



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132870

(51) Int. Cl.² C 07 G 1/00

(21) Patentsøknad nr. 3041/71

(22) Inngitt 16.08.71

(23) Løpedag 16.08.71

(41) Alment tilgjengelig fra 15.02.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.10.75

(30) Prioritet begjært 14.08.70, Finland, nr. 2238/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fraksjonering av lignosulfonsyrer.

(71)(73) Søker/Patenthaver KESKUSLABORATORIO-CENTRALLABORATORIUM AB, OY,
Juolukkatie 2, 02100 Tapiola, Finland.

(72) Oppfinner FORSS, Kaj G., Helsinki,
PIRHONEN, Ilpo M.J., Mankaa,
Finland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Reiel Folven, Melhus.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

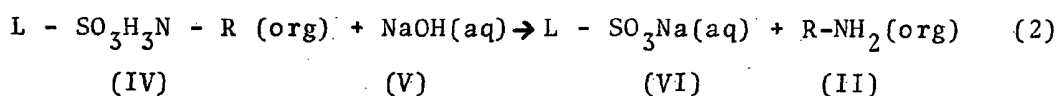
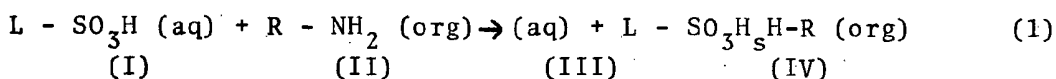
Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fraksjonering av lignosulfonsyrer som beskrevet i innledningen til patentkrav 1.

Som kjent inneholder avluten etter sulfitcellulosekok mange verdifulle kjemikalier, slik som lignosulfonater, hvorfor det er særdeles uøkonomisk å anvende avluten som brensel eller å la den gå helt til spille. Lignosulfonatene, som ved sulfitcellulosekok er dannede derivater av trelignin, er kjemisk i mange henseende like polyelektrolytter, men deres molekylvekter kan variere mellom hundre og flere hundre tusen. Lignosulfonater kan anvendes f.eks. for å fremstille vanillin, som garvestoff eller dispergeringsmiddel. Ved undersøkelser er det konstatert at de lignosulfonatfraksjoner, hvis molekylvekt ligger mellom 5000 og 50 000 har den beste dispersjonsevne. De lignosulfonater, hvis molekylvekt er større enn 50 000 og i særdeleshet de hvis molekylvekter er mindre enn 5 000 har en betraktelig svakere dispersjonsevne. Da disse lignosulfonater ofte kan danne nesten halvparten av løsningens lignosulfonater, har oppgaven vært å søke å utvikle en fremgangsmåte ifølge hvilken løsninger som inneholder lignosulfonater kan fraksjoneres i stor målestokk i henhold til molekylvekten.

For dette formål har man anvendt en tidligere kjent ekstraheringsprosess med amin-alkohol. For at den tekniske bakgrunn til oppfinnelsen skal være klar, beskrives i det følgende det generelle prinsipp for ekstrahering med amin-alkohol. Ifølge dette prinsipp reagerer de frie eller frigjorte lignosulfonsyrene med aminene og danner forbindelser, som er tungtløselige i vann men lett-løselige i alkohol. Lignosulfonsyrenes aminforbindelser dekomponeres under innvirkning av alkalier, hvorved det dannes lignosulfonsyrenes alkalisalt samt et fritt amin. Da de ovenfor beskrevne reaksjoner skjer i to atskilte faser, er det mulig å utskille lignosulfon-

132870

syrene eller en del av dem fra en løsning, slik som f.eks. avluten etter et sulfitcellulosekok. Angjeldende faser utgjøres av en vannfase (aq) og en alkoholfase (org). Følgende reaksjonslikninger skildrer hva som skjer:



Den sure, lignosulfonsyrer (I), inneholdende løsning blandes med aminets alkoholløsning (II). Herved reagerer lignosulfonsyrene med aminet og danner forbindelser, som ekstraheres i den organiske fase (IV). I vannfasen (III) blir det når det er tale om avlut etter et sulfitkok, foruten de ikke ekstraherte lignosulfonsyrene, også igjen andre komponenter av avluten, slik som sukkerarter, sukkersyrer, urinsyrer og eddiksyre. Den organiske fase (IV), som inneholder de ekstraherte aminlignosulfonatforbindelser, utskilles fra vannfasen (III) og blandes med en vandig løsning (V) av alkali-hydroksyd. Herved dannes alkalilignosulfonat, som går over i vannfasen (VI), mens aminen frigjøres og går tilbake til den opprinnelige tilstand (II).

