

POLSKA
RZECZPUSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

83984

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.10.73 (P. 165749)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1973

MKP C07c 47/58
D21c 11/02
D01f 17/50

Int. Cl² C07C 47/58
B01F 17/50
D21C 11/02

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zygmunt Kin, Henryk Wawrzyniak, Urszula Łukiewska, Maria Dżumaga,
Tymoteusz Sznarkowski, Krystyna Straka, Roman Waczyński

Uprawniony z patentu: Akademia Techniczno-Rolnicza im. Jana i Jędrzeja
Śniadeckich, Bydgoszcz (Polska)

Sposób otrzymywania waniliny i środków dyspergujących z lignosulfonianów

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania waniliny i środków dyspergujących z lignosulfonianów.

Przy wytwarzaniu środków dyspergujących konieczne jest nadanie tym substancjom całkowicie szczególnych właściwości chemicznych i fizycznych zwłaszcza jeśli chodzi o zastosowanie tych substancji do dyspergowania pigmentów (barwniki zawieszinowe) stosowanych do barwienia włókien syntetycznych, a zwłaszcza włókien poliestrowych.

Stan techniki. Znane są różne sposoby otrzymywania dyspergatorów, na przykład: Tamol NNO otrzymuje się przez kondensację kwasu β -naftalenosulfonowego z formaliną; Dyspergator S-65 jest produktem kondensacji krezoli (głównie m-krezolu) i soli Schäffera z formaldehydem. Z ługów pocelulozowych siarczynowych otrzymuje się również różne dyspergatory o nazwach handlowych: Dyspergol C, Klutan, Pollbond, Dekol CN, Lignosol, Marasperse, Maracell, Vanisperse, Borresperse i wiele innych.

Według opisu patentowego RFN nr 1061320 (1959) alkaliczno-sodowe ługi posiarczynowe o zawartości suchej substancji 50% przy pH 7 ogrzewa się przez 1–6 godzin przy napowietrzaniu w temperaturze 403–433°K. Następnie utlenione ługi posiarczynowe miesza się z wodnym roztworem dwuchromianu sodowego, ogrzewa i następnie odparowuje do suchości. Sposób otrzymywania dyspergatora według tego patentu nie jest jasny i w efekcie otrzymuje się produkt, który nie posiada własności dyspergowania pigmentów.

Według jednego z współtwórców (patrz Kin Z. Lignina – chemia i wykorzystanie. PWT, Warszawa 1971, str. 249–251) dyspergatory z ługów pocelulozowych otrzymuje się przez wytrącanie pochodnych lignosulfonowych za pomocą wapna, następnie przemianę tych pochodnych w sole sodowe, otrzymane sole sodowe kwasów lignosulfonowych są następnie utleniane dwuchromianem sodowym. Otrzymane dyspergatory są niezłej jakości, ale w tej metodzie nie wykorzystuje się również niskocząsteczkowych kwasów lignosulfonowych, które w procesie alkalicznej utleniającej destrukcji mogą być przemienione w wanilinę.

Znane jest otrzymywanie waniliny z ługów pocelulozowych, według opisu patentowego RFN nr 947355 ługi pocelulozowe ogrzewa się w alkalicznym środowisku wobec takich katalizatorów jak NiO, CuO, MnO₂ – utworzoną wanilinę z mieszaniny reakcyjnej ekstrahuje się za pomocą rozpuszczalników i oczyszcza w znany sposób.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2104701; 2057117; 1856558; 1699845 ługi posiarzynowe zadaje się wapnem i wytrącony zasadowy lignosulfonian wapniowy traktuje się NaOH, ogrzewa w temperaturze 443°K, następnie produkt reakcji neutralizuje się do pH 10,5, a utworzony wanilinian sodowy ekstrahuje się butanolem. Z ekstraktu butanolowego wanilinę wyodrębnia się według znanych sposobów.

