

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033652**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.13

(51) Int. Cl. **C01B 33/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201890566

(22) Дата подачи заявки
2016.08.18

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

(31) **15184491.7**

(32) **2015.09.09**

(33) **EP**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/EP2016/069586**

(87) **WO 2017/042011 2017.03.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**КОМПАНИ ЭНДЮСТРИЕЛЬ ДЕ ЛЯ
МАТЬЕР ВЕЖЕТАЛЬ - КИМВ (FR)**

(72) Изобретатель:
**Бенжеллун Млайх Бушра, Дельма
Мишель, Лловера Лоранс (FR), Техадо
Этайо Альваро (ES)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) NUR SYAKILLA HASSAN ET AL: "Silica Extraction from Rice Husk by Warm Water Pretreatment", ADVANCED MATERIALS RESEARCH, vol. 1087, 1 February 2015 (2015-02-01), pages 309-315, XP055249059, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1087.309, page 310, paragraph 1 - page 310, paragraph 3

A. CARNELLI: "Biogenic Silica Production in Selected Alpine Plant Species and Plant Communities", ANNALS OF BOTANY., vol. 87, no. 4, 1 April 2001 (2001-04-01), pages 425-434, XP055249054, GB, ISSN: 0305-7364, DOI: 10.1006/anbo.2000.1355, page 426, column 2, paragraph 2 - page 427, column 1, paragraph 1

R. YUVAKKUMAR ET AL.: "High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method", JOURNAL OF EXPERIMENTAL NANOSCIENCE, vol. 9, no. 3, 4 July 2012 (2012-07-04), pages 272-281, XP055249061, GB, ISSN: 1745-8080, DOI: 10.1080/17458080.2012.656709 paragraph [2.1.]
WO-A2-2004073600

(57) Изобретение относится к способу извлечения диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала, включающему стадии, на которых: а) фракционируют лигноцеллюлозный растительный материал в присутствии кислого раствора с целью получения твердой фракции, содержащей целлюлозу, б) извлекают диоксид кремния из твердой фракции, полученной на стадии а), основным раствором при pH от 10 до 13 и температуре от 70 до 90°C с целью получения жидкой фазы, содержащей диоксид кремния, и твердой фазы, с) разделяют жидкую фазу и твердую фазу, полученные на стадии б), d) осаждают диоксид кремния, содержащийся в жидкой фазе, при pH от 5 до 6.

B1

033652

033652 B1

Область техники

Изобретение относится к способу и установке извлечения диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала.

Уровень техники

Диоксид кремния используют в большом количестве вариантов применения, будь то оптика, автомобилестроение или электроника.

В этих вариантах применения используют, главным образом, диоксид кремния минерального происхождения.

Однако существует другой немаловажный источник оксида кремния. Некоторые растительные материалы, такие как злаки, очень богаты диоксидом кремния. Так, рисовая солома может содержать более 10% диоксида кремния. Солома и мякина, получаемые вследствие разведения злаков, представляет собой значительный источник диоксида кремния. В сущности, эти растительные отходы используют лишь в небольшой степени, и когда их используют, наличие диоксида кремния отчасти ограничивает возможности их использования. В частности, диоксид кремния является основным препятствием для использования соломы злаков в производстве бумажной массы. Наиболее распространенная технология извлечения диоксида кремния из растительных отходов состоит в их сжигании. Однако качество получаемого в результате сжигания диоксида кремния довольно посредственное. Причина в том, что получаемый таким образом диоксид кремния характеризуется низкой степенью чистоты, а частицы оксида кремния имеют большой диаметр. Кроме того, сжигание этих отходов оказывает неблагоприятное влияние на окружающую среду. В частности, оно сопровождается выбросами оксидов серы и азота. Наконец, при сжигании отходов теряются полезные органические соединения, которые можно повторно использовать.

Цели изобретения

Изобретение направлено на преодоление, по меньшей мере, некоторых недостатков известных способов и установок извлечения диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала.

