



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206 636

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 04 78
(21) PV 2233-78

(51) Int. Cl.³ G 08 H 5/02

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 12 83

(75)

Autor vynálezu TOMIS BOŘIVOJ ING., KADEŘÁBEK VLADIMÍR ING. CSc. a MILICHOVSKÝ MILOSLAV ING. CSc., PARDUBICE

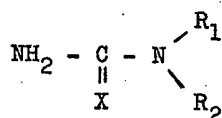
(54) Způsob dvoustupňové přípravy předkondenzátů pro srážení sloučenin ligninu z vodných roztoků.

1

Vynález se týká způsobu dvoustupňové přípravy předkondenzátů pro srážení sloučenin ligninu z vodných roztoků reakcí aldehydů se sloučeninami, majícími aktivní vodík vázaný na dusíkatém atomu.

Jednou z možností komplexního zpracování dřevní hmoty při výrobě buničiny je chemické zpracování ve vodě rozpuštěných ligninových sloučenin. To je spojeno s problémem vypracování vhodného postupu pro jejich izolaci z vodných roztoků. Nejjednodušší možností provedení této izolace je vysrážení ve vodě rozpuštěných sloučenin ligninu vhodnými látkami v lehce separovatelné formě.

V dostupné literatuře jsou známy některé postupy používající ke srážení lignosulfonových kyselin předkondenzátů sloučenin s aktivním vodíkovým atomem vázaným na dusíku a aldehydů. Švédský patent č. 194 176 se zabývá přípravou předkondenzátů připravených kondenzací aldehydů a sloučenin obecného vzorce



ve kterém X značí O, S nebo NH, R₁ značí H a R₂ značí H, NH₂ nebo CN nebo také X spolu s R₁ a R₂ značí zbytek aminosubstituovaného triazinového cyklu. Kondenzace se provádí

v alkalickém prostředí a vzniklý předkondenzát se přidává k sulfitovým výluhům, z nichž pak okyselením na pH 2 a stáním vypadá sraženina kyseliny lignosulfonové.

USA patent č. 2 664 408 řeší přípravu pevného kondenzačního produktu připraveného z okyselené reakční směsi sulfitového výluhu, ve vodě rozpustného aldehydu a močoviny nebo tiomočoviny. Japonský patent 11 187 (1960) využívá ke srážení ligninových sloučenin přidávku močoviny a formaldehydu nebo paraformaldehydu nebo acetaldehydu nebo 2-furaldehydu nebo jiných s močovinou kondenzujících aldehydů zvláště anebo močoviny rozpuštěné v těchto aldehydech ke kyselému sulfitovému výluhu. Japonský patent č. 11 188 (1960) používá místo močoviny melamin za jinak stejných podmínek uvedených v japonském patentu č. 11 187 (1960). Japonský patent č. 74 15 242 navrhuje přípravu nerozpustných ligninových produktů z nevyužité kapaliny při výrobě vanilinu ze sulfitových výluhů a z melaminu a formaldehydu, z močoviny a formaldehydu nebo ze směsi melaminu, močoviny a formaldehydu nebo jejich předkondenzátů v kyselém prostředí. USA patent č. 3 455 895 řeší srážení sulfitových výluhů deriváty triazinu za současného zahřívání výluhu.

Ověření zmíněných postupů ukázalo, že srážení předkondenzátem vzniklým přímo v sulfitovém výluhu je ne hospodárné, vyžaduje kyselé prostředí a nehodí se pro méně koncentrované roztoky ligninových sloučenin, kondenzáty připravené odděleně v zásaditém prostředí jsou neúčinné pro zředěné roztoky kyseliny lignosulfonové a sraženina nevzniká okamžitě a jen v kyselém prostředí.

