



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95190150.8

[51]Int.Cl⁶

D01F 13/02

[43]公开日 1996年6月5日

[22]申请日 95.2.1

[30]优先权

[32]94.3.1 [33]AT[31]A430/94

[86]国际申请 PCT/AT95/00022 95.2.01

[87]国际公布 WO95/23885 德 95.9.8

[85]进入国家阶段日期 95.11.1

[71]申请人 连津格股份公司

地址 奥地利连津格

[72]发明人 E·米利德

H·菲尔戈

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 吴大建

D01F 2/00 B01J 39/22

B01J 41/16 C08B 1/00

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 叔胺氧化物水溶液纯化工艺

[57]摘要

本发明涉及纤维素成型体的生产工艺，所述工艺包括下列步骤：(A)使纤维素溶于一种叔胺氧化物水溶液中，形成一种可以成型的纤维素溶液；(B)使该纤维素溶液成型，并把成型的纤维素溶液导入一种水沉淀浴中，在此使该纤维素沉淀，从而形成一种成型体和一种废沉淀浴；(C)通过让该废沉淀浴与一种离子交换剂接触来使之纯化，形成一种纯化的胺氧化物水溶液，后者可以进行分馏，然后再次用于步骤(A)中溶解纤维素。本发明的特征在于使用了一种连接了适合于离子交换的基团的纤维素作为其载体的离子交换剂。

权利要求书

1. 纤维素成形体的生产工艺，所述工艺包括下列步骤：

(A) 把纤维素溶于一种叔胺氧化物，尤其N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)的水溶液中，产生一种可成形纤维素溶液，

(B) 使所述纤维素溶液成形，并把所述成形纤维素溶液导入一种水沉淀浴中，在此使纤维素沉淀，从而得到一种成形体和一种废沉淀浴，

(C) 通过使所述沉淀浴与一种离子交换剂接触而使所述废沉淀浴纯化，从而得到一种纯化的胺氧化物水溶液，任选地将其浓缩之后，再次用于步骤(A)中溶解纤维素，

其特征在于使用以连接了能交换离子的基团的纤维素作为其载体的离子交换剂。

2. 按照权利要求1的工艺，其特征在于提供了能交换阴离子的基团。

3. 按照权利要求2的工艺，其特征在于提供了叔胺基团和/或季铵基团作为所述能交换阴离子的基团。

4. 按照权利要求1的工艺，其特征在于提供了能交换阳离子的基团。

5. 按照权利要求4的工艺，其特征在于提供了磺酸基团和/或羧酸基团作为所述能交换阳离子的基团。

6. 按照权利要求1的工艺，其特征在于提供了叔胺基团和/或季铵基团和/或磺酸基团作为所述能交换离子的基团。

7. 以能交换离子的基团官能化的纤维素用于纯化叔胺氧化物水

溶液，尤其含有N-甲基吗啉-N-氧化物作为叔胺氧化物的沉淀浴
的用途。

说明书

叔胺氧化物水溶液纯化工艺

本发明涉及叔胺氧化物水溶液的纯化工艺。

数十年来，人们一直在探索能代替目前广泛采用的粘胶工艺的纤维素成形体生产工艺。作为一种除其它理由外因其减少了环境影响而令人感兴趣的替代，已经发现一种无需衍生就能使纤维素溶于有机溶剂中并从这种溶液中挤出纤维和薄膜等成形体的方法。用这种方法挤出的纤维已由BISFA（人造纤维标准化国际局）定名为Lyocell。所谓有机溶剂，BISFA系指有机化学物质与水的混合物。

已经表明，作为一种有机溶剂，叔胺氧化物与水的混合物特别适用于纤维素成形体的生产。作为胺氧化物，基本上是使用N-甲基吗啉-N-氧化物（NMMO）。其它胺氧化物详见诸如EP - A - 0 533 070。可模压纤维素溶液的生产方法可参阅诸如EP - A - 0 365 419。

纤维素是在一种水沉淀浴中从成形纤维素溶液中沉淀出来的。在这种工艺期间，胺氧化物在该沉淀浴中不断积累。为了使这种方法经济可行，具有决定性意义的是回收和重复利用几乎所有胺氧化物。因此，这种胺氧化物工艺有如下3个主要步骤：

（A）把纤维素溶解在一种叔胺氧化物，尤其N-甲基吗啉-N-氧化物（NMMO）的水溶液中，产生一种可成形纤维素溶液，

（B）使所述纤维素溶液成形并把所述成形纤维素溶液导入一种水沉淀浴中，在此使该纤维素沉淀，从而得到一种成形体和一种废沉淀浴，

(C)再生即纯化和浓缩该废沉淀浴，从而得到一种再生的胺氧化物水溶液，后者再次用于步骤 (A)中溶解纤维素。

在该沉淀浴中，不仅胺氧化物，而且纤维素和胺氧化物的降解产物也会不断积累。这些物质可能产生很深的颜色，因而如果不将其从该沉淀浴中除去，会损害所产生成形体的质量。此外，痕量金属也可能在该沉淀浴中积累，导致工艺安全性降低。

