



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 310833

(13) B1

(51) Int Cl⁷ D 01 F 13/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19971707	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1996.08.16, PCT/AT96/00151
(22) Inng. dag	1997.04.14	(85) Videreføringsdag	1997.04.14
(24) Løpedag	1996.08.16	(30) Prioritet	1995.08.18, AT, 1401/95
(41) Alm. tilgj.	1997.04.14		
(45) Meddelt dato	2001.09.03		

(71) Patenthaver	Lenzing AG, A-4860 Lenzing, AT
(72) Oppfinner	Peter Harfmann, Regau, AT Stephan Astegger, Timelkam, AT
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, 0306 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for å oksidere N-nitrosomorfolin i en løsning som inneholder et peroksidholdig oksidasjonsmiddel ved hjelp av ultrafiolett lys**

(56) Anførte publikasjoner WO 9302965

(57) Sammendrag

Det er beskrevet en fremgangsmåte for nedbrytning av N-nitrosomorfolin i en vandig oppløsning som inneholder N-nitrosomorfolin og et peroksydholdig oksydasjonsmiddel, som er særpreget ved at den vandige oppløsning bestråles med ultrafiolett lys som i det vesentlige har en bølgelengde på 254 nm.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte som angitt i krav 1's ingress.

5 Oppfinnelsen vedrører også fremstilling av en vandig oppløsning av N-metylmorfolin-N-oksyd, som angitt i kravene 4-6, samt en fremgangsmåte ved gjenvinning av N-metylmorfolin-N-oksyd fra et brukt utfellingsbad, som angitt i krav 7.

10 I flere tiår har man søkt etter en fremgangsmåte for fremstilling av celluloseformlegemer som skal erstatte den viskosefremgangsmåte som idag anvendes i stor utstrekning. Som et interessant alternativ, ikke minst på grunn av en bedre miljøvennlighet, er man her kommet
15 frem til å oppløse cellulose i et organisk oppløsningsmiddel uten derivatisering, og å ekstrudere fra denne oppløsning formlegemer, f.eks. fibre, folier og andre formlegemer. På denne måte ekstruderte fibre fikk av BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) artsnavnet Lyocell. Et organisk oppløsningsmiddel er ifølge BISFA en blanding av en
20 organisk kjemikalie og vann.

25 Det har vist seg at en blanding av et tertiært aminoksyd og vann egner seg meget godt som organisk oppløsningsmiddel ved fremstillingen av celluloseformlegemer. Som aminoksyd anvendes her først og fremst N-metylmorfolin-N-oksyd (NMMO). Andre aminoksyder er f.eks. beskrevet i EP-A - 0 553 070. En fremgangsmåte ved fremstilling av
30 formbare celluloseoppløsninger er f.eks. kjent fra EP-A - 0 356 419. Fremstillingen av celluloseformlegemer under anvendelse av tertiære aminoksyder betegnes i forbindelse med den foreliggende beskrivelse og de foreliggende patentkrav generelt som aminoksydprosesser.

35 I EP-A - 0 356 419 er det beskrevet en aminoksydprosess for fremstilling av spinnbare celluloseoppløsninger, hvor det som utgangsmateriale anvendes bl.a. en suspen-

sjon av cellulose i flytende, vandig N-metylmorfolin-N-
oksyd (NMMO). Denne fremgangsmåte består i at suspen-
sjonen overføres i ett trinn og kontinuerlig i et tynn-
skikt-behandlingsapparat til en formbar oppløsning.

5 Denne formbare oppløsning spinnes i et formverktøy,
f.eks. en spinnedyse, til filamenter som føres gjennom
et utfellingsbad.

10 Cellulosen felles ut i utfellingsbadet. Det tertiære
aminoksyd blir anrikt i utfellingsbadet. Innholdet av
aminoksyd i utfellingsbadet kan herved utgjøre inntil 30
vekt%. For å gjøre aminoksydprosessen økonomisk, er det
av avgjørende betydning å gjenvinne aminoksydet mest
15 mulig fullstendig for å kunne anvende det på nytt ved
fremstilling av en formbar celluloseoppløsning. Det er
således nødvendig å gjenvinne NMMO fra utfellingsbadet.