Podstata způsobu přípravy předkondenzátů sloučenin s aktivním vodíkem podle vynálezu spočívá ve způsobu přípravy předkondenzátů pro srážení sloučenin ligninu z roztoků reakcí aldehydu se sloučeninami, majícími aktivní vodík vázaný na dusíkovém atomu, vyznačený tím, že se v 1. stupni nižší alifatické aldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 4, nebo dialdehydy o počtu uhlíkových atomů 2 a 4, nebo furfural a jeho deriváty, nebo jejich směsi, výhodně formaldehyd, podrobí kondenzaci se sloučeninami s aktivním vodíkem vázaným na dusíkovém atomu, jako je močovina, nebo její deriváty při molárním poměru aldehydů ke sloučeninám majícím aktivní vodík vázaný na dusíkovém atomu 1:0,6 až 1:6, nebo jejich meziproductů v alkalickém prostředí o pH 7 až 12 a teplotě 20 °C až 140 °C, načež po reakční době 5 min. až 10 hodin se ve druhém stupni kondenzace provádí v kyselém prostředí při pH 4 až 6,5 a při teplotě 20 °C až 140 °C do viskozity produktu v rozmezí $1,0 \cdot 10^{-3}$ Pa.s. až $10,0 \cdot 10^{-3}$ Pa.s. měřeno při 70 °C.

Jako derivátů močoviny je možno použít N-alkyl-, nebo N-aryl-, nebo N,N'-dialkyl-, nebo N,N'-diaryl-, nebo N-alkyl-N-arylmočovinu, kde alkyl je radikál obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a aryl je fenyl, tolyl, benzyl, nebo tiomočovinu nebo její deriváty jako je N-alkyl-, nebo N-aryl-, nebo N,N'-dialkyl-, nebo N,N'-diaryl-, nebo N-alkyl-N-aryl-tiomočovina, kde alkyl je radikál obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a aryl je fenyl, tolyl, benzyl, nebo guanidin, nebo semikarbazid, nebo tiosemikarbazid, nebo dikyandiamid, nebo melamin, nebo jejich směs.

Při přípravě předkondenzátů je možno ve druhém stupni kondenzace k reakční směsi přidat více funkční aminosloučeniny typu $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, kde $n=0$ až 3, nebo amino-

alkoholy typu $(R)_m N(CH_2CH_2OH)_n$, kde $R=H$ pro $m=1$ nebo 2 a $n=1$ až 3, nebo dále aminoalkoholy typu $NH_2(CH_2)_nOH$, kde $n=2$ až 4, nebo N-alkyl- nebo N-arylaminoalkoholy typu $RNH(CH_2)_nOH$, kde $R=$ alkyl obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo fenyl nebo tolyl nebo benzyl, pro $n=2$ až 4, nebo aminoethery typu $R-O-C_6H_4NH_2$, kde $R=$ alkyl obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo fenyl nebo tolyl nebo benzyl.

Použitím nízkomolekulárních sloučenin majících aktivní vodík vázaný na dusíkovém atomu nebo směsí těchto sloučenin a aldehydů, lze první stupeň přípravy vypustit.

Takto získaný předkondenzát se použije pro srážení ligninových sloučenin s výhodou kyselin lignosulfonových z vodných roztoků. Srážení kyselin lignosulfonových lze provádět v širokém rozmezí hodnot pH (1 až 12) a je účinné i pro roztoky ligninových sloučenin o koncentraci okolo 1 kg.m^{-3} .

Řešení podle vynálezu umožní odstranit dosavadní nedostatky přípravy předkondenzátů sloučenin s aktivním vodíkem pro srážení sloučenin ligninu s výhodou kyselin lignosulfonových z vodných roztoků. Přednost tohoto způsobu spočívá především ve snížení použitého množství chemikálií, zvýšení výtěžku, možnosti použití pro zředěné roztoky sloučenin ligninu, v okamžitém vysrážení a snadné filtrovatelnosti produktů srážení, v jejich převedení zpět do roztoku za účelem přípravy polymerizátů, ve srážení roztoků sloučenin ligninu v širokém rozmezí pH. Vzniklé sraženiny je možno kromě jiného použít jako aktivních plnidel při výrobě papíru, lepenky, pryže, umělých hmot.