Według opisu patentowego PRL nr 35657 wanilinę z ługów pocelulozowych otrzymuje się w następujący sposób: ługi posiarzynowe zagęszczone do 32% suchej substancji miesza się z 50% roztworem NaOH w takim stosunku, aby zawartość wodorotlenku w mieszaninie reakcyjnej wynosiła 100 g/dm³. Proces alkalicznej hydrolizy lignosulfonianów wapniowych jest prowadzony w reaktorach – autoklawach w temperaturze 438°K przy 500 kN/m² przez 1–2 godzin. Po alkalicznej hydrolizie i obniżeniu ciśnienia hydrolizat alkaliczny zawierający zawierający wanilinian sodowy w ilości 5–8 g/dm³ jest zobojętniany 70% kwasem siarkowym do pH 3,8–4,0. W trakcie zobojętniania uwalnia się wanilina, wytrąca się również osad desulfonowanego kwasu lignosulfonowego tak zwane „ligniny powanilinowe”, powstaje siarczan sodowy i wapniowy. Ligniny oraz nierozpuszczalne sole wapniowe oddziela się na wirówkach, a z klarownego kwaśnego roztworu ekstrahuje się wanilinę toluenem i dalej wydziela się i oczyszcza ją z otrzymanego ekstraktu toluenowego w znany sposób.

Przy otrzymywaniu dyspergatorów i waniliny według tych znanych sposobów okazało się, że wprawdzie można otrzymać dyspergatory i wanilinę z ługów pocelulozowych, ale stosowane metody posiadają szereg wad. Między innymi wytworzone dyspergatory otrzymuje się z małą wydajnością, nie w pełni wykorzystuje się kwasy lignosulfonowe zawarte w ługach pocelulozowych, stosowane metody nie są rozwiązane w sposób kompleksowy.

Na przykład przy wytwarzaniu waniliny według sposobu podanego w opisie patentowym PRL nr 35657 otrzymuje się znaczne ilości częściowo desulfonowanych kwasów lignosulfonowych (tak zwane „ligniny powanilinowe”), które są uciążliwym odpadem i gromadzi się on w postaci bezużytecznych hałd lub odprowadza go do rzeki powodując jej zanieczyszczenie.

Według sposobów podanych w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2057117, nr 2104701 (jak również według innych patentów) rozpuszczalniki (na przykład butanol) stosowane do ekstrakcji wanilinianu sodowego są kosztowne i tworzą z masą reakcyjną trudno rozwarstwiające się emulsje, które z kolei powodują duże straty w rozpuszczalnikach jak w wanilinie, którą jest trudno z tego powodu wyekstrahować.

Celem wynalazku jest usunięcie znanych wad i niedogodności. W wyniku badań stwierdzono, że wady te można usunąć i osiągnąć wysoką wydajność waniliny i dyspergatorów stosując do wytwarzania jeden kompleksowy sposób, który jest przedmiotem wynalazku.

Istota rozwiązania. Istota sposobu otrzymywania waniliny i środków dyspergujących z lignosulfonianów polega na tym, że reakcję hydrolizy i utleniania a potem ekstrakcji prowadzi się przy gęstości masy od $d = 1,18$ do $d = 1,30$, ciśnieniu od 500 do 1400 KN/m², w temperaturze od 373°K do 533°K i użyciu następujących solventów: etanol + eter (1:1), etanol + benzen (3:2 lub 2:1), etanol + toluen + benzen (2:0, 5:0,5), propanol-1 + benzen (9,5:0,5), propanol-2 + benzen (9,5:0,5), propanol-1 + toluen (98:2), propanol-2 + toluen (98:2).

Masę reakcyjną po reakcji hydrolizy i utleniania bezpośrednio zakwasza się 50% kwasem siarkowym lub solnym do pH 5–2,5. Otrzymana po zakwaszeniu sulfooksy lignina (tzw. odpadkowe „ligniny powanilinowe”) odwapnia się przy użyciu wodnych roztworów chlorowodoru o stężeniu 2–10% HCl. Otrzymana ilościowo zdepolimeryzowana sulfooksy lignina rozpuszcza się w wodorotlenku sodowym o stężeniu od 0,5 do 50%. Otrzymaną sól sodową sulfooksy ligniny (lub odpadkowych „lignin powanilinowych”) suszy się w temperaturze 70°C w suszarni rozpyłowej otrzymując stały dyspergator zwany dalej Revealem. Jako materiał wyjściowy do reakcji stosuje się odpadkowe ługi pocelulozowe siarczynowe zawierające lignosulfoniany.