20 Med aminoksydet blir utfellingsbadet imidlertid også
anrikt med nedbrytningsprodukter fra aminoksydproses-
sen. Disse nedbrytningsprodukter kan være sterkt farvet
og påvirker således kvaliteten av de fremstilte cellu-
loseformlegemer. Andre stoffer igjen kan bety en ytter-
ligere sikkerhetsrisiko, da aminoksydet under visse
25 betingelser er tilbøyelig til sterkt eksoterme spalt-
ningsreaksjoner, og disse spaltningsreaksjoner kan indu-
seres eller aksellereres av bestemte stoffer. Disse
stoffer må fjernes før konsentreringen og separasjonen
av NMMO fra utfellingsbadet som skal opparbeides.

30 Etter fjerning av disse uønskede stoffer, trekkes vannet
fra det rensede utfellingsbad, som eventuelt er blitt
blandet med andre prosessoppløsninger fra aminoksyd-
prosessen, såsom f.eks. avdampningskondensater. Dette
kan skje f.eks. ved inndampning. Som rest av denne
35 inndampning dannes det høykonsentrert, vandig aminoksyd
som igjen resirkuleres i aminoksydprosessen. Avdampen
fra inndampningen består hovedsakelig av vann som imid-

lertid kan inneholde oppløsninger av betydelige mengder N-metylmorfolin, det hovedsakelige nedbrytningsprodukt i NMMO. Dessuten foreligger det i avdampen også NMMO og morfolin. Avdampene inneholder pr. liter generelt inntil 100 mg NMMO, 240 mg N-metylmorfolin og 30 mg morfolin. Disse avdamper konsentreres hensiktsmessig, f.eks. ved omvendtosmose. Den dannede vandige oppløsning inneholder generelt inntil 4 g NMMO, inntil 10 g N-metylmorfolin og inntil ca. 1 g morfolin.

For å holde tapene på NMMO lavest mulig, skal N-metylmorfolinet igjen oksyderes til NMMO. Dette lykkes f.eks. med et peroksydholdige oksydasjonsmiddel. Ulempen med dette er at morfolinet som foreligger i prosessoppløsningen, som føres inn med de tertiære aminer som forurensning, omsettes delvis til toksisk N-nitrosomorfolin som uønsket anrikes i NMMO-kretsløpet.

En fremgangsmåte ved preparativ fremstilling av tertiære aminoksyder ved hjelp av oksydasjon av tertiære aminer er kjent f.eks. fra EP-A - 0 092 862. Ifølge denne fremgangsmåte oksyderes aminoksydet i et vandig oppløsningsmiddel med molekylært oksygen, hvilket oppløsningsmiddel har en pH-verdi som er like høy eller høyere enn pKa-verdien av det tertiære amin.

DD-A - 259 863 vedrører fremstillingen av vandige NMMO-oppløsninger ved oksydasjon av N-metylmorfolin med H_2O_2 , og føres av reaksjonsoppløsningen via en eller flere ionebytterkolonner som er fylt med sulfonatgruppeholdig styren/divinylbenzen-kopolymerisat, samt ved justering av pH-verdien av oppløsningen til verdier mellom 8 og 5 ved tilsetning av fosforsyre.

Oksydasjonen av N-metylmorfolin med H_2O_2 til NMMO er kjent fra f.eks. EP-a - 0 254 803. Fra DE-A - 0 414 0259 er det kjent å fremstille NMMO hvor dannelsen

av nitrosaminer hemmes ved at primære og sekundære aminer fanges opp f.eks. ved hjelp av syrehalogenider. EP-A - 0 320 690 beskriver fremstillingen av i det vesentlige nitrosaminfrie aminoksyder ved oksydasjon ved hjelp av peroksyder i nærvær av en kombinasjon av CO₂/askorbinsyre, som virker som nitrosamininhibitor. Fra EP-A - 0 401 503 er det kjent oksydasjon med H₂O₂ i vann og et koopløsningsmiddel, fortrinnsvis karboksylsyreester. Ifølge FR-A - 8 808 039 gjennomføres oksydasjonen under tilsetning av CO₂, og ifølge US-A - 5,216,154 gjennomføres oksydasjonen til NMMO i ren CO₂-atmosfære.