Příklad 1

Vodný roztok formaldehydu (37 %) odpovídající 2 mol formaldehydu se zalkalizuje na pH 7,5 až 7,8 a po přidání 1 mol močoviny se roztok ohřeje na teplotu 50°C a nechá reagovat po dobu 3 hod. Pak se pH roztoku upraví na pH 5,3, teplota reakční směsi se zvýší na 95°C a udržuje se do dosažení viskozity produktu při 70°C $\eta = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$. Takto připravený roztok je použitelný ke srážení ligninových sloučenin.

Příklad 2

1 mol guanidinu se rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícím 2 mol formaldehydu a pH roztoku se upraví na pH 8. Po 6 min. zahřívání na teplotě varu se pH roztoku upraví na pH 5,5 a v zahřívání se pokračuje až do dosažení viskozity produktu při 70°C $\eta = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$.

Příklad 3

1 mol melaminu se rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícím 1 mol formaldehydu a pH roztoku se upraví na pH 9. Po 20 min. zahřívání na teplotě varu se pH roztoku upraví na pH 6,3 a v zahřívání se pokračuje na teplotě 40°C až do dosažení viskozity produktu při 70°C $\eta = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$.

Příklad 4

1 mol dimetylmočoviny se rozpustí v 5 mol vody a pH roztoku se upraví na pH 8,1. Po 30 min. zahřívání na teplotě varu se pH roztoku upraví na pH 4,4 a v zahřívání se pokračuje až do dosažení viskozity produktu při 70°C $\eta = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$.

Příklad 5

0,2 mol dimethylmočoviny se roztaví při 80 °C a pH taveniny se upraví na pH 5,7. Po 10 min. zahřívání na teplotě 80 °C se přidá 0,05 mol diethylentriaminu a zahřívá se dalších 10 min. Ochlazením se získá žlutá viskozni kapalina, jejíž viskozita při 70 °C je $\eta = 2,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Příklad 6

0,5 mol močoviny se rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícím 0,5 mol formaldehydu a pH roztoku se upraví na pH 7,8. Po 90 min. zahřívání na 60 °C se pH roztoku upraví na pH 5,9 a roztok se zahřívá po dobu 30 min. na teplotě 92 °C. Potom se k roztoku přidá 0,1 mol diethylentriaminu a v zahřívání se pokračuje dalších 30 min. až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 1,8 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Příklad 7

1 mol dikyandiamidu se zahřátím rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícím 1,8 mol formaldehydu a pH roztoku se upraví na pH 9. Po 45 min. zahřívání na teplotě varu se pH upraví na pH 6,3 a v zahřívání se pokračuje při teplotě 80 °C až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 7,0 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Příklad 8

1 mol tiomočoviny se zahřátím rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícím 2,1 mol formaldehydu a pH roztoku se upraví na pH 10. Po 30 min. zahřívání na teplotě varu se pH upraví na pH 6,0 a v zahřívání se pokračuje při teplotě 65 °C až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 2,35 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Příklad 9

0,7 mol močoviny a 0,3 mol melaminu se zahřátím rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícím 1,5 mol formaldehydu a pH roztoku se upraví na pH 8,0. Po 40 min. zahřívání na teplotě varu se přidá 0,1 mol triethanolaminu a pH se upraví na pH 4,0. V zahřívání se pokračuje až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Příklad 10

1 mol močoviny a 0,7 mol glyoxalu se rozpustí ve 30 ml vody, pH roztoku se upraví na pH 10 a zahřívá se na teplotě varu po dobu 30 min. Potom se pH roztoku upraví na pH 5,5 a v zahřívání se pokračuje až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 3 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Příklad 11

0,6 mol tiomočoviny a 0,4 mol melaminu se smíchá s vodným roztokem formaldehydu a po rozpuštění zahřátím se pH roztoku upraví na pH 8,0. Po 45 min. reakce při teplotě varu se přidá 0,1 mol triethanolaminu a po úpravě pH roztoku na pH 4,0 se v zahřívání pokračuje až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Příklad 12