Zaletą techniczną sposobu według wynalazku jest to, że usuwa znane wady i umożliwia w ciągłym procesie, przy mniejszym zapotrzebowaniu chemikaliów, w krótszym czasie osiągnąć pozytywne rezultaty – tzn. w jednym (kompleksowo rozwiązany) procesie technologicznym wykorzystuje się ługi pocelulozowe do otrzymywania dyspergatorów (potrzebnych w przemyśle miedziowym, tekstylno-barwnikarskim, budowlanym) i tańszą wanilinę.

Otrzymany stały dyspergator – Reveal SM może być używany w przemyśle barwnikarsko-włókienniczym, w przemyśle miedziowym do wzbogacania rud miedziowych (do flotacji), oraz jako spoiwo do wytwarzania brykietów z rudy przy wytopieniu miedzi.

Mokry i surowy osad SOL-Ca z małym dodatkiem NaOH może być bezpośrednio użyty jako spoiwo w przemyśle miedziowym do wytwarzania brykietów z wysokoprocentowej rudy, a następnie z wytworzonych „kostek” wytapia się miedź.

Sposób według wynalazku jest bardzo ekonomiczny, gdyż umożliwia kompleksowe wykorzystanie ługów posiarzynowych, według tego sposobu wanilina jest produktem masowym i tanim, a więc może być półproduktem nie tylko jak dotychczas w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym, ale może być konkurencyjnym su-

rowcem do otrzymywania włókien poliestrowych. Otrzymane dyspergatory są szczególnie przydatne w przemyśle chemicznym, hutniczym, włókienniczym i budowlanym.

Sposób według wynalazku jest szczególnie opracowany pod kątem ochrony środowiska, gdyż w procesie wszystkie powstające produkty uboczne i odpadkowe są utylizowane i dlatego nie zaturują odbiorników wodnych i powietrza.

Przykład I. 1968 kg lignosulfonianu sodowego o gęstości $d = 1,282$, 1032 dm^3 wody, 720 dm^3 wodorotlenku sodowego o stężeniu 500 g NaOH/dm^3 ładuje się do autoklawu — reaktora z mieszadłem o pojemności 10 m^3 . Po zamknięciu reaktora i wymieszaniu substratów wtłacza się kompresorem powietrze aż do osiągnięcia ciśnienia 700 kN/m^2 , po czym przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się reaktor parą pośrednią przez dwie godziny do temperatury 443°K i utrzymuje w tej temperaturze jedną godzinę. Po zakończeniu reakcji i obniżeniu ciśnienia hydrolizat alkaliczny (HA) z reaktora przez wymiennik ciepła przepompowuje się do ekstraktora. Zawartość waniliny w HA wynosi $9\text{--}10 \text{ g/l}$. Ekstrakcję prowadzi się w sposób ciągły solwentem (etanol + benzen w stosunku $6:4$). Zawartość wanilinianu sodowego w solwencie (ekstrakcie — E) wynosi 6 g/dm^3 . Z ekstraktu (E) wanilinę wyodrębnia się w znany sposób i otrzymuje się 14000 g waniliny.

W celu otrzymania dyspergatorów hydrolizat alkaliczny po ekstrakcji waniliny (HAW) zakwasza się 50% kwasem siarkowym. W tym celu do mieszadła ładuje się 3200 dm^3 HAW i przy ciągłym ruchu mieszadła dodaje się powoli 50% kwas siarkowy w ilości 600 dm^3 . W trakcie reakcji wydziela się dwutlenek siarki, który absorbuje się w absorberze zawierającym wodorotlenek sodowy. Wytrącony częściowo desulfonowany i utleniony kwas lignosulfonowy (sulfooksy lignina — SOL—H) ogrzewa się w tym samym mieszadle przez 1 godzinę w temperaturze 373°K . W trakcie ogrzewania następuje koagulacja SOL—H. Po oziębieniu stałą SOL—H oddziela się przez dekantację, jednocześnie przemywając ją świeżą wodą. Przemytą i wilgotną sulfooksy ligninę — SOL—H (w stanie suchym otrzymuje się w podanym przykładzie 560 kg SOL—H) zadaje się 2000 dm^3 wody, uruchamia mieszadło i dodaje się powoli 108 dm^3 roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 500 g/dm^3 . Otrzymany klarowny, ciemno-brunatny roztwór odparowuje się do suchości w suszarni rozpyłowej typu ANHYDRO. Otrzymuje się 600 kg dyspergatora — Reveal SM.