Hemningen av dannelsen av nitrosaminer oppnås enten ikke i det hele tatt innenfor teknikkens stand, eller den oppnås ved forbruk av utgangsproduktene av N-nitrosomorfolinet eller ved tilsetninger for å retardere N-nitrosomorfolin-dannelseshastigheten. Spesielt i en aminoksydprosess som utgjør et lukket kretsløp, byr tilsetningen av forskjellige kjemikalier til prosessen, såsom f.eks. syrehalogenider eller askorbinsyre hhv. også CO₂, problemer ved rensningen av prosessoppløsningen, da nedbrytningsproduktene som stammer fra de tilsatte kjemikalier, må fjernes fra prosessen. Ved mange kjemikalier må det også tas hensyn til sikkerhetsaspektene når der gjelder faren for eksoterme reaksjoner. Således er alle disse varianter uegnet for opparbeidingen av prosessoppløsninger fra aminoksydprosessen.

Foreliggende oppfinnelses formål består således i å tilveiebringe en fremgangsmåte for nedbrytning av nitrosomorfolin i en vandig oppløsning som inneholder N-nitrosoforfolin og et peroksydholdig oksydasjonsmiddel, som effektivt nedbryter N-nitrosomorfolin uten kjemiske tilsetninger, og forhindrer dets anrikning. Et ytterligere formål ved foreliggende oppfinnelse består i å tilveiebringe en fremgangsmåte for opparbeiding av prosessoppløsninger, ved hvilken det toksiske N-nitrosomorfolin

fjernes mest mulig på en enkel måte, og N-metylmorfolin oksyderes mest mulig til NMMO.

5 Dette formål oppnås ifølge oppfinnelsen ved en fremgangsmåte ved nedbrytning av nitrosomorfolin i en vandig oppløsning som inneholder N-nitrosomorfolin og et peroksydholdig oksydasjonsmiddel ved at den vandige oppløsning bestråles med ultrafiolett lys som i det vesentlige har en bølgelengde på 254 nm. Bestrålingseffekten kan 10 være f.eks. 200 til 500 mJ/cm² og er avhengig av lampens konstruksjon og av prosessbetingelsene, spesielt temperaturen. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen trenger ingen ytterligere kjemikalier.

15 Fremgangsmåten er således særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del. Ytterligere trekk fremgår av kravene 2 og 3.

20 Det er kjent arbeidsforskrifter for kvantitativ analyse av nitrosaminer hvor det anvendes en UV-bestråling og en påfølgende bestemmelse av de dannede nitritter (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, 25 Analyst, 1989, 114, 155-159; B. Büchele, L. Hoffmann- J. Lang, Fresen.J.Anal.Chem., 1990, 336, 328-333). Disse analytiske arbeidsforskrifter behandler imidlertid ikke nedbrytningen av N-nitrosomorfolin.

30 Det ultrafiolette lys med hvilket den vandige oppløsning bestråles, stammer helst fra en kvikksølv-lavtrykklampe. Disse lavtrykklamper har et intensitetsmaksimum ved 254 nm.

35 Ved bestrålingen ifølge oppfinnelsen med en lavtrykklampe kan lampen enten henges i beholderen som inneholder prosessoppløsningen som skal behandles. Imidlertid

kan lampen også anordnes på en annen måte. Dessuten kan bestrålingen f.eks. også foretas under en kontinuerlig ompumping av oppløsningen som skal bestråles til en tynnfilm-UV-reaktor.

5

Oppfinnelsen vedrører dessuten en fremgangsmåte ved fremstilling av en vandig oppløsning av N-metylmorfolin-N-oksyd som er karakterisert ved følgende trekk:

- 10 (a) at det tilveiebringes en vandig oppløsning som inneholder N-metylmorfolin og morfolin;
- (b) at denne vandige oppløsning behandles med et peroksydholdig oksydasjonsmiddel for å oksydere N-metylmorfolin til N-metylmorfolin-N-oksyd, og
- 15 (c) at den vandige oppløsning bestråles med ultrafiolett lys som stammer fra en kvikksølv-lavtrykk-lampe.

20 Bestrålingen foretas fortrinnsvis enten under behandlingen med det peroksydholdige oksydasjonsmiddel eller derefter.

Som peroksydholdig oksydasjonsmiddel anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fortrinnsvis H_2O_2 . H_2O_2 anvendes fortrinnsvis i form av en vandig oppløsning med 30-50 vekt% H_2O_2 . H_2O_2 anvendes best i en mengde på 0,8 til 2 mol pr. mol N-metylmorfolin.