Směs vodného roztoku formaldehydu (37 %) obsahujícího 1,8 mol formaldehydu a 0,2 mol glyoxalu se po úpravě pH roztoku na pH 8,1 a přidavku 1,1 mol močoviny zahřeje na teplotu 45 °C. Po 2,5 hod. reakce se pH roztoku upraví na pH 4,9, teplota reakční směsi se zvýší na 80 °C a udržuje se až do dosažení viskozity roztoku při 70 °C $\eta = 2,2 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Příklad 13

0,5 mol tiomočoviny a 0,5 mol N-fenyl-N'-ethyltiomočoviny se smísí a zahřátím rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícím 1,8 mol formaldehydu a pH roztoku se upraví na pH 9. Po 45 min. zahřívání na teplotě varu se pH upraví na hodnotu 6,3 a v zahřívání se pokračuje při teplotě 80 °C až do dosažení viskozity produktu při 70 °C

$$\eta = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s.}$$

Příklad 14

1 mol hexametylolmelaminu se zahřátím rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícím 1,5 mol formaldehydu a pH roztoku se upraví na pH 8,0. Po 40 min. zahřívání při teplotě varu se přidá 0,1 mol p-fenetidinu a pH roztoku se upraví na pH 4,5. V zahřívání se pokračuje až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s.}$

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob dvoustupňové přípravy předkondenzátů pro srážení sloučenin ligninu z vodných roztoků aldehydů se sloučeninami, majícími aktivní vodík vázaný na dusíkovém atomu, význačný tím, že se v 1.stupni nižší alifatické aldehydy o počtu uhlíkových atomů 2 až 4, nebo furfural a jeho deriváty, nebo jejich směsi, výhodně formaldehyd, podrobí kondenzaci se sloučeninami s aktivním vodíkem vázaným na dusíkovém atomu jako je močovina, nebo její deriváty při molárním poměru aldehydů ke sloučeninám majícím aktivní vodík vázaný na dusíkovém atomu 1:0,6 až 1:6, nebo jejich meziproductů v alkalickém prostředí o pH 7 až 12 a teplotě 20 °C až 140 °C, načež po reakční době 5 min. až 10 hodin se ve 2.stupni kondenzace provádí v kyselém prostředí při pH 4 až 6,5 a při teplotě 20 °C až 140 °C do viskozity produktu v rozmezí $1,0 \cdot 10^{-3}$ až $10,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s.}$ měřeno při 70 °C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že derivátem močoviny je N-alkyl-, nebo N-aryl-, nebo N,N'-dialkyl-, nebo N,N'-diaryl-, nebo N-alkyl-N'-arylmočovina, kde alkyl je radikál obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a aryl je fenyl, tolyl, benzyl, nebo tiomočovina, nebo její deriváty, jako je N-alkyl-, nebo N-aryl-, nebo N,N'-dialkyl-, nebo N,N'-diaryl-, nebo N-alkyl-N'-aryltiomočovina, kde alkyl je radikál obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů a aryl je fenyl, tolyl, benzyl, nebo guanidin, nebo semikarbazid, nebo tiosemikarbazid, nebo dikyandiamid, nebo melamin, nebo jejich směs.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že reakční směs ve 2.stupni kondenzace obsahuje vícefunkční aminosloučeniny typu $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, kde $n=0$ až 3, nebo aminoalkoholy typu $(\text{R})_m \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n$, kde $\text{R}=\text{H}$ pro $m=1$ nebo 2 a $n=1$ až 3, nebo dále aminoalkoholy typu $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, kde $n=2$ až 4, nebo N-alkyl- nebo N-arylaminoalkoholy typu $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, kde R-alkyl obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo fenyl nebo tolyl nebo benzyl, pro $n=2$ až 4, nebo aminoethery typu $\text{R-O-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, kde R-alkyl obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů nebo fenyl nebo tolyl nebo benzyl.