



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219091
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
D 21 C 3/02

(22) Přihlášeno 15 09 81
(21) (PV 6779-81)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 07 85

(75)
Autor vynálezu

TOMIS BOŘIVOJ ing. CSc., ADÁMEK MILAN ing. CSc., MILICHOVSKÝ
MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE, VELÍK JIRÍ ing., PRAHA,
MAŠURA VLADIMÍR ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Způsob alkalické delignifikace lignocelulózového materiálu v přítomnosti derivátů antrachinonu a jejich směsí

1

Vynález se týká způsobu alkalické delignifikace lignocelulózového materiálu v přítomnosti derivátů antrachinonu a jejich směsí v podmínkách sulfátové a nátronové výroby buničiny ze dřeva, slámy ap.

Při výrobě buničiny dochází k odstraňování ligninu a jiných necelulózových složek z lignocelulózového materiálu, v případě alkalické delignifikace účinkem roztoků hydroxidu sodného, hydroxidu sodného a siřičitanu sodného nebo směsí siřičitanu sodného a hydroxidu sodného nebo při alkalicko-kyslíkovém způsobu delignifikace kyslíkem nebo vzduchem v přítomnosti hydroxidu sodného nebo hydroxidu hořečnatého.

Obecně je alkalická delignifikace charakterizována zejména při sulfátové a nátronové váře nízkým výtěžkem vyrobené buničiny, který je způsoben značnou degradací polysacharidů přítomných v lignocelulózovém materiálu. Snahy o stabilizaci polysacharidického podílu lignocelulózového materiálu při alkalické delignifikaci vedly ke studiu chování některých oxidačně redukčních katalyzátorů, které svým účinkem snižují aktivační energii delignifikační reakce a stabilizují koncové redukující skupiny polysacharidů, které jsou zodpovědné za degradaci polysacharidů v alka-

2

lickém prostředí, jejich oxidací. Tento fakt se projeví příznivě ve zvýšení výtěžku buničiny, v možnosti použití nižšího H-faktoru při zachování jinak stejných kvalitativních parametrů buničiny, jakož i ke zlepšení mechanických vlastností vyrobených buničin. Těmito oxidačně redukčními katalyzátory jsou cyklické ketosloučeniny odvozené od antrachinonu.

NDR patent 98 547 řeší přípravu buničin alkalickou delignifikací za podmínek sulfátové a nátronové várky dřeva v přítomnosti ve vodě rozpustných solí kyselin antrachinonmonosulfonových nebo antrachinondisulfonových. Přídavek 0,1 až 5 % antrachinonmonosulfonátu sodného na sušinu dřevní hmoty do varného roztoku vede ke zvýšení výtěžku buničiny, snížení množství neprovarů a zlepšení fyzikálně mechanických vlastností buničin. Ve vodě rozpustných solí antrachinonsulfonátů či antrachinonsulfonové kyseliny samotné je možno rovněž využít při alkalicko-kyslíkovém způsobu delignifikace dřeva, jak je navrženo v USA patentu 3 888 727 či při dvoustupňové delignifikaci dřevní hmoty navržené v kanadském patentu 986 662.

USA patent 4 012 280 popisuje delignifikaci lignocelulózových materiálů v alkalickém prostředí, jejich oxidací.

kém prostředí v přítomnosti cyklických ketosloučenin.

Patent chrání použití asi 43 různých derivátů antrachinonu, kterými jsou naftochinon, antrachinon, antron, fenantrachinon, alkyl, alkoxy- a amino- deriváty těchto chinonů, 6-11-dioxo 1H-antra(1,2-c)pyrazol, antrachinon-1,2-naftakridin, 7,12-dioxo-7,12-dihydroantra(1,2-b)pyrazin, 1,2-bez-antrachinon, 10-methylenantron. Delignifikační proces se podle tohoto patentu uskutečňuje přidávkou 0,001 až 10 % cyklických ketosloučenin při teplotě 150 až 200 °C v průběhu 0,5 až 8 hodin. Patent se vztahuje na jednostupňový sulfátový a dvoustupňový sulfát-nátronový postup, na dvoustupňový alkalicko kyslíkový delignifikační postup, na jednostupňový a dvoustupňový nátronový delignifikační postup.