В частности, изобретение направлено на обеспечение, по меньшей мере в одном варианте своего осуществления, способа и установки извлечения диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала без разрушения сочетания других полезных соединений, присутствующих в этом растительном материале. В частности, изобретение направлено на обеспечение, по меньшей мере в одном варианте своего осуществления, способа и установки, благодаря которым становится возможным извлечение диоксида кремния, но при этом также бумажной массы, лигнина и/или сахаров.

Изобретение также направлено на обеспечение, по меньшей мере в одном варианте своего осуществления, способа и установки, благодаря которым становится возможным извлечение от 70 до 80% диоксида кремния, присутствующего в лигноцеллюлозном растительном материале.

Изобретение также направлено на обеспечение, по меньшей мере в одном варианте своего осуществления, способа и установки, благодаря которым становится возможным получение диоксида кремния высокой степени чистоты.

Изобретение также направлено на обеспечение, по меньшей мере в одном варианте своего осуществления, способа и установки, благодаря которым становится возможным получение диоксида кремния в форме частиц небольшого диаметра.

Сущность изобретения

С этой целью изобретение относится к способу извлечения диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала, отличающемуся тем, что он включает стадии, на которых:

- a) фракционируют лигноцеллюлозный растительный материал в присутствии кислого раствора с целью получения твердой фракции, содержащей целлюлозу;
- b) извлекают диоксид кремния из твердой фракции, полученной на стадии a), основным раствором при pH от 10 до 13 и температуре от 70 до 90°C с целью получения жидкой фазы, содержащей диоксид кремния, и твердой фазы;
- c) разделяют жидкую фазу и твердую фазу, полученные на стадии b);
- d) осаждают диоксид кремния, содержащийся в жидкой фазе, при pH от 5 до 6.

Настоящее изобретение также относится к диоксиду кремния, извлеченному в соответствии с данным способом.

Настоящее изобретение также относится к установке извлечения диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала, отличающейся тем, что она включает

блок фракционирования, включающий систему подачи кислого раствора, пригодный для разделения твердой фракции и жидкой фракции и включающий выпуск жидкой фракции и выпуск твердой фракции, при этом выпуск твердой фракции соединен с блоком извлечения;

блок извлечения, включающий систему подачи основного раствора, пригодный для разделения твердой фазы и жидкой фазы и включающий выпуск твердой фазы и выпуск жидкой фазы, при этом выпуск жидкой фазы соединен с блоком осаждения;

блок осаждения, включающий систему подачи кислого раствора.

Подробное описание изобретения

Первая стадия способа, соответствующего изобретению, включает фракционирование лигноцеллю-

лозного растительного материала в присутствии кислого раствора с целью получения твердой фракции, содержащей целлюлозу.

Лигноцеллюлозный растительный материал может представлять собой лигноцеллюлозный растительный материал любого типа, содержащий диоксид кремния. В частности, лигноцеллюлозный растительный материал может представлять собой солому и/или мякину злаков. Злаки богаты диоксидом кремния. Солома и мякина, являющиеся побочным результатом разведения злаков, образуют значительные количества сельскохозяйственных отходов, которые могут поступать постоянным по величине потоком. Злаки, используемые в способе, соответствующем изобретению, могут представлять собой, например, пшеницу, рис, маис или ячмень. Так лигноцеллюлозный растительный материал может представлять собой солому пшеницы или риса и/или мякину пшеницы или риса. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, лигноцеллюлозный растительный материал представляет собой солому пшеницы. В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения, лигноцеллюлозный растительный материал представляет собой солому риса. Последняя особенно богата диоксидом кремния.

Перед стадией фракционирования, предпочтительно, принимают меры к тому, чтобы влажность лигноцеллюлозного растительного материала была меньшей или равной 25 вес.% воды относительно сухого материала. Размол лигноцеллюлозного растительного материала, предпочтительно, осуществляют так, чтобы измельчить его до фрагментов или щепок длиной, по существу, от 0,5 до 20 см. Перед стадией фракционирования также возможно проведение предварительной пропитки лигноцеллюлозного материала при температуре по меньшей мере на 30°C меньшей, чем температура реакции. Пропитка путем погружения может быть проведена в течение времени от 10 до 30 мин в смеси муравьиной кислоты и уксусной кислоты.