Przykład II. 2500 kg lignosulfonianu sodowego o gęstości $d = 1,212$, 500 dm^3 wody, 720 dm^3 wodorotlenku sodowego o stężeniu 500 g NaOH/dm^3 ładuje się do autoklawu o pojemności 10 m^3 . Autoklaw jest zaopatrzony w mieszadło. Po zamknięciu reaktora i wymieszaniu substratów wtłacza się sprężarką powietrze do reaktora aż do osiągnięcia ciśnienia 700 kN/m^2 , po czym przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się reaktor parą pośrednią przez 2 godziny do temperatury 443°K i utrzymuje się w tej temperaturze przez 1 godzinę. Po zakończonej reakcji i obniżeniu ciśnienia hydrolizat alkaliczny (HA) z reaktora przetłacza się przez wymiennik ciepła do zbiornika umieszczonego nad ekstraktorem ciągłego działania. Zawartość waniliny w HA wynosi $9\text{--}10 \text{ g/dm}^3$. Z HA ekstrahuje się w sposób ciągły wanilinian sodowy przy pomocy solwentu (etanol + benzen w stosunku $2:1$ lub etanol + eter w stosunku $1:1$ lub propanol-1 + toluen w stosunku $88:2$ lub propanol-2 + toluen w stosunku $98:2$ lub propanol-2 + benzen w stosunku $9,5:0,5$). Zawartość wanilinianu sodowego w ekstrakcie (E) w przeliczeniu na wanilinę wynosi 6 g/dm^3 . Z ekstraktu E wanilinę wyodrębnia się w znany sposób i otrzymuje się 14000 g waniliny.

W celu otrzymania dyspergatora hydrolizat alkaliczny wyczerpany (HAW) ogrzewa się w mieszadle do temperatury 313°K i ostrożnie dodaje 320 dm^3 50% kwasu siarkowego — pH roztworu wynosi około 12. Wytrąca się koloidalny osad, który przez jednogodzinne ogrzewanie w 373°K koaguluje. Skoagulowany osad przemywa się świeżą zimną wodą. Otrzymuje się 250 kg dyspergatora — Reveal WM.

Ciemno-brunatny roztwór, o pH 12 zawierający siarczan i siarczyny sodowy, wodorotlenek sodowy, niskomolekularną oksy ligninę i inne nie zidentyfikowane związki, jest zwracany do cyklu produkcyjnego, w którym otrzymuje się lignosulfonian sodowy z technicznych ługów posiarzynowych.

Przykład III. 1968 kg lignosulfonianu sodowego o gęstości $d = 1,282$, 1032 dm^3 wody, 720 dm^3 wodorotlenku sodowego o stężeniu 500 g NaOH/dm^3 ładuje się do autoklawu-reaktora z mieszadłem o pojemności 10 m^3 . Po zamknięciu reaktora i wymieszaniu substratów wtłacza się kompresorem powietrze aż do osiągnięcia ciśnienia 700 kN/m^2 , po czym przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się reaktor parą pośrednią przez 2 godziny do temperatury 443°K i utrzymuje się w tej temperaturze przez 1 godzinę. Po zakończonej reakcji i obniżeniu ciśnienia hydrolizat alkaliczny (HA) z reaktora przez wymiennik ciepła przepompowuje się do ekstraktora. Zawartość waniliny w HA wynosi $9\text{--}10 \text{ g/dm}^3$. Ekstrakcję prowadzi się w sposób ciągły solwentem (etanol + benzen w stosunku $6:4$). Zawartość wanilinianu sodowego w solwencie (ekstrakcie — E) wynosi 6 g/dm^3 . Z ekstraktu (E) wanilinę wyodrębnia się w znany sposób i otrzymuje się 14000 g waniliny.