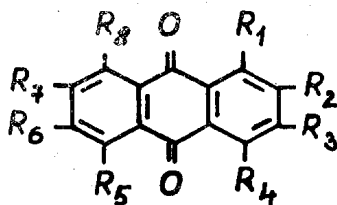
Francouzské patenty 76 26701, 77 37644, 77 37645, 77 37737 chrání použití derivátů antracenu při alkalické delignifikaci lignocelulózového materiálu bez, anebo s přidávkou aromatických nitrosloženin, jakými jsou nitrobenzen a jeho amino-, karboxy-, methyl- a hydroxyderiváty jakož i samotný antrachinon a jeho aminoderiváty.

Japonský patent Japan Kokai 1976, číslo 43 403 navrhuje k výrobě papírenské buničiny z lignocelulózového materiálu delignifikaci v alkalickém prostředí za přítomnosti hydroxyantracenů a jejich derivátů jako redox katalyzátorů.

Japonský patent Japan Kokai 1980, číslo 12 806 navrhuje použití dalších antrachinonových derivátů jako dihydro-, tetrahydro- nebo dihydroxy-dihydroderiváty 9,10-antrachinon, které jsou po oxidaci v autoklávu přidávány do varné kapaliny.

Švédský patent 408 718 popisuje alkalickou delignifikaci lignocelulózového materiálu v přítomnosti substituovaných fenazinů nebo benzofenazinů.

Podstata způsobu alkalické delignifikace lignocelulózového materiálu v přítomnosti derivátů antrachinonu a jejich směsí podle vynálezu spočívá v tom, že se do reakční směsi přidávají substituční deriváty antrachinonu obecného vzorce



kde

- $R_1 = \text{H, X, NH}_2, \text{NO}_2$
- $R_2 = \text{H, X, NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$
- $R_3 = \text{H}$
- $R_4 = \text{H, SO}_3\text{H, NH}_2, \text{OH}$
- $R_5 = \text{H, X, NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$
- $R_6 = \text{H, X, NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$

$R_7 = \text{H, X, NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$

$R_8 = \text{H, X, NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$

X = halogen

s výhodou mono- a dihalogenderiváty antrachinonu, směsí po nitraci antrachinonu, která obsahuje 1-nitro a/nebo 2-nitro- a/nebo 2,7-dinitroantrachinon, halogensulfokyseliny antrachinonu, aminoantrachinonsulfokyseliny nebo jejich směsí s antrachinonem a/nebo jeho methyl a/nebo deriváty v hmotnostním poměru 1:99 až 99:1 v množství 0,001 až 10 % hmotnostních na množství zaneseného lignocelulózového materiálu. Při alkalické delignifikaci lignocelulózového materiálu je možno deriváty antrachinonu dávkovat ve formě vodných směsí v přítomnosti síranu alkalického kovu.

Mezi výhody alkalické delignifikace podle vynálezu je potřebné zařadit především tu skutečnost, že aplikací technicky a ekonomicky lehce dostupných látek, které bývají součástí odpadních barvářských produktů nebo vznikajících jejich chemickým zpracováním, se nahrazuje účinek klasických antrachinonových derivátů, které jsou ekonomicky méně zajímavé s minimálně stejným a v některých případech lepším redox a dalším katalytickým účinkem.

Příklad provedení

Příklad 1

20 g absolutně suchého smrkového dřeva ve formě pilin o frakci 0,500 až 0,800 mm bylo podrobena delignifikaci za podmínek sulfátové várky při hydromodulu 1:3,5, sulfiditě v rozmezí 23 až 25 a zanášeče aktivních alkálií v rozmezí 10,0 až 18,5 % Na_2O na dřevní hmotu. Teplotní režim byl volen tak, že vzrůst varné teploty z 60 °C na 170 °C byl rovnoměrný a trval 150 min. a doba dovárky činila 90 min. Do varné kapaliny byl přidán redox katalyzátor. Byl zjišťován výtěžek buničiny, kappa číslo a viskozita připravených buničin podle příslušné ČSN. Výsledky dosažené s jednotlivými katalyzátory nebo jejich směsmi za různých podmínek jsou uvedeny v tab. 1.