Фракционирование лигноцеллюлозного материала в присутствии кислого раствора известно. В частности, подобное фракционирование и стадии перед фракционированием описаны в Заявках на патент WO00/68494, WO2009/092749 и WO2012/049054 на имя Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV).

Благодаря фракционированию растительного материала в кислой среде становится возможным удерживание диоксида кремния в твердой фазе, содержащей целлюлозу, чтобы извлечь его на следующей стадии. Этот тип фракционирования отличается от общей практики, в соответствии с которой, в случае растительного материала с высоким содержанием диоксида кремния, рекомендуется осуществлять фракционирование в основной среде, чтобы удалять диоксид кремния из целлюлозы непосредственно на стадии фракционирования и, тем самым, предотвращать помехи со стороны диоксида кремния извлечению целлюлозы, а также сахаров и лигнина, присутствующих в растительном материале.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения стадия а) фракционирования включает стадии, на которых:

a1) лигноцеллюлозный растительный материал приводят в контакт с кислым раствором с целью получения твердой фракции, содержащей целлюлозу, и жидкой фракции;

a2) разделяют твердую фракцию и жидкую фракцию, полученные на стадии a1).

Операция приведения лигноцеллюлозного растительного материала в контакт с кислым раствором может быть осуществлена при температуре от 50 до 115°C, предпочтительно от 95 до 110°C.

Предпочтительно операция приведения лигноцеллюлозного растительного материала в контакт с кислым раствором длится от 1 до 3 ч.

Кислый раствор стадии а) фракционирования может включать по меньшей мере одну органическую кислоту. В частности, кислый раствор стадии а) фракционирования может включать муравьиную кислоту и/или уксусную кислоту.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения, кислый раствор стадии а) фракционирования представляет собой раствор органической(их) кислоты(кислот), предпочтительно, раствор муравьиной кислоты и/или уксусной кислоты. Предпочтительно кислый раствор стадии а) фракционирования представляет собой смесь муравьиной кислоты и уксусной кислоты. Эта смесь муравьиной кислоты и уксусной кислоты может включать по меньшей мере 20 вес.% уксусной кислоты и по меньшей мере 50 вес.% муравьиной кислоты.

Фракционирование смесью муравьиной кислоты и уксусной кислоты позволяет исключить разрушение волокон целлюлозы, которое происходит при использовании только концентрированной муравьиной кислоты при нормальных условиях. Таким образом, сохраняется качество бумажной массы, которую можно будет получить из твердой фракции, содержащей целлюлозу, когда из нее будет извлечен диоксид кремния.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения, лигноцеллюлозный растительный материал соединяют со смесью муравьиной кислоты, содержащей по меньшей мере 5 вес.% уксусной кислоты, смесь нагревают до температуры реакции от 50 до 115°C, после этого твердую фракцию отделяют от жидкой фракции, содержащей, в частности, раствор исходной муравьиной кислоты, уксусной кислоты, растворенные мономерные и полимерные сахара, лигнины и уксусную кислоту, образовавшуюся из исходного лигноцеллюлозного растительного материала.

Обычно жидкая фракция, получаемая на стадии a1) разделения, содержит лигнин. Она также может

содержать сахар и/или гемицеллюлозу. Жидкая фракция может быть подвергнута обработке различными способами с целью извлечения некоторых содержащихся в ней соединений. В частности она может быть подвергнута обработке путем выпаривания с целью рециркуляции кислого раствора. Так, если на стадии а) используется смесь уксусной кислоты и муравьиной кислоты, она может быть извлечена из жидкой фракции, полученной на стадии а2). Эта смесь затем может быть рециркулирована на стадии, на которых требуется добавление кислого раствора этого типа.