30 En spesiell foretrukken utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består i at pH-verdien av den vandige oppløsning som skal behandles med det peroksydholdige oksydasjonsmiddel, ligger i området på 6,0 til 9,0. Det har vist seg at oksydasjonen av N-metylmorfolin til N-metylmorfolin-N-oksyd er på et maksimum i dette område, og den uønskede dannelse av N-nitrosomorfolinet er på et minimum. På denne måte kan innholdet på N-nitrosomorfolin i resirkulert vandig NMMO i kombinasjon med

35

en bestrålingsbehandling holdes spesielt lavt. Justeringen av pH-verdien kan foretas f.eks. ved tilsetning av en base.

5 Oppfinnelsen vedrører dessuten en fremgangsmåte ved gjenvinning av N-metylmorfolin-N-oksyd fra et brukt utfellingsbad som dannes under aminoksydprosessen, som er karakterisert ved følgende trinn:

- 10 (1) at det brukte utfellingsbad renses;
- (2) at vann avdampes fra det rensede utfellingsbad, idet et konsentrert vandig N-metylmorfolin-N-oksyd og avdampninger dannes, hvilke avdampninger kondenseres og inneholder NMMO, N-metylmorfolin og morfolin;
- 15 (3) at vannet fjernes fra de kondenserte avdampninger for å konsentrere de kondenserte avdampninger, forutsatt at vannfjerningen ikke er foretatt ved fordampning;
- 20 (4) at de kondenserte, konsentrerte avdampninger behandles med et peroksydholdig oksydasjonsmiddel for å oksydere N-metylmorfolin til N-metylmorfolin-N-oksyd, bestråles med ultrafiolett lys som stammer fra en kvikksølv-lavtrykklampe, og opparbeides for
- 25 gjenvinning av N-metylmorfolin-N-oksyd.

Opparbeidelsen og gjenvinningen av NMMO kan foretas ved inndampning av den under trinn (4) erholdte bestrålte vandige oppløsning. Hensiktsmessig forenes til dette formål først den bestrålte oppløsning med et ytterligere rensset utfellingsbad. På denne måte virkeliggjøres en lukket prosess.

30

Dessuten er det mulig å foreta oksydasjonen, bestrålingen med UV-lys og inndampningen i kun ett reaksjonskar, idet samtlige arbeidsprosesser gjennomføres mer eller mindre samtidig.

35

En ytterligere mulighet består i kontinuerlig å ta ut en del av reaksjonsoppløsningen fra reaksjonsblandingen under reaksjonen, å lede den via en UV-reaktor og tilbake igjen til reaksjonskaret.

5

Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av de følgende eksempler. De i det følgende anvendte avkortelser NMOR, NMMO, NMM og M betyr N-nitrosomorfolin, N-metylmorfolin-N-oksyd, N-metylmorfolin hhv. morfolin.

10

EKSEMPEL 1

En vandig oppløsning som inneholdt pr. liter 42 μg NMOR, 459 mg NMMO, 4300 mg NMM og 200 mg M, ble i en UV-reaktor bestrålt med en kvikksølv-lavtrykklampe (type Katadyn UV-stråler EK-36, Nr. 79000; Produsent: Katadyn) (bølgelengde: 254 nm). Temperaturen av den vandige oppløsning var 60°C.

15

20

Konsentrasjonen på NMOR ble bestemt ved hjelp av HPLC (søyle: Hypersil ODS 250 x 4 mm; 50°C; elueringsmiddel: A = 0,6% acetonitril; B = 49,7% H₂O; gradient 1 ml/min; 10 min. - 100% A; 7 min - 100% B; detektor: UV 238 nm).

25

Efter en bestrålingstid på 150 minutter avtok innholdet på NMOR i prosessvannet til 40 $\mu\text{g}/\text{l}$. Efter ytterligere 150 minutter kunne intet NMOR påvises.

30

Efter at intet NMOR kunne påvises, ble bestrålingen avsluttet og efter flere timer testet på nytt på NMOR. Det kunne ikke påvises noe NMOR, noe som beviser at intet NMOR dannes tilbake.

