



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57742

(45)

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 07 C 47/58

SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	760303
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	09.02.76
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	09.02.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	11.08.76
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.06.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	10.02.75

Norja-Norge(NO) 750420

(71) Borregaard Industries Limited, 1701 Sarpsborg, Norja-Norge(NO)

(72) Hans Evju, Sarpsborg, Norja-Norge(NO)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä valmistettaessa 3-metoksi-4-hydroksibentsaldehydiä - Förfarande
vid framställning av 3-metoxi-4-hydroxibentsaldehyd

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää valmistettaessa 3-metoksi-4-hydroksibentsaldehydiä, joka tunnetaan paremmin nimellä vaniliini, jota nimitystä käytetään seuraavassa.

Vaniliinia valmistetaan nykyisin teollisesti hapettamalla selluloosan valmistuksen sulfiittimenetelmästä saatua jäteliuosta. Tämä jäteliuos sisältää mm. huomattavan osan keitetyn puun ligniinipitoisuudesta sen erilaisten johdannaisten muodossa. Hapetettaessa jäteliuosta, tarkemmin sanottuna hapetettaessa jäteliuoksen ligniinikomponenttia, saadaan mm. vaniliinia. Kuivana laskettuna sisältää tällainen jäteliuos noin 45 % ligniiniä noin 30 % sokeria ja noin 25 % epäorgaanisia aineosia. Alkoholikäymisen aikana voidaan poistaa 60-65 % jäteliuoksessa olevasta sokerista niin, että käynyt jäteliuos sisältää kuivana laskettuna noin 55 % ligniiniä, noin 14 % sokeria ja noin 30 % epäorgaanisia aineosia.

Vaniliinivalmistuksen raaka-aineena voidaan käyttää käymisestä saatua tai ei-käytettyä jäteliuosta, joka hapetetaan siten kuin norjalaisessa patenttijulkaisussa n:o 84422 on esitetty. Tämän patenttijulkaisun mukaisesti toteutetaan hapettaminen kuumentamalla jäteliuosta voimakkaasti alkalisessa tilassa ja saattamalla se kosketuksiin molekulaari-

sen hapen kanssa, jolloin reaktioseosta pidetään reaktioajan pääosan alueella 100-185°C, ja edullisesti lämpötilassa, joka ei ylitä 170°C, ja happi johdetaan reaktioseokseen hienojen kuplien muodossa, jotka sisältävät inertisellä kaasulla laimennettua ilmaa, jolloin hapen osapaine pidetään kaasuseoksessa arvossa alle 0,46 kg/cm². Tällaista hapetusmenetelmää käytettäessä on edullista käyttää hapetuskatalyyttiä, esim. kuparисуolaa, kuten kuparisulfaattia. Tässä patenttijulkaisussa on esitetty myös, että on edullista käyttää 1 paino-osaa kohden jäte-liuoksessa olevia kiinteitä aineita 0,7-1,2 paino-osaa natriumhydroksidia.

Valmistettaessa vaniliinia tunnetun menetelmän mukaisesti käyttäen esim. edellä mainitun norjalaisen patenttijulkaisun 84422 mukaista menetelmää, tapahtuu suhteellisen suuri natriumhydroksidin spesifinen kulutus valmistettua vaniliinimäärää kohden. Lisäksi laskeutuu autoklaaviin ja siihen kuuluvaan putkijärjestelmään, joka johtaa tarvittavaan muodostuneen vaniliinin uuttamislaitteistoon, sellainen päälyyste, jonka muodostavat pääasiallisesti epäorgaaniset yhdisteet. Näin on erikoisesti asianlaita kalsiumsulfiitti jäteliuosta käytettäessä olipa tätä ennakolta käytetty tai ei. Tämä merkitsee sitä, että valmistuslaitteisto on säännöllisesti puhdistettava joko pesemällä, tai mikäli tarpeellista, myös käsin puhdistamalla.

Tuotantolaitteiston puhdistaminen tulee kalliiksi sekä suorina työ-kustannuksina että tuotannon menetyksinä, ja laitteiston peseminen ja puhdistaminen aiheuttaa myös tuotannon prosessiteknillisesti epäedullisen keskeytymisen.