为了在该胺氧化物溶液再次用于步骤 (A)中之前除去这些降解产物，已从文献中得知一些方案：

DD - A 254 199描述了一种用于纯化NMMO水溶液的工艺，按照这种工艺，该溶液通过阴离子交换剂，其中第一步该阴离子交换剂含有一种带有 $-\text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 型叔胺基团的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物交换树脂，而第二步则以 $-\text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{OH}$ 型季铵基团作为官能团。据描述，要纯化的NMMO溶液在纯化开始时是黑色的，第一步之后呈棕色到黄色，第二步之后呈嫩黄色到透明。

这种工艺的缺点在于这样处理的溶液呈现高pH值，随后需要更复杂的纯化。此外，在这种已知的工艺中，碱金属和碱土金属阳离子没有从该溶液去除。这些金属离子和碱金属与碱土金属离子分别导致所不希望的沉淀和结壳，该溶液中令人讨厌的不溶物质，和工艺安全性降低。虽然通过添加沉淀剂随后进行过滤或添加其它分离剂有可能除去这些盐，但这些操作引进了另一些化学品或需要进一步技术处理。

EP - A - 0 427 701描述了一种用于纯化胺氧化物水溶液的工艺，按照这种工艺，纯化是用一种有阴离子交换剂的一步法进行的，该交换剂就官能团而言专一地表现为化学式 $-\text{CH}_2 \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{X}^-$ 或 $-\text{CH}_2 \text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 \text{OH}) \text{X}^-$ 的季四烷基铵基团， X^- 代表一种无机酸或有机酸的阴离子，此后该阴离子交换剂用一种酸性水溶液

再生。阴离子 X^- 较好源于一种挥发酸，尤其碳酸、甲酸或乙酸。这些酸也被提议用于该阴离子交换剂的再生。

在国际专利申请W0 93/11287中，建议进行强碱性阴离子交换剂的再生，该交换剂就载体而言表现为苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，使用一种强无机酸水溶液然后使用氢氧化钠浓溶液分两步进行。这种再生之所以必须分两步进行，是因为该阴离子交换剂如此严重地被要纯化的溶液着色，以致只有用NaOH水溶液再生才不足以使该树脂再次脱色和保持其能力。这只有当它额外地用一种强无机酸处理时才能实现。

这种两步法涉及增加化学品用量，还不得不使用像盐酸这样的强刺激性物质。此外，从这个文献的实例5可以推断，即使当使用这种两步法再生工艺时，在10个运行周期之后，该阴离子交换剂的能力也会降低到原值的一半。

在离子交换系统中广泛用来作为载体的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的另一个缺点在于它不会腐烂，也难以重复利用，因此，在一定的时间间隔对该离子交换系统进行必要的更换之后，必须把它当作危险废物焚烧掉。

一般技术手册中指出的替代载体（见，例如“Encyclopedia of Industrial Chemistry” by Ullmann, Volume A 14, p396），例如聚丙烯酸材料，苯酚-甲醛树脂或聚烷基胺树脂，也表现出这个缺点，而且诸如苯酚-甲醛树脂这样，往往不得不使用有毒的或污染性的起始材料。

本发明的目的正是要为这种胺氧化物工艺提供能纯化废NMMO溶液例如废沉淀浴又不存在苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的缺点的离子交换树脂。这种用于脱色的材料要在单一步骤中与附着到它上面的着色物质完全分离，即脱色。

按照本发明的纤维素成形体生产工艺包括下列步骤：

(A) 把纤维素溶于一种叔胺氧化物，尤其N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)的水溶液中，产生一种可成形纤维素溶液，

(B) 使所述纤维素溶液成形并把所述成形纤维素溶液导入一种水沉淀浴中，在此使纤维素沉淀，从而得到一种成形体和一种废沉淀浴，

(C) 通过使所述沉淀浴与一种离子交换剂接触而使所述废沉淀浴纯化，从而得到一种纯化的胺氧化物水溶液，任选地将其浓缩之后，再次用于步骤(A)中溶解纤维素，

其特征在于使用以连接了能交换离子的基团的纤维素作为其载体的离子交换剂。

按照本发明的工艺的一个较好实施方案在于在该载体上提供了能交换阴离子的基团，尤其是叔胺基基团和/或季铵基团。

按照本发明的工艺的另一个较好实施方案在于在该载体上提供了能交换阳离子的基团，尤其是磺酸基团和/或羧基团体。

本发明进一步涉及使用以能交换离子的基团官能化的纤维素纯化叔胺氧化物水溶液，尤其是含有N-甲基吗啉-N-氧化物这样的叔胺氧化物的沉淀浴。

令人惊讶的是，已经表明，通过采用因其在离子交换剂中用作载体而已经驰名的纤维素材料，可以在胺氧化物工艺中得到优异的纯化结果，所用的材料可以在一步工艺中再生，此外，还有纤维素是一种可生物降解聚合物这一优点。