EKSEMPEL 2

35

En vandig oppløsning som inneholdt pr. liter 25 μg NMOR, 2530 mg NMMO, 3923 mg NMM og 30 mg M, ble blandet med

30% H_2O_2 for å oksydere NMM til NMMO (Mol NMM/Mol H_2O_2 = 1/1,2) og bestrålt med UV-lys slik som beskrevet i eksempel 1. I løpet av de første 90 minutter steg NMOR-konsentrasjonen til 45 $\mu g/l$, noe som skyldes en rask reaksjon av M som befinner seg i oppløsningen. Derefter avtok konsentrasjonen på NMOR igjen sterkt. Etter 6 timer var intet NMOR påviselig.

Efter en totaloksydasjonstid på 20 timer inneholdt oppløsningen 5386 mg NMMO/liter. Dette tilsvarer et utbytte på 62% teor. utb.

EKSEMPEL 3

En vandig oppløsning som inneholdt pr. liter 1484 mg NMMO, 3332 mg NMM og 48 mg M (NMOR var under påvisningsgrensen), ble behandlet med H_2O_2 slik som beskrevet i eksempel 2. Således steg innholdet på NMOR i løpet av den første time til 44 $\mu g/l$ og i løpet av totalt 21 timer til 205 $\mu g/l$. Etter ca. 21 timer ble oppløsningen bestrålt med UV-lys slik som i de ovenfor angitte eksempler. Ved hjelp av bestrålingen ifølge oppfinnelsen med UV-lys falt konsentrasjonen på NMOR i løpet av 3 timer til 12 $\mu g/l$.

Resultatene er grafisk fremsmtilt i figuren som viser et diagram som i X-akse viser tiden i minutter og som i Y-akse innholdet på NMOR i $\mu g/l$.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved nedbrytning av N-nitrosomorfolin i en vandig oppløsning som inneholder N-nitrosomorfolin og et peroksydholdig oksydasjonsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige oppløsning bestråles med ultrafiolett lys som i det vesentlige har en bølgelengde på 254 nm.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ultrafiolette lys som den vandige oppløsning skal bestråles med, stammer fra en kvikksølv-lavtrykklampe.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som peroksydholdig oksydasjonsmiddel anvendes H_2O_2 .
4. Fremgangsmåte ved fremstilling av en vandig oppløsning av N-metylmorfolin-N-oksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d de følgende trekk:
- (a) at det anordnes en vandig oppløsning som inneholder N-metylmorfolin og morfolin;
 - (b) at denne vandige oppløsning behandles med et peroksydholdig oksydasjonsmiddel for å oksydere N-metylmorfolin til N-metylmorfolin-N-oksyd, og
 - (c) at den vandige oppløsning bestråles med ultrafiolett lys som stammer fra en kvikksølv-lavtrykklampe.
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at trekk (c) utføres etter trekk (b).
6. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 4 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at pH-verdien av

den vandige oppløsning som behandles med det peroksydholdige oksydasjonsmiddel, ligger i området på 6,0 til 9,0.

- 5 7. Fremgangsmåte ved gjenvinning av N-metylmorfolin-N-
 oksyd fra et brukt utfellingsbad som anvendes ved amin-
 oksydprosessen,
 k a r a k t e r i s e r t v e d følgende trinn:
- 10 (1) at det brukte utfellingsbad renses;
- (2) at vann avdampes fra det rensede utfellingsbad,
 idet et konsentrert vandig N-metylmorfolin-N-oksyd
 og avdampninger dannes, hvilke avdampninger konden-
 seres og inneholder NMMO, N-metylmorfolin og morfo-
15 lin;
- (3) at vannet fjernes fra de kondenserte avdampninger
 for å konsentrere de kondenserte avdampninger,
 forutsatt at vannfjerningen ikke er foretatt ved
 fordampning;
- 20 (4) at de kondenserte, konsentrerte avdampninger be-
 handles med et peroksydholdig oksydasjonsmiddel for
 å oksydere N-metylmorfolin til N-metylmorfolin-N-
 oksyd, bestråles med ultrafiolett lys som stammer
 fra en kvikksølv-lavtrykklampe, og opparbeides for
25 gjenvinning av N-metylmorfolin-N-oksyd.