Příklad 2

500 gramů borovicového dřeva ve formě štěpek bylo podrobena delignifikaci za podmínek nátronové várky při hydromodulu 1:4, zanášeče alkálií v rozmezí 12,0 až 19 % Na_2O na sušinu dřevní hmoty se stejným teplotním režimem, jak je uvedeno v příkladu 1. Do varného prostředí byl dávkován redox katalyzátor. Výsledky dosažené při stanovení výtěžku buničiny, kappa čísla jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1

katalyzátor	% % katalyzátoru na dřevo	aktivní alkálie %	výtěžek %	kappa číslo	viskozita mPa . s
—	—	18,5	49,8	60	5,8
—	—	10,3	68,0	—	—
—	—	11,0	63,0	—	—
antrachinon	0,1	10,3	63,0	—	—
antrachinon	0,5	18,5	45,0	23	5,3
	1,0	18,5	44,0	22	5,0
	0,1	18,5	47,0	27	5,7
1-chlorantrachinon	0,1	18,5	48,0	28	5,2
	0,5	18,5	46,0	22	—
2-chlorantrachinon	0,1	18,5	49,0	35	—
	0,5	18,5	45,0	25	—
směs dichlorantrachinonů	0,1	18,5	49	35	5,2
	0,5	18,5	47	27	5,0
	1,0	18,5	46	21	4,9
směs antrachinon a	0,1	10,0	62	—	—
2-chlorantrachinon 1 : 3	0,5	10,3	56	33	—
	0,1	18,5	50	23	5,6
1-chlorantrachinon-2- -sulfonát sodný a	0,1	18,3	49	29	—
1,8-dinitroantrachinon 1 : 1					
1-chlor-2-aminoantra- chinon a antrachinon 1 : 5	0,1	15,5	51	26	—

Tabulka 2

katalyzátor	% katalyzátoru na dřevo	aktivní alkálie %	výtěžek %	kappa číslo
—	—	12	68	—
—	—	15	58	120
—	—	19	52	90
2-chlorantrachinon	0,2	19	50	42
	0,5	15	49	39
1-nitroantrachinon a	0,1	15	53	27
antrachinon 1 : 8	1,0	15	52	23
2-chlorantrachinon,	0,05	15	51	33
1-chlor-2-aminoantrachinon	8,0	15	55	17
a methylantrachinon 1 : 1 : 3				
1-aminoantrachinon-	0,4	18	53	24
-2-sulfonát sodný	0,1	19	55	31
a antrachinon 1 : 1				

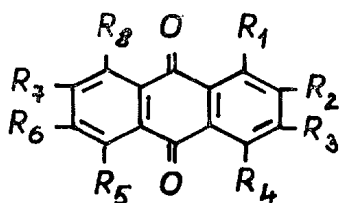
Příklad 3

500 g smrkového dřeva ve formě štěpek bylo podrobena delignifikaci za podmínek sulfátové várky při hydromodulu 1 : 4, za násce aktivních chemikálií 16,5 % Na₂O a sulfiditě 10 se stejným teplotním režimem,

jak je uvedeno v příkladu 1. Do varného prostředí byla přidána směs 2-chlorantrachinonu, 1-nitroantrachinonu a Na₂SO₄ v hmotnostním poměru 1 : 1 : 0,5 ve formě 20% vodné suspenze o množství 3 ml. Výtěžek po vaření činil 49 % a kappa číslo buničiny bylo 35.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob alkalické delignifikace lignocelulózového materiálu v přítomnosti derivátů antrachinonu a jejich směsí vyznačený tím, že se do reakční směsi přidávají substituční deriváty antrachinonu obecného vzorce



kde

$R_1 = \text{H}, \text{X}, \text{NH}_2, \text{NO}_2$

$R_2 = \text{H}, \text{X}, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$

$R_3 = \text{H}$

$R_4 = \text{H}, \text{SO}_3\text{H}, \text{NH}_2, \text{OH}$

$R_5 = \text{H}, \text{X}, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$

$R_6 = \text{H}, \text{X}, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$

$R_7 = \text{H}, \text{X}, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$

$R_8 = \text{H}, \text{X}, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_3\text{H}$

X = halogen

nebo jejich směsí s antrachinonem a/nebo jeho methyl- a/nebo ethylderivátem v hmotnostním poměru 1:99 až 99:1 v množství 0,001 až 10 % hmotnostních na množství zaneseného lignocelulózového materiálu.

2. Způsob alkalické delignifikace lignocelulózového materiálu podle bodu 1, vyznačený tím, že se deriváty antrachinonu dávají ve formě vodných směsí v přítomnosti síranu alkalického kovu.