图 2