

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038783**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.10.19

(51) Int. Cl. **C08L 97/02 (2006.01)**
C08L 1/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991929

(22) Дата подачи заявки
2018.02.16

(54) **СПОСОБ ОДНОВРЕМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИГНИНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ БИОМАССЫ И ЭЛАСТОМЕР, АРМИРОВАННЫЙ СМЕСЬЮ ЛИГНИНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

(31) **17159836.0**

(56) **WO-A1-2017042011**
WO-A1-2016039213
US-A-5735916
CN-A-101235604
WO-A1-2010012124
WO-A1-2014012924

(32) **2017.03.08**

(33) **EP**

(43) **2020.01.31**

(86) **PCT/EP2018/053868**

(87) **WO 2018/162207 2018.09.13**

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

(72) Изобретатель:
Бенжеллун Млайах Бушра, Дельма
Мишель (FR)

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

(57) Изобретение относится к способу одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала, отличающемуся тем, что он включает стадии: а) фракционирования лигноцеллюлозного материала в присутствии раствора кислоты, так чтобы получить твердую фракцию, содержащую целлюлозу, остаточный лигнин и диоксид кремния; б) извлечения одновременно лигнина и диоксида кремния из твердой фракции, полученной на стадии а), с помощью щелочного раствора при рН между 10 и 13 и при температуре между 70 и 90°C, так чтобы получить жидкую фазу, содержащую лигнин и диоксид кремния, и твердую фазу; с) разделения жидкой фазы и твердой фазы, полученных на стадии б), d) соосаждения смеси лигнина и диоксида кремния, находящихся в жидкой фазе, при рН между 5 и 6.

B1

038783

038783

B1

Область техники изобретения

Изобретение относится к способу одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния, в частности химически немодифицированного лигнина и диоксида кремния, из лигноцеллюлозного растительного материала и к использованию полученной смеси в качестве армирующего наполнителя для механического армирования эластомерных полимеров.

Уровень техники

Армирование эластомеров наполнителем является областью интереса в разных отраслях промышленности, например, для каучуковой индустрии. Наполненный каучук широко используют в таких областях применения, как шины и противовибрационные системы. Двумя наиболее часто встречающимися наполнителями являются углеродная сажа и диоксид кремния.

Диоксид кремния используют в качестве активного наполнителя в эластомерах. Он может быть использован как он есть или быть силанизирован перед применением. Силанизация диоксида кремния снижает время вулканизации эластомера и повышает взаимодействие матрицы наполнитель/полимер.

Рецептуры эластомеров обычно содержат меньше чем 100 частей на сто частей каучука (ч./100 ч. каучука) активной загрузки (то есть углеродной сажи или диоксида кремния). В общем случае смеси содержат приблизительно 50 ч./100 ч. каучука активной загрузки. Такие наполнители содержат от 0 до 100% диоксида кремния.

Наилучший компромисс между добавлением диоксида кремния и механическими свойствами эластомера получают в случае от 20 до 30 ч./100 ч. каучука диоксида кремния (и от 30 до 20 ч./100 ч. каучука углеродной сажи). Это количество может меняться в зависимости от природы используемой эластомерной