Лигнин и сахара из жидкой фракции также могут быть подвергнуты очистке. Очищенный сахар может быть, в частности, подвергнут ферментированию с целью получения этанола. Способы очистки лигнина и сахара из жидкой фракции известны. В частности, они описаны в заявке на патент WO2011/154293 на имя CIMV.

Поскольку фракционирование проводят в кислой среде, диоксид кремния остается в твердой фракции и не переходит в жидкую фракцию. Следовательно, при дополнительной обработке жидкой фракции отсутствуют ограничения, связанные с присутствием диоксида кремния.

Твердая фракция, полученная на стадии а), содержит целлюлозу. Присутствующая в данной фракции целлюлоза, предпочтительно, состоит из большей части целлюлозы, присутствующей в лигноцеллюлозном растительном материале.

Вторая стадия способа, соответствующего изобретению, включает извлечение диоксида кремния из полученной на стадии а) твердой фракции основным раствором с pH от 10 до 13 при температуре от 70°C до 90°C с целью получения жидкой фазы, содержащей диоксид кремния, и твердой фазы.

На стадии извлечения диоксид кремния, присутствующий в твердой фракции, полученной на стадии а), растворяется в форме силиката. Таким образом, получают жидкую фазу, содержащую диоксид кремния, и твердую фазу, содержащую целлюлозу, однако, обедненную диоксидом кремния, то есть, очищенную от оксида кремния, который в ней присутствовал.

Стадия извлечения может длиться от 30 до 60 мин.

Изменение условий на этой стадии, в частности, pH на этой стадии позволяет регулировать количество остаточного лигнина и, следовательно, степень чистоты диоксида кремния.

Стадию б) извлечения осуществляют при pH от 10 до 13.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения, стадию б) извлечения осуществляют при pH от 10,5 до 12,5, предпочтительно, от 10,5 до 11,5.

В таком диапазоне pH возможно получать частицы оксида кремния с диаметром в несколько микрон. Влияние pH на стадии извлечения на размер частиц диоксида кремния особенно удивительно. Дело в том, что до сих пор считалось, что на диаметр влияют только параметры стадии осаждения.

Кроме того, pH также оказывает влияние на степень чистоты диоксида кремния. При pH извлечения от 10 до 11,5 возможно заметно уменьшить количество остаточного лигнина в диоксиде кремния.

Основной раствор на стадии б) извлечения, также именуемый экстрактым раствором, может представлять собой раствор гидроксида натрия или гидроксида калия.

Например, основной раствор на стадии б) извлечения может содержать от 2 до 5 вес.% NaOH. Предпочтительно он содержит 1,5 вес.% NaOH.

Третья стадия способа настоящего изобретения включает разделение жидкой фазы и твердой фазы, полученных на стадии б) извлечения.

Стадия разделения может осуществляться обычными способами разделения твердой и жидкой фаз, например, путем осаждения, фильтрации, например, при помощи фильтр-пресса или путем центрифугирования.

Способ настоящего изобретения может включать стадию концентрирования жидкой фазы после стадии с) разделения и до стадии d) осаждения с целью повышения выхода осаждения.

Предпочтительно, жидкую фазу концентрируют до содержания 10% сухого вещества.

Четвертая стадия способа настоящего изобретения включает осаждение диоксида кремния, содержащегося в жидкой фазе, при pH от 5 до 6. Осаждение диоксида кремния, содержащегося в жидкой фазе, может быть осуществлено непосредственно после стадии с) разделения без предшествующей стадии концентрирования или после стадии концентрирования. Предпочтительно стадию осаждения осуществляют после стадии концентрирования жидкой фазы. Путем оптимизации условий стадии б) извлечения может быть получен диоксид кремния заданной степени чистоты и с заданным диаметром частиц. Таким образом, благодаря настоящему способу, более нет необходимости в использовании особых условий осаждения, например, с целью уменьшения диаметра частиц диоксида кремния.

Осаждение диоксида кремния при pH от 5 до 6 может быть осуществлено путем добавления кислого раствора, предпочтительно, кислого раствора, полученного в результате рециркуляции жидкой фракции, полученной после стадии а2) разделения. Благодаря рециркуляции кислого раствора можно ограничить введение реагентов и, следовательно, стоимость процесса.