Otrzymany HAW ogrzewa się w autoklawie przez 2 godziny, w temperaturze 523°K — otrzymuje się 3100 dm^3 płynnego produktu o gęstości $d = 1,3$. Otrzymany dyspergator Reveal NM może być bezpośrednio używany do zmiekczenia wody kotłowej lub w postaci sproszkowanej po odparowaniu wody w suszarni rozpyłowej.

Przykład IV. 1968 kg lignosulfonianu sodowego o gęstości $d = 1,282$, 1032 dm^3 wody, 720 dm^3 wodorotlenku sodowego o stężeniu 500 g NaOH/dm^3 ładuje się do autoklawu – reaktora z mieszadłem o pojemności 10 m^3 . Po zamknięciu reaktora i wymieszaniu substratów wtłacza się kompresorem powietrze aż do osiągnięcia ciśnienia 700 kN/m^2 , po czym przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się reaktor parą pośrednią przez 2 godziny do temperatury 443°K i utrzymuje się w tej temperaturze przez 1 godzinę. Po zakończonej reakcji i obniżeniu ciśnienia hydrolizat alkaliczny (HA) z reaktora przez wymiennik ciepła przepompowuje się do ekstraktora. Zawartość waniliny w HA wynosi $9\text{--}10 \text{ g/dm}^3$. Ekstrakcję prowadzi się w sposób ciągły solwentem (etanol + benzen w stosunku 6 : 4). Zawartość wanilinianu sodowego w solwencie (ekstrakcie – E) wynosi 6 g/dm^3 . Z ekstraktu (E) wanilinę wyodrębnia się w znany sposób i otrzymuje się 14000 g waniliny.

Otrzymany HA w ilości 3250 dm^3 zadaje się 850 dm^3 50% kwasu siarkowego. Ogrzewa się do temperatury 343°K . Wytrąconą sulfooksy ligninę oddziela się przez dekantację, wirowanie lub filtrację. Z otrzymanego kwaśnego filtratu otrzymuje się wanilinę w znany sposób (przez ekstrakcję filtratu toluenem lub benzenem i z otrzymanego ekstraktu wanilinę reekstrahuje się stężonym wodorosiarczynem sodowym). Otrzymuje się w ten sposób 12000 g waniliny.

Wytrącony częściowo desulfonowany i utleniony kwas sulfonowy (sulfooksy lignina – SOL–H) ogrzewa się w tym samym mieszadle przez 1 godzinę w temperaturze 373°K . W trakcie ogrzewania następuje koagulacja SOL–H. Po oziębieniu stałą SOL–H oddziela się przez dekantację, jednocześnie przemywając ją świeżą wodą. Przemytą i wilgotną sulfooksy ligninę SOL–H zadaje się 2000 dm^3 wody, uruchamia mieszadło i dodaje się powoli 108 dm^3 roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 500 g/dm^3 . Otrzymany klarowny, ciemno-brunatny roztwór odparowuje się do suchości w suszarni rozpyłowej typu ANHYDRO. Otrzymuje się 650 kg dyspergatora – Reveal SM.

Przykład V. Ług posiarczynowy zawierający lignosulfonian wapniowy zagęszcza się do 32% suchej substancji ($d = 1,17$).

3000 kg wyżej przygotowanego ługu posiarczynowego wapniowego miesza się z 800 dm^3 wodorotlenku sodowego o stężeniu 500 g NaOH/dm^3 ładuje się do autoklawu – reaktora o pojemności 10 m^3 . Po zamknięciu autoklawu wsad autoklawu ogrzewa się przez 30 minut do temperatury 373°K , następnie sprężarką pompuje się powietrze do reaktora aż do osiągnięcia ciśnienia 1400 kN/m^2 , po czym przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się reaktor parą pośrednią przez 2 godziny do temperatury maksymalnej – to jest 443°K i utrzymuje w tej temperaturze przez 2 godziny.