I US-patent nr. 3.251.820, som beskriver teknikkens standpunkt, utføres ekstraheringen med et i vann praktisk talt uløselig alifatisk amin oppløst i en alifatisk, 8-16 karbonatomer inneholdende, i vann praktisk talt uløselig alkohol. Ved å anvende angjeldende metode har man lyktes i å isolere og fraksjonere de lignosulfonater som fins i avluten etter et sulfitcellulosekok. Disse fraksjoner avvek fra hverandre med hensyn til svovelinnholdet. Også vanilininutbyttet var forskjellig for ulike fraksjoner.

Det har nå vist seg at ved ekstrahering av lignosulfonsyreløsninger med amin oppløst i vann, ekstraheres i først de høymolekylære lignosulfonsyrene og deretter de hvis molekylvekt er mindre. I denne sammenheng har man gjort den overraskende iakttagelse at ekstrahering med amin-alkohol skjer best under anvendelse av butanol, som ikke er uløselig i vann, men av hvilken 7,7

vektprosent løser seg i vann og som løser 20 vektprosent vann. Dette er helt i motsetning til det som angis i ovennevnte US-patent. Ifølge den der omtalte metode anvendes med hensikt en alkohol som er uløselig i vann for å hindre tap av amin og alkohol. Man har nemlig nå oppdaget at det faktisk at alkoholen er uløselig i vann, ikke garanterer at alkoholen holdes fullstendig innenfor sin egen fase; dette skyldes at lignofulfonatene lett emulgerer den i vannet. Med hensyn til prosessens lønnsomhet er det ikke viktig at den i ekstraheringen anvendte alkohol er mest mulig tungt-løselig i vann, men at den kan utnyttes så lett og fullkomment som mulig. Det er derfor fordelaktig at den anvendte alkohol destillerer ved normalt trykk ved temperatur under 150°C og at den destillerer med vann-damp. Et overraskende og uventet faktum er fremfor alt at det ved ekstrahering av lignosulfonsyrer med butanol-dodekylaminløsning ekstraheres lignosulfonsyrene med en meget mindre aminmengde enn hva som forutsettes av de ekstraherte lignosulfonsyrenes ekvivalentvekter. Dette skyldes at den med vann mettede butanol-dodekylamin-løsningen er en meget mer vannliknende fase enn de i ovennevnte US-patent anvendte aminalkoholløsninger, i hvilke alkoholene inneholder 8-16 karbonatomer. Ved ekstrahering med butanol og dodekylamin går den allerede delvis med amin nøytraliserte lignosulfonsyre over til den organiske fase, mens ekstrahering med høyere alkoholer forutsetter at alle sulfogrupper i de ekstraherbare lignosulfonsyrene bør nøytraliseres med amin.

Karakteristisk for ekstraheringen med amin-alkohol ifølge oppfinnelsen er hovedsakelig at ekstraheringen utføres med en butanol-oppløsning som inneholder 3-15, fortrinnsvis ca. 7, vektprosent dodekylamin, og at det for ekstraheringen anvendes sammenlagt høyst 25 vektprosent dodekylamin, basert på den opprinnelige, lignosulfonatholdige løsningens totaltørrestoff.

En betydelig fordel med metoden ifølge oppfinnelsen er at det for ekstrahering av en ønsket mengde lignosulfanat anvendes bare en del av den aminmengde som behøves ved anvendelse av metoden ifølge det nåværende tekniske nivå. Av denne årsak nytter man ved anvendelse av metoden ifølge oppfinnelsen en merkbart mindre mengde amin-alkohol, hvilket allerede i og for seg innebærer betydelige besparelser m.h.t. kapital og driftsomkostninger.