Esillä olevan menetelmän tarkoituksena on näin ollen eliminoida kokonaan tai osittain mainittu laskeutumien muodostuminen valmistuslaitteistoon.

Nyt on yllättäen osoittautunut, että mikäli jäteliuos ultrasuodatetaan siten kuin norjalaisessa patenttijulkaisussa 127.545 on esitetty, ei esiinny vaikeuksia mainittujen tuotantolaitteistoon muodostuvien laskeutumien suhteen. On myös osoittautunut, että käytettäessä tuotantolaitteistoa, jota on käytetty vaniliinin valmistukseen tunnetun tekniikan mukaisesti, so. sellaista tuotantolaitteistoa, johon on muodostunut laskeumia, katoavat nämä laskeumat käytettäessä samassa laitteistossa ultrasuodatettua jäteliuosta.

Kuten norjalaisesta patenttijulkaisusta 127.545 ilmenee voidaan siinä esitetyn menetelmän avulla sulfiittijäteliuosta fraktioidessa saada suhteellisen puhtaita ligniinifraktioita, koska jäteliuos voidaan fraktioida sen aineosien molekyylipainon perusteella.

Käyttämällä keksinnön mukaista menetelmää, so. ensin ultrasuodatettua jäteliuosta ja tämän jälkeen hapettamalla tällöin saatu suhteellisen puhdas ligniinikonsentraatti, saavutetaan vielä se lisäetu, että vaniliinin valmistus autoklaaviyksikköä kohden tulee suuremmaksi, natriumhydroksidin spesifinen kulutus pienemmäksi, ja kuten aikaisemmin mainittiin, pysyy autoklaavi ja tuotantolaitteisto oleellisesti vapaana päällysteistä niin, että laitteiston puhdistaminen voidaan eliminoida kokonaan tai osittain. Kokeet ovat osoittaneet, että voidaan aikaansaada suurempi vaniliinisaanto käyttämällä sellaista fraktiota, joka sisältää pienempimolekyylisiä ligniiniyhdisteitä, mutta teollisessa valmistuksessa on tuskin edullista valmistaa vaniliinia ultrasuodatetun sulfiittijäteliuoksen jostain spesifisestä ligniinifraktiosta, koska käytännön syistä on edullisempaa suorittaa suodattaminen niin pitkälle, että saadaan ligniinillä rikastettu fraktio, joka oleellisesti on vapaa pienimolekyylisistä aineosista, kuten sokerista ja epäorgaanisista yhdisteistä.

Jäteliuoksen ultrasuodattaminen voidaan toteuttaa norjalaisen patenttijulkaisun 127 545 mukaisella tavalla käyttäen sellaisia kalvoja, jotka on säädetty pidättämään lähemmin spesifisoitu molekyylipainon keski-fraktio. Toteuttamalla suodattaminen kahdessa tai useammassa vaiheessa ja käyttämällä sopivia kalvoja on mahdollista erottaa ligniinin se molekyylipainofraktio joka aikaansaa suurimman vaniliinisaannon ligniinistä laskettuna, nimittäin pienimolekyylisempi osa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaista menetelmää, jossa käytettiin lähtöaineena sellaista kalsiumsulfiittijäteliuosta, joka saatiin valmistettaessa selluloosaa kuusipuusta, ja tätä jäteliuosta nimitetään seuraavassa perusliuokseksi.

Vertailuesimerkit A ja B esittävät vaniliinin valmistamista tästä perusliuoksesta, kun tätä käytetään ilman edeltävää ultrasuodattamista.

Autoklaavi, jota käytettiin vaniliinin valmistuksessa, oli sitä lajia, joka on kuvattu norjalaisessa patenttijulkaisussa 84422 kuvio 1.