Точно так же, для ограничения потребления реагентов, кислый раствор, используемый на стадии фракционирования, также может представлять собой рециркулированную жидкую фракцию.

После того, как диоксид кремния осажден, он может быть промыт с целью удаления остаточных солей или любых других примесей.

Осажденный диоксид кремния затем может быть отфильтрован, например, путем фильтрации в центрифуге.

Затем диоксид кремния выводят для использования.

Изобретение также относится к диоксиду кремния, извлекаемому способом, описанным выше.

Диоксид кремния, извлеченный способом настоящего изобретения, имеет растительное происхождение.

Диоксид кремния, извлеченный способом настоящего изобретения, может содержать остаточный лигнин. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, способ может включать стадию сжигания диоксида кремния. Таким образом из диоксида кремния могут быть удалены неминеральные примеси, в частности, такие примеси, как остаточный лигнин.

Частицы диоксида кремния, извлекаемые способом настоящего изобретения, могут иметь средний диаметр от 3 до 200 мкм. Средний диаметр частиц изменяется в зависимости от условий извлечения. При рН от 10,5 до 11,5 может быть получен видимый средний диаметр от 1 до 10 мкм. Таким образом более нет необходимости в использовании дополнительных стадий, таких как разрушение ультразвуком, для уменьшения размера частиц.

Изобретение также относится к установке для реализации способа настоящего изобретения.

В частности, изобретение относится к установке извлечения диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала, отличающейся тем, что она включает

блок фракционирования, включающий систему подачи кислого раствора, пригодный для разделения твердой фракции и жидкой фракции и включающий выпуск жидкой фракции и выпуск твердой фракции, при этом выпуск твердой фракции соединен с блоком извлечения;

блок извлечения, включающий систему подачи основного раствора, пригодный для разделения твердой фазы и жидкой фазы и включающий выпуск твердой фракции и выпуск жидкой фазы, при этом выпуск жидкой фазы соединен с блоком осаждения;

блок осаждения, включающий систему подачи кислого раствора.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения выпуск жидкой фракции блока фракционирования соединен с блоком рециркуляции, пригодным для рециркуляции кислого раствора. Блок рециркуляции включает выпуск рециркулируемого кислого раствора, соединенный с системой подачи кислого раствора блока осаждения.

Далее изобретение поясняется со ссылкой на нижеследующие фигуры и примеры. Однако эти примеры и чертеж не следует интерпретировать как ограничивающие объем настоящего изобретения.

Чертеж

Чертеж представляет собой частичное схематичное изображение способа и установки, соответствующих изобретению.

Лигноцеллюлозный растительный материал подают по трубопроводу 1 в реактор 3, в котором лигноцеллюлозный растительный материал приводят в контакт с кислым раствором с целью получения твердой фракции, содержащей целлюлозу, и жидкой фракции, содержащей лигнин и сахар. Кислый раствор вводят в реактор 3 по трубопроводу 2. Сочетание жидкой и твердой фракций подают в пресс 4 для разделения этих двух фракций. Реактор 3 и пресс 4 образуют блок 3, 4 фракционирования.

Жидкую фракцию через выпуск 5 жидкой фракции направляют в блок рециркуляции 16. В нем жидкую фракцию подвергают обработке путем выпаривания с целью получения рециркулируемого кислого раствора. Этот раствор выводят по трубопроводу 17. Другие компоненты жидкой фракции, такие как лигнин или сахар, также могут быть выведены через выпуск 18 и очищены.

Твердую фракцию направляют в реактор извлечения по трубопроводу 6. В нем твердую фракцию приводят в контакт с основным экстрактным раствором, подаваемым по трубопроводу 8. Стадию извлечения проводят при рН от 10,5 до 11,5 и температуре от 70 до 90°C. Диоксид кремния, присутствующий в твердой фракции, затем растворяется в экстрактном растворе, образуя жидкую фазу, содержащую диоксид кремния, и твердую фазу, содержащую целлюлозу и обедненную диоксидом кремния.