For ytterligere å klargjøre oppfinnelsens betydning fremføres dess-

132870

uten følgende: -

Løsningen av de frie lignosulfonsyrer kan bestå av en sulfitbasert avlut etter cellulosekok. Denne er behandlet på forhånd for å senke pH-verdien, ved på kjent måte å tilsette en syre, slik som saltstyre, svovelsyre eller svovelsyrting, således at avlutens hydrogenionkonsentrasjon svarer i det minste til konsentrasjonen av de ekstraherbare lignosulfonatene sulfogrupper. Som lignosulfonsyrer inneholdende løsning kan også anvendes en løsning som inneholder av sulfatlignin fremstilte lignosulfonsyrer. Løsningens pH må ikke etter ekstraheringen overstige 3.

Den aminkonsentrasjon som anvendes innvirker på utbyttet av lignosulfonat etter ekstraheringen. Med konsentrert aminløsning oppnås bedre utbytte av lignosulfonat. Butanolløsningen av dodekylamin kan med fordel være vann-mettet.

Både ekstraheringen og dekomponeringen skjer best ved en temperatur av ca. 70°C.

For å dekomponere forbindelsene mellom amin og lignosulfonat bør man anvende et overskudd alkali. I metoden ifølge oppfinnelsen er det fordelaktig å anvende minst 10-prosentlig natriumhydroksyd og mengden tilsatt natriumhydroksyd bør være minst 60% av den aminmengde som skal utskilles fra aminolignosulfonattet. Hvis alkali-løsningen er for uttynnet dekomponeres ikke lignosulfonatenes aminforbindelser fullstendig. Dessuten danner den organiske fase og vannfasen lett emulsjoner når det anvendes uttynnete alkali-løsninger. P.g.a. at en del av butanolen løser seg i vann, passerer denne løste del både ekstraherings- og dekomponeringsfasen. Aminet går gjennom ekstraheringsfasen i form av en lignosulfonatforbindelse.

Den kan ved behov tas vare på ved en vanndampdestillasjon. Dodekylamin destillerer med vanndamp i en mengde av ca. 3% av kondensatets vekt.

Det er også konstatert at ved ekstrahering av sulfitavlut ekstraheres foruten lignosulfonatenes aminforbindelser også stoffer som etter dekomponeringstrinnet går tilbake i vannfasen. Hvis disse stoffer i store mengder samles i amin-alkoholfasen, kan de innvirke skadelig på ekstraheringsprosessen. Ved behov kan de utskilles fra aminets alkoholløsning ved destillasjon av alkohol og amin separat fra hverandre. De i vann uløselige stoffer, som er ekstrahert fra

avluten, blir herved tilbake i form av en destillasjonsrest. Kontinuerlig fraksjonering av lignosulfonater kan best utføres ved hjelp av et ekstraheringssystem av typen mixer-settler. Ekstraheringsprosessen kan inndeles i tre grunntrinn, nemlig ekstrahering og dekomponering av lignosulfonatene, vasking og destillasjon av den ekstraherte avlut, samt rensing og standardisering av aminets alkoholløsning.

I det følgende beskrives et anlegg til gjennomføring av metoden ifølge oppfinnelsen med henvisning til tegningen, som viser et blokkskjema for prosessen for ekstrahering av lignosulfonsyrer med amin-alkohol.