Esimerkki A

Autoklaavi täytettiin noin 40 %:lla tilavuudestaan sellaista nestettä, joka sisälsi edellä mainitun perusliuoksen kutakin kiinteän aineen paino-osaa kohden 7 paino-osaa vettä, 0,8 paino-osaa natriumhydroksidia ja 0,0167 paino-osaa kuparisulfaattipentahydraattia. Autoklaavi suljettiin tämän jälkeen ja hapetus suoritettiin norjalaisen patenttijulkaisun 84422 esimerkissä 2 kuvatulla tavalla.

Saatu vaniliinisaanto oli 6,1 % jäteliuoksen kiinteistä aineista laskettuna, mikä vastaa 13,5 % ligniinistä laskettuna.

Esimerkki B

Tässä kokeessa käytettiin sellaista perusliuosta, jota oli tätä ennen käytetty alkoholin valmistuksessa, ja autoklaavi täytettiin noin 40 %:sesti tilavuudestaan nesteellä, joka sisälsi spriin valmistuksesta saadun perusliuoksen kiinteiden aineiden paino-osaa kohden 7 osaa vettä, 0,8 paino-osaa natriumhydroksidia ja 0,0167 paino-osaa kuparisulfaattipentahydraattia. Neste hapetettiin esimerkissä A kuvatulla tavalla, ja tällöin saatiin vaniliinia 7,5 %:n saannolla käytetyn jäteliuoksen kiinteistä aineista laskettuna, mikä vastasi 13,6 % ligniinistä laskettuna.

Esimerkki 1

Edellä mainittu perusliuos ultrasuodatettiin käyttäen kalvoa, jonka molekyylipaino-erotusraja oli noin 6000, jolloin jäteliuoksen pienempi molekyyliset aineet poistettiin. Saatiin väkevöite, jonka kiinteäainepitoisuus oli 49,5 % perusliuoksen kiinteäainepitoisuudesta ja väkevöitteen kiinteäainepitoisuus käsitti 74 % ligniiniä.

Saatua ligniinin suhteen rikastettua väkevöitettä käytettiin vaniliinin valmistuksessa.

Autoklaavin tilavuudesta täytettiin noin 40 %:a nesteellä, joka sisälsi saadun väkevöitteen kiinteiden aineiden paino-osaa kohden 7 paino-osaa vettä, 0,8 paino-osaa natriumhydroksidia ja 0,0167 paino-osaa kuparisulfaattipentahydraattia, ja neste hapetettiin esimerkissä A kuvatulla tavalla.

Vaniliinisaanto oli 9,8 % mainitussa väkevöitteessä olevista kiinteistä aineista laskettuna, joka on noin 31 % suurempi kuin se saanto, joka saatiin käytettäessä spriikäymisestä saatua jäteliuosta, ja saanto

oli ligniinistä laskettuna 13,3 %.

Esimerkki 2

Edellä mainittu peruslipeä ultrasuodatettiin siten, että kiinteät aineet, joiden molekyylipaino oli pienempi kuin 65 000, poistettiin suodoksena. Saatiin väkevöite, jonka kiinteäainepitoisuus oli 23 % perusliuoksessa olevista kiinteistä aineista, ja saadussa väkevöitteessä olevien kiinteiden aineiden ligniinipitoisuus oli 75,5 % ja ligniinin molekyylipaino suurempi kuin noin 65 000, saatua väkevöitettä käytettiin vaniliinin valmistuksessa esimerkin A mukaisesti, ja reaktionesteiden kiinteäainepitoisuuden, veden, natriumhydroksidin ja katalyyttien kiinteäainesuhteet olivat samat kuin edellä olevissa esimerkeissä. Vaniliinin saanto oli 9 % mainitussa väkevöitteessä olevista kiinteistä aineista laskettuna, mikä vastaa 11,9 % ligniinistä laskettuna.

Esimerkki 3

Perusliuos ultrasuodatettiin kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisessä vaiheessa käytettiin sellaisia kalvoja, joiden molekyylipainon erotusraja oli noin 65 000. Ensimmäisestä vaiheesta saatu suodos, joka sisälsi kiinteitä aineita, joiden molekyylipaino oli pienempi kuin noin 65 000, käytettiin toisen vaiheen ultrasuodatuksessa käyttäen sellaisia suodatuskalvoja, joiden molekyylipainon erotusraja oli noin 6000. Toisesta vaiheesta saatu väkevöite sisälsi täten kiinteitä aineita, joiden molekyylipaino oli alueella 6000-65 000.