Сочетание, состоящее из твердой фазы и жидкой фазы, затем подают в пресс 9 с целью их разделения. Реактор 7 извлечения и пресс 9 образуют блок 7,9 извлечения.

Отделенную таким образом твердую фазу отводят по трубопроводу 10. Эта твердая фаза может быть подвергнута обработке различными способами с целью извлечения ценной целлюлозы, которую она содержит.

Жидкую фазу концентрируют в блоке 12, затем проводят осаждение в блоке 13 осаждения путем регулирования рН до рН от 5 до 6. Регулирование рН осуществляют рециркулируемым кислым раствором, поступающим по трубопроводу 17.

Осажденный диоксид кремния затем фильтруют в блоке 14 фильтрации.

Диоксид кремния выводят по трубопроводу 15.

Пример

Материалы и методы

Фракционирование проводили раствором уксусная кислота/муравьиная кислота/вода в течение 3 ч при температуре 105°C и рН 3.

Стадию извлечения проводили 12 вес.% раствором гидроксида натрия в течение 60 мин при температуре 80°C и pH 10,5 или pH 12,5.

Стадию осаждения проводили 1% раствором уксусной кислоты в течение 10 мин при температуре 25°C и pH 5,5.

Результаты

Полученные результаты приведены в табл. 1 ниже.

Таблица 1

Частицы диоксида кремния	Извлечение при pH 10,5	Извлечение при pH 12,5
Средний диаметр лазерным методом измерения размера частиц	4,8 мкм	176 мкм
Удельная поверхность методом BET*	155,93 м ² /г	413,46 м ² /г
Суммарный объем пор методом адсорбции ВЈН**	0,28 см ³ /г	1,21 см ³ /г
Средний диаметр пор методом адсорбции ВЈН**	8,2282 нм	11,0661 нм
Медианный диаметр пор	0,9441 нм	0,9326 нм

*Brunauer-Emmett-Teller.

**Barrett-Joyner-Halenda.

Эти результаты показывают, что размер частиц диоксида кремния значительно уменьшается с уменьшением pH экстрактивного раствора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала, включающий стадии, на которых:

а) фракционируют лигноцеллюлозный растительный материал в присутствии раствора муравьиной кислоты и/или уксусной кислоты с получением твердой фракции, содержащей целлюлозу, при этом стадия а) фракционирования включает стадии, на которых:

а1) лигноцеллюлозный растительный материал приводят в контакт с кислым раствором с получением твердой фракции, содержащей целлюлозу, и жидкой фракции,

а2) разделяют твердую фракцию и жидкую фракцию, полученные на стадии а1);

б) извлекают диоксид кремния из твердой фракции, полученной на стадии а), основным раствором при pH от 10 до 13 и температуре от 70 до 90°C с получением жидкой фазы, содержащей диоксид кремния, и твердой фазы;

с) разделяют жидкую фазу и твердую фазу, полученные на стадии б);

д) осаждают диоксид кремния, содержащийся в жидкой фазе, при pH от 5 до 6 добавлением кислого раствора.

2. Способ извлечения диоксида кремния по п.1, в котором стадию б) извлечения осуществляют при pH от 10,5 до 11,5.

3. Способ извлечения диоксида кремния по п.1 или 2, в котором стадию д) осаждения осуществляют кислым раствором, полученным путем рециркуляции жидкой фракции, полученной после стадии а2) разделения.

4. Способ извлечения диоксида кремния по любому из пп.1-3, в котором основной раствор стадии б) извлечения включает 1,5 вес.% NaOH.

5. Способ извлечения диоксида кремния по любому из пп.1-4, в котором лигноцеллюлозный растительный материал представляет собой солому и/или мякину злаков.

6. Способ извлечения диоксида кремния по любому из пп.1-5, дополнительно включающий стадию фильтрации диоксида кремния, осажденного на стадии д).