Po zakończonej reakcji i obniżeniu ciśnienia do 200 kN/m^2 zawartość autoklawu przetłacza się do odstojnika, w którym opadają na dno nierozpuszczone sole wapniowe CaSO_3 , CaSO_4 , są one okresowo usuwane do odstojnika ściekowego. Sklarowany hydrolizat alkaliczny zobojętnia się przy pomocy 850 dm^3 50% kwasu siarkowego (do pH około 3–3,5). W trakcie zobojętniania wytrąca się sulfooksy lignina (SOL–H), (częściowo desulfonowane kwasy lignosulfonowe tzw. „Ligniny powanilinowe”) częściowo zawierająca również jony wapniowe (SOL–Ca). Wytrąconą sulfooksy ligninę (SOL–H i SOL–Ca tzn. „Ligniny powanilinowe”) oddziela się na wirówkach.

Z uzyskanego po oddzieleniu sulfooksy ligniny filtratu ekstrahuje się wanilinę, stosując jako rozpuszczalnik benzen lub toluen. Uzyskany ekstrakt toluenowy zawiera $2,8 \text{ g/dm}^3$ waniliny. Z ekstraktu toluenowego otrzymuje się wanilinę w powszechnie znany sposób. Otrzymuje się 12000 g waniliny.

W celu otrzymania dyspergatorów mokry osad SOL–H i SOL–Ca zawierający również sole sodowe i wapniowe (tzw. „ligniny powanilinowe”) traktuje się rozcieńczonym kwasem solnym (5%) w celu usunięcia soli wapniowych. Po 24 godzinnym odstaniu odlewa się klarowną wodę kwaśną, powtórnie zadaje się 5% kwasem solnym, miesza się i odstawia do sklarowania. Po kwaśnym przemyciu sulfooksy lignina powinna zawierać maksymalnie 5% popiołu.

Do obojętnej zawiesiny sulfooksy ligniny w mieszadle dodaje się 1500 dm^3 wody, uruchamia mieszadło i dodaje powoli 108 dm^3 roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 500 g/dm^3 . Po wymieszaniu ogrzewa się zawartość mieszadła do temperatury 346°K , miesza się powietrzem przez 15 minut i przesyła do odstojnika. Po 24 godzinnym odstaniu klarowną ciemnobrunatną ciecz zagęszcza się i odparowuje w suszarni rozpyłowej typu ANHYDRO. Otrzymuje się 600 kg dyspergatora – Reveal SM 5.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania waniliny i środków dyspergujących z lignosulfonianów przez zastosowanie reakcji hydrolizy utleniania i następnie zakwaszanie masy reakcyjnej, przemywanie lub odwapnianie, rozpuszczanie

w wodorotlenku sodowym, suszenie, z n a m i e n n y t y m, że reakcję hydrolizy i utleniania a potem ekstrakcji prowadzi się przy gęstości masy od $d = 1,18$ do $d = 1,30$, ciśnieniu powietrza od 500 do 1400 kN/m² w temperaturze od 373°K do 533°K i użyciu następujących solwentów: etanol + eter (1:1), etanol + benzen (3:2) lub (2:1), etanol + toluen + benzen (2:0,5:0,5), propanol-1 + benzen (9,5:0,5), propanol-2 + benzen (9,5:0,5), propanol-1 + toluen (98:2), propanol-2 + toluen (98:2).

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że masę reakcyjną po reakcji hydrolizy i utleniania bezpośrednio zakwasza się 50% kwasem siarkowym lub solnym do pH 5–1,5.

3. Sposób według zastrz. 1–2, z n a m i e n n y t y m, że otrzymaną po zakwaszeniu sulfooksy ligninę (tzw. odpadkowe „ligniny powanilinowe”) odwapnia się przy użyciu wodnych roztworów chlorowodoru o stężeniu 2–10% HCL.

4. Sposób według zastrz. 1–3, z n a m i e n n y t y m, że otrzymaną częściowo zdepolimeryzowaną sulfooksy ligninę rozpuszcza się w wodorotlenku sodowym o stężeniu od 0,5 do 50%.

5. Sposób według zastrz. 1–4, z n a m i e n n y t y m, że otrzymaną sól sodową sulfooksy ligniny (lub odpadkowych „lignin powanilinowych”) suszy się w temperaturze 70°C w suszarni rozpyłowej.

6. Sposób według zastrz. 1–5, z n a m i e n n y t y m, że jako materiał wyjściowy do reakcji stosuje się odpadkowe ługi pocelulozowe siarczynowe zawierające lignosulfoniany.