Viimemainitussa väkevöitteessä olevat kiinteät aineet muodostivat 25,5 % perusliuoksen kiinteäainepitoisuudesta ja kiinteiden aineiden ligniinipitoisuus oli 72 %. Väkevöitettä käytettiin vaniliinin valmistamiseksi käyttäen aikaisempien esimerkkien mukaista valmistusmenetelmää, jolloin suhde kiinteiden aineiden, veden, natriumhydroksidin ja katalyyttien välillä reaktionesteessä oli sama kuin edellä on esitetty. Vaniliinin saanto, laskettuna mainitussa väkevöitteessä olevien kiinteiden aineiden määrästä, oli 10,7 %, mikä on 9,2 % korkeampi kuin saanto, joka saatiin esimerkissä 1, ja 43 % korkeampi kuin se, joka saatiin hapetettaessa käymisestä saatua jäteliuosta esimerkin B mukaisesti.

Ligniinistä laskettuna oli vaniliinin saanto 14,9 %.

Kuten edellä olevista esimerkeistä ilmenee, aikaansaadaan keksinnön mukaisen menetelmän avulla huomattavasti suurempi saanto laskettuna reaktionesteessä olevien kiinteiden aineiden määrästä, joihin ilman

avulla suoritettu hapettaminen kohdistetaan, mikä aiheuttaa useita oleellisia etuja, nimittäin huomattavasti suuremman saannon autoklaavin tilavuutta kohden ja huomattavasti suuremman saannon verrattuna käytettyyn natriumhydroksidin määrään, jolla on suuri merkitys, koska noin 75 % kemikaalikustannuksista tunnettua tekniikkaa käytettäessä aiheutuu natriumhydroksidista. Kuten esimerkin B ja esimerkin 3 vertailusta ilmenee, oli saannon kasvu laskettuna käytetyn reaktionesteen kiinteäainepitoisuudesta yli 40 %, ja käytettäessä molemmissa esimerkeissä samaa natriumhydroksidimäärää saavutetaan keksinnön mukaista menetelmää käyttäen suurempi kuin 40 %:n saannon kasvu laskettuna käytetystä natriumhydroksidista, mikä aikaansaa huomattavan taloudellisen voiton.

Kuten edellä mainittiin, aikaansaadaan esillä olevaa menetelmää käytettäessä se lisäetu, että vaikeus, joka koskee autoklaaviin ja sen jälkeen sovitettuihin laitteisiin muodostuvia laskeumia, eliminoidaan kokonaan tai osittain, millä on suuri merkitys valmistettaessa teollisesti vaniliinia, koska tällöin eliminoidaan kokonaan tai osittain laitteiston puhdistuskustannukset, vältetään tuotannon katkeaminen ja tataan tuotannon jatkuvuus. Oletetaan, että tehokasta käyttöaikaa voidaan lisätä 5-10 % keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistettaessa 3-metoksi-4-hydroksibentsaldehydiä hapettamalla ilman avulla voimakkaasti alkalista ligniinipitoista sulfiittijäteliuosta, t u n n e t t u siitä, että liuoksen ligniinipitoisuutta ennen hapettamista rikastetaan ultrasuodattamisen avulla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään lipeää, joka ennen hapettamista ultrasuodatuksella on rikastettu ligniinin suhteen, jonka molekyylipaino on alueella 6000 - 65 000.

Patentkrav

1. Förfarande vid framställning av 3-metoxi-4-hydroxibensaldehyd genom luftoxidering av en starkt alkalisk, lignininnehållande sulfitavlut, k ä n n e t e c k n a t av att lutens lignininnehåll före oxideringen anrikas genom ultrafiltrering.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att en lut användes, som före oxideringen genom ultrafiltrering anrikats på lignin med en molekyylvikt inom intervallet 6000 - 65 000.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-