På tegningen henviser betegnelsen 1 til ekstraheringstrinnet, hvor sulfitcellulosekokets avfallsløsning som inneholder lignosulfonsyrene innføres, samt den syre som behøves for å senke pH-verdien og butanolen som evt. behøves for å mette avluten. Ved ekstraheringen går lignosulfonatene, i form av sine aminforbindelser, over i butanolfasen. Denne utskilles fra vannfasen og ledes inn i dekomponeringstrinnet 2. I dette trinn 2 innføres også den alkaliske vandige løsning. Herved dekomponeres lignosulfonatenes aminforbindelser. Lignosulfonatene går over i vannfasen og aminet blir igjen i butanolfasen. Vannfasen, som inneholder lignosulfonatene, og også oppløst butanol og amin, ledes inn i destillasjonstrinnet 3. Herved utnyttes butanolen i form av en azeotrop ved 92°C og aminet ved 100°C sammen med vanndampen. Den vandige løsning som inneholder de fraksjonerte lignosulfonatene fjernes fra prosessen, etter at den evt. først er nøytralisert i en kationbytter for svake syrer. Aminet og butanolen som utnyttes ledes inn i standardiseringssystemet 7. Den ekstraherte avlut ledes fra ekstraheringstrinnet 1 til vasketrinnet 4, der den vaskes med den butanol som fås fra destillasjonsanordningen 5. Fra vasketrinnet 4 oppnådd butanolløsning ledes til dekomponeringstrinnet 2, og den vaskede avlut til destillasjon 5 for benyttelse av butanolen. Etter bortføring av den for metting anvendte butanol fjernes den ekstraherte avlut fra prosessen. Ved dekomponeringstrinnet 2 regenereres aminets alkoholløsning. Derfra ledes den til standardiseringssystemet 7. De stoffer som er ekstrahert med amin-alkoholløsningen og som ved dekomponeringen ikke går over i vannfasen, fjernes ved behov ved hjelp av destillasjonstrinnet 6. Herfra ledes den destillerte butanol og aminet til standardiseringstrinnet 7 og den tjæreaktige destillasjonsrest

fjernes fra prosessen. Ved hjelp av standardiseringssystemet for aminløsningen tilbakeføres butanolløsningen av aminet til sin utgangskonsentrasjon ved hjelp av fersk amin og/eller butanol. Etter dette anvendes den påny for ekstrahering. Man bør observere at den amin-butanolløsning som sirkulerer i systemet er mettet med vann.

Det skjematiske bilde av prosessen beskriver bare ekstraheringen av en fraksjon. Hvis flere lignosulfonatfraksjoner ønskes fra samme avlut, bør antall ekstraheringer og dekomponeringer økes. Herved ledes den ekstraherte avlut, som fås etter ekstraksjonstrinnet 1, til etterfølgende ekstraheringstrinn for ekstrahering og dekomponering m.v. Ved ekstrahering av flere fraksjoner behøver ikke de andre hovedtrinnes antall økes.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen nærmere, uten å begrense dens beskyttelsesomfang.

2 kg avlut anvendes, fremstilt gjennom et cellulosekok på granvirke i et laboratoriekokeri, i henhold til kalsiumsulfitmetoden (k.a. 7.06%, wt/wt, 1.036 g/cm^2 , ca 2,90 g/l). Til denne løsning ble satt H_2SO_4 i en med kalsium ekvivalent mengde. Den ble ekstrahert fem ganger i rekkefølge med en butanolløsning av dodekylamin. Ved hver ekstrahering anvendes 6,29 g (33.6 m.ekv.) amin. Totalmengden var 31,45 g (169 m.ekv.). Denne aminmengde svarte til ekvivalentmengden av de lignosulfonsyrer som fantes i løsningen. De oppnådde lignosulfonataminforbindelsene ble dekomponert ved at overskudd av en 10-prosentig vandig løsning av natrium-hydroksyd ble satt til deres butanolløsning. Etter dekomponeringen ble alkali-overskuddet fjernet fra de oppnådde lignosulfonatfraksjonene med ionebyttere. I nedenstående tabeller 1 og 2 er oppregnet de oppnådde fraksjoners molekylvektfordelinger samt utbyttet av hver fraksjon. Dessuten er beregnet den mengde amin i g/kg LSA, som behøves for å ekstrahere hver fraksjon. I tabell 3 er verdiene av utførelseseksempler i US-patent nr. 3.251.820 således beregnet at de er direkte sammenlikningsbare med verdiene i tabell 2. Når man sammenlikner tabellene 2 og 3 med hverandre, merker man f.eks. at ved ekstrahering ved hjelp av fremgangsmåten ifølge US-patent nr. 3.251.820 behøvde man 1049 g R-NH_2 /kg LSA (eksempel 2, fraksjon 1) for ekstrahering av den første fraksjon, mens man for ekstrahering av omtrent tilsvarende fraksjon ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen behøvde bare 278 g R-NH_2 /kg LSA.

Tabell 1. Den opprinnelige avfallslösning og derfra oppnådde lignosulfonatfraksjoners molekylvektfordelinger.

Den anvendte R-NH₂ % R-NH₂ av oppr. M>10 000 M>5 000 M>2 700
av totalmengden avfallslösning % av prøven % av prøven % av prøven
totaltørrstoff

Ufraksjonert avfallsløsning	0	0	38,8	56,9	71,5
Fraksjon 1	20	4,6	72,5	80,5	86,0
Fraksjon 2	40	9,2	62,4	76,2	84,1
Fraksjon 3	60	13,8	44,6	70,0	83,5
Fraksjon 4	80	18,4	16,0	42,7	68,0
Fraksjon 5	100	23,0	5,0	18,4	48,3

Tabell 2. De ekstraherte lignosulfonatfraksjoners utfall

Prøve	Den anvendte R-NH ₂ % av totalmengden	% Lignosulfonat-utfall % av totalmengden	Kumulat. sulfonatutfall /g/	Kumulat. Lignosulfonatutfall /g/	Kumulat. Lignosulfon-utfall % av den oppr. avfalls. totaltørrstoff	g R-NH ₂ / kg ISA

132870

132870

Tabell 3. De ekstraherte Lignosulfonatfraksjoners
utfall i US-patent nr. 3 251 820

Eksempel 1	Den anvendte R-NH ₂ % av totalaminmengden	Lignosulfonat- utfall /g/	Kumulat. sulfonatutfall /g/	Kumulat. Lignosul- fonatut- fall / av total- mengden	Kumulat. Lignosul- fonsyre- utfall % av den oppr. avfalls- total- tørrstoff	g R-NH ₂ kg LSA
Fraksjon 1	33,3	437,4	437,4	51,8	26,5	1099
Fraksjon 2	66,6	308,7	746,1	88,3	45,2	1555
Fraksjon 3	99,9	98,5	844,6	100	51,1	4896
Eksempel 2						
Fraksjon 1	16,7	228,8	228,8	24,6	11,1	1049
Fraksjon 2	33,3	235,0	463,8	49,8	22,4	1022
Fraksjon 3	50,0	188,7	652,5	70,1	31,5	1272
Fraksjon 4	66,7	190,6	843,1	90,5	40,7	1257
Fraksjon 5	83,4	61,2	904,3	97,1	43,7	3919
Fraksjon 6	100,0	26,9	931,2	100,0	45,0	8920

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåte for fraksjonering av lignosulfonsyrer ved amin/alkoholekstrahering, ved hvilken en lignosulfatholdig løsning på forhånd behandles med syre for å frigjøre lignosulfonsyrer slik at løsningens hydrogenion-konsentrasjon i det minste svarer til konsentrasjonen av de ekstraherbare lignosulfonaters sulfogrupper; den forbehandlede løsning ekstraheres med et underskudd av dodekylaminets alkoholløsning hvorved det dannes en første vannfase samt en alkoholfase der lignosulfonsyrene reagerer med dodekylaminet og ekstraheres; alkoholfasen utskilles og til denne settes alkali som er sterkere enn dodekylamin for dekomponering av lignosulfonsyrenes aminforbindelser i lignosulfonater, som ekstraheres i den dannede andre vannfase mens dodekylaminet ekstraheres i alkoholfasen; den andre vannfasen utskilles for ivaretagelse av lignosulfonatene; og deretter ekstraheres eventuelt på tilsvarende måte nye fraksjoner fra den første vannfase, k a r a k t e r i s e r t v e d at ekstraheringene gjennomføres med en butanoloppløsning som inneholder 3-15, fortrinnsvis ca. 7, vektprosent dodekylamin, og at det for ekstraheringen anvendes sammenlagt høyst 25 vektprosent dodekylamin, basert på den opprinnelige, lignosulfonatholdige løsningens totaltørrestoff.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ekstraherbare lignosulfonsyreløsning mettes på forhånd med butanol eller at konsentrasjonen av dodekylaminets butanoløsning holdes så lav at en del av butanolen kan medgå til metting.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendte dodekylamins butanoløsning er mettet med vann.

132870