如前面提到的，纤维素已知是一种带有离子交换基团的载体材料。在“Die chemische Behandlung und Modifizierung der Zellulose”(Rogowin und Galbraich; Georg Thieme Verlag,

1983) 中从第 97 页开始, 提到了改性纤维素在离子交换剂中的使用。描述了用于阳离子交换剂的羧基和磺基改性纤维素, 和用于阴离子交换剂的聚乙烯基吡啶改性纤维素。此外, 也提到了用这些阴离子交换剂作为通用防毒面具的滤料, 或与阳离子交换剂组合用于琼脂溶液脱色。

这些纤维素材料在胺氧化物工艺中的良好纯化效果之所以令人惊讶, 在于要纯化的 NMMO 溶液含有许多迄今为止尚未详细澄清其化学行为的不同化学物质。此外, 还不能期待, 按照本发明使用的离子交换剂与技术上提出用于胺氧化物工艺的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物相反, 可以在其用于单一步骤工艺之后完全再生, 因而不发生不可逆着色。因此, 一个诸如从 WO 93/11287 得知的, 利用强酸的第二纯化步骤并不是必要的。甚至连利用其它(例如)挥发性有机酸的纯化也不是必要的。

此外, 已经发现, 按照本发明使用的纤维素材料的吸收能力类似于常用材料例如苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的吸收能力。

本发明将用以下实例更详细地加以解释。

(A) 以季铵基团为官能团的纤维素材料的制备

纤维素 (27 g, "Viscokraft", 筛分 $< 100 \mu\text{m}$)、氯化 (3-氯-2-羟基)-N,N,N-三甲基丙铵 (55.1 g, DEGUSSA, 有效含量 57%)、NaOH (13.36 g) 和 150ml 水混合, 搅拌 24 小时。然后, 混合物用 1% HCl 中和, 过滤, 残留物用水洗涤, 在 50 °C 的干燥室中干燥。

(B) 这种改性纤维素当用作阴离子交换剂时其容量的测定

5 g (A) 中产生的改性纤维素加入一种含有 20 % NMMO 的盐水溶液。收集各 10 ml 的级分，测定其离子浓度。每级分供给与每级分洗脱的绝对离子量之差，就是该改性纤维素上的吸附量。表 1 和 2 中的所有数值都用 mg / l 表示，例外的是“累积级分”用 ml 表示。

用于注入的 NMMO 溶液的盐含量如下：

表 1

甲酸盐	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	草酸盐
80	131	29	31	8100	59

在洗脱液的每个级分中，测定了下列离子浓度：

表 2

累积级分	甲酸盐	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	草酸盐
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

从这些分离成分的总量，计算出这种改性纤维素作为离子交换剂的容量是 1,088 毫当量 / g 纤维素。

(C) 脱色

5 g (A) 中制备的改性纤维素在水中调成浆状，填充到一根色谱柱中，用 2 0 ml 0.5% NaOH 转变成 OH^- 形式。然后，把总共 100 ml 在按照胺氧化物工艺进行的纤维素纤维生产中以沉淀浴形式得到的废弃、着色 (470 nm 的消光值：2.52) NMMO 水溶液分份加进该柱中，每 1 0 ml 的级分都在 470 nm 的波长测定洗脱液的消光值。结果见表 3。

表 3 (注入)

洗脱液 (ml: 累计)	洗脱液的 消光值	洗脱液 (ml: 累计)	洗脱液的 消光值
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		

从表 3 中可以看出，只是在添加总计 9 0 ml 着色的 NMMO 溶液之后才能观察到消光值的显著增加。因此，这种改性纤维素非常适合于 NMMO 溶液脱色。

在添加 NMMO 溶液之后，交换饱和的改性纤维素用 NaOH 水溶液再生，再次测定洗脱液的消光值，收集 3 0 ml 洗脱液进行第一次测定，收集 2 0 ml 进行第二次测定，再各收集 3 0 ml 进行第三次和第四次测定。再生结果见表 4。

表 4 (再生)

洗脱液 (ml; 累计)	洗脱液的消光值
30 ml	0,7828
50 ml	13,5
80 ml	0,4215
110 ml	0,01153

从表 4 可以看出, 当用 NaOH 再生时, 在合计 110ml 洗脱液之后, 实际上没有观察到洗脱液脱色。此外, 这种离子交换剂材料即改性纤维素也不呈现任何脱色。因此, 与技术上已知的工艺相反, 只需用 NaOH 再生, 就有可能脱除该离子交换剂即改性纤维素上附着的着色剂, 以备它用于下一个纯化周期。

已经证明, 这种再生也可以用醇如乙醇代替 NaOH 水溶液进行。