

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1554/90

(51) Int.Cl.⁵ : **D01F 13/02**
C08J 11/02

(22) Anmeldetag: 24. 7.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1991

(45) Ausgabetag: 11. 5.1992

(56) Entgegenhaltungen:

DD-A 274435

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

WEINZIERL KARIN DIPL.ING.
TIMELKAM, OBERÖSTERREICH (AT).
ASTEGGER STEPHAN MAG. DR.
VÖCKLABRUCK, OBERÖSTERREICH (AT).
EICHINGER DIETER DIPL.ING. DR.
VÖCKLABRUCK, OBERÖSTERREICH (AT).
FIRGO HEINRICH DIPL.ING. DR.
VÖCKLABRUCK, OBERÖSTERREICH (AT).
WOLSCHNER BERND DIPL.ING. DR.
VÖCKLABRUCK, OBERÖSTERREICH (AT).
ZIKELI STEFAN ING.
REGAU, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR ABTRENnung VON AMINOXIDEN AUS WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

(57) Zur Abtrennung von Aminoxiden, insbesondere von N-Methylmorpholin, aus wässrigen Lösungen, insbesondere aus Abwässern, die bei der Celluloseverarbeitung anfallen, werden die Lösungen mit einem Kationenaustauscherharz in Kontakt gebracht, dessen Ankergruppen aus Carboxylgruppen bestehen, um den Kationenaustauscher mit den Aminoxiden zu beladen, worauf der beladene Kationenaustauscher gewaschen und die Aminoxide mit einer wässrigen Lösung einer schwachen Säure mit einem pK_a -Wert von größer als 3,0 behandelt wird, um die Aminoxide zu eluieren.

AT 394 582 B

Verfahren zur Abtrennung von Aminoxiden, insbesondere von N-Methylmorpholinoxid (NMMO), aus wässrigen Lösungen, insbesondere aus Abwässern, die bei der Celluloseverarbeitung anfallen, bei welchem Verfahren die Lösungen mit einem Kationenaustauscherharz in Kontakt gebracht werden, um den Kationenaustauscher mit den Aminoxiden zu beladen, worauf der beladene Kationenaustauscher gewaschen und die Aminoxide eluiert werden.

Es ist bekannt, Cellulose in wässrigen Lösungen von Aminoxiden, insbesondere von N-Methylmorpholinoxid (NMMO), einzubringen und spinnfähige homogene Cellulose-Lösungen herzustellen. Durch Ausfällen dieser Lösungen in Wasser werden Folien, Fäden oder Formteile auf Cellulosebasis erhalten. Bei der Nachbehandlung der Produkte fallen Abwässer an, die bis zu 4 % Masse NMMO enthalten. Bevor diese Abwässer entsorgt werden können, muß das enthaltene NMMO weitgehend abgetrennt werden.

Ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art ist aus der SU-A-1 427 011 bekannt. Bei diesem Verfahren wird das NMMO an einem stark sauren Kationenaustauscher adsorbiert. Als Eluierungsmittel wird ammoniakalischer, wässriger Isopropylalkohol verwendet. Nach der Eluierung muß der Kationenaustauscher mit Schwefelsäure wieder in die Säureform übergeführt werden.

Diese Methode hat sich technisch und energetisch als sehr aufwendig erwiesen, da ein NMMO-hältiges Ammoniak-Wasser-Isopropylalkohol-Gemisch anfällt, das destillativ aufgearbeitet werden muß. Dabei werden zunächst die flüchtigen Bestandteile (Ammoniak und Isopropylalkohol) abgetrennt, worauf die verbleibende wässrige NMMO-Lösung durch eine weitere Destillation zu NMMO-Monohydrat aufkonzentriert wird. Ferner fällt bei der Regenerierung des Kationenaustauschers eine stark saure Ammoniumsulfatlösung an, die mit Ammoniak neutralisiert und anschließend durch Eindampfen zu festem Ammonsulfat aufgearbeitet werden muß.

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, diese Nachteile zu beseitigen und ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art zur Verfügung zu stellen, das ohne einen Neutralisierungsschritt und ohne energieaufwendige Trenn- und Regenerierungsschritte durchgeführt werden kann.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß erreicht, indem bei einem Verfahren der eingangs beschriebenen Art ein Kationenaustauscher eingesetzt wird, dessen Ankergruppen aus Carboxylgruppen bestehen und indem der mit Aminoxiden beladene Kationenaustauscher mit einer wässrigen Lösung einer schwachen Säure mit einem pK_a -Wert von größer als 3,0 behandelt wird, um die Aminoxide zu eluieren. Aus dem Eluat können die Aminoxide durch Destillation abgetrennt werden, wobei die kondensierten Brüden wieder als Eluierungsmittel verwendet werden können.

Es hat sich gezeigt, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zur Aufarbeitung von Lösungen mit bis zu 4 % Masse NMMO besonders gut eignet, da es eine praktisch quantitative Abtrennung des NMMO aus dem Abwasser gestattet.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß eine schwache Säure eingesetzt wird, deren Siedepunkt unter 120 °C liegt. Als solche kommen insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure in Betracht, welche in der wässrigen Lösung vorzugsweise zwischen 8 und 15 % Masse enthalten sind. Aber auch Kohlensäure hat sich als geeignet erwiesen, sofern sie in der wässrigen Lösung in einer Konzentration zwischen 2 und 20 % Masse, vorzugsweise zwischen 10 und 15 % Masse, vorliegt.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren noch näher beschrieben.

Beispiel 1

100 ml eines schwach sauren Kationenaustauschers mit Carboxylgruppen als Ankergruppen (Lewatit CNP 80 (Grundgerüst: Polyacrylat); Hersteller: Bayer AG) wurden in einer Durchflußsäule mit 5 Bettvolumina (BV), d. h. 500 ml einer 1%-igen wässrigen NMMO-Lösung beladen, wobei die Durchflußgeschwindigkeit 10 BV/h betrug. Anschließend wurde mit 10 BV einer wässrigen, 10%-igen Essigsäurelösung das NMMO eluiert und der Kationenaustauscher regeneriert und mit 15 BV Wasser nachgewaschen (Geschwindigkeit: 5 BV/h). Im Washwasser war mit herkömmlichen Methoden (Titration und HPLC) kein NMMO nachweisbar.

Das anfallende Gemisch von NMMO und Essigsäure (1000 ml) wurde unter Vakuum (100 mbar) auf 100 °C erhitzt und 950 ml abdestilliert. In dem Destillat fanden sich 98 % der eingesetzten Essigsäure wieder; die NMMO Lösung wurde auf 10 % aufkonzentriert.

Beispiel 2

Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben; die Beladung erfolgte jedoch mit 8 BV einer 0,5%-igen NMMO-Lösung. Im Washwasser konnte kein NMMO nachgewiesen werden. Die Aufarbeitung des Eluates erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die NMMO/Essigsäure Mischung wurde auf 50 ml eingeeengt, im Destillat fanden sich 100 % der Essigsäure wieder, die NMMO Konzentration im Sumpf stieg auf 8 %.

Beispiel 3

Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben; die Beladung erfolgte jedoch mit 2 BV einer 4%-igen NMMO-Lösung und die Waschung mit 15 BV Wasser. Im Washwasser konnte kein NMMO nachgewiesen werden.

Die Aufarbeitung des Eluates erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die NMMO/Essigsäure Mischung wurde auf 300 ml eingeeengt, dann wurden 200 ml Wasser zugesetzt und diese Mischung auf 50 ml eingeeengt; im Destillat fanden sich 97 % der Essigsäure wieder, die NMMO Konzentration im Sumpf stieg auf 16 %.

5 Beispiel 4

100 ml eines schwach sauren Kationenaustauschers mit Carboxylgruppen als Ankergruppen (Dowex CCR-2 (Grundgerüst: Polyacrylat); Hersteller: Dow Chemical) wurden in einer Durchflußsäule mit 7 BV einer 1%-igen wässrigen NMMO-Lösung beladen, wobei die Durchflußgeschwindigkeit 10 BV/h betrug. Anschließend wurde mit 10 BV einer wässrigen, 10%-igen Essigsäurelösung das NMMO eluiert und der Kationenaustauscher regeneriert und mit 15 BV Wasser nachgewaschen (Geschwindigkeit: 5 BV/h). Im Waschwasser war mit herkömmlichen Methoden (Titration und HPLC) kein NMMO nachweisbar.

Die Aufarbeitung des Eluates erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die NMMO/Essigsäure Mischung wurde auf 80 ml eingeeengt; im Destillat fanden sich 97 % der Essigsäure wieder, die NMMO Konzentration im Sumpf stieg auf 8,5 %.

15 Beispiel 5

100 ml eines schwach sauren Kationenaustauschers mit Carboxylgruppen als Ankergruppen (Duolite C 433 (Grundgerüst: Polyacrylat); Hersteller: Rohm und Haas) wurden in einer Durchflußsäule mit 4 BV einer 1%-igen wässrigen NMMO-Lösung beladen, wobei die Durchflußgeschwindigkeit 10 BV/h betrug. Anschließend wurde mit 10 BV einer wässrigen, 10%-igen Essigsäurelösung das NMMO eluiert und der Kationenaustauscher regeneriert und mit 10 BV Wasser nachgewaschen (Geschwindigkeit: 5 BV/h). Im Waschwasser war mit herkömmlichen Methoden (Titration und HPLC) kein NMMO nachweisbar.

Die Aufarbeitung des Eluates erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die NMMO/Essigsäure Mischung wurde auf 40 ml eingeeengt; im Destillat fanden sich 100 % der Essigsäure wieder, die NMMO Konzentration im Sumpf stieg auf 10 %.

30 **PATENTANSPRÜCHE**

35 1. Verfahren zur Abtrennung von Aminoxiden, insbesondere von N-Methylmorpholinoxid, aus wässrigen Lösungen, insbesondere aus Abwässern, die bei der Celluloseverarbeitung anfallen, bei welchem Verfahren die Lösungen mit einem Kationenaustauscherharz in Kontakt gebracht werden, um den Kationenaustauscher mit den Aminoxiden zu beladen, worauf der beladene Kationenaustauscher gewaschen und die Aminoxide eluiert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Kationenaustauscherharz eingesetzt wird, dessen Ankergruppen aus Carboxylgruppen bestehen und daß der mit Aminoxiden beladene Kationenaustauscher mit einer wässrigen Lösung einer schwachen Säure mit einem pK_a -Wert von größer als 3,0 behandelt wird, um die Aminoxide zu eluieren.

45 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine schwache Säure eingesetzt wird, deren Siedepunkt unter 120 °C liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als schwache Säure Ameisensäure oder Essigsäure eingesetzt wird, wobei die Säure in der wässrigen Lösung vorzugsweise zwischen 8 und 15 % Masse enthalten ist.

50 4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als schwache Säure Kohlensäure eingesetzt wird, welche in der wässrigen Lösung in einer Konzentration zwischen 2 und 20 % Masse, vorzugsweise zwischen 10 und 15 % Masse, vorliegt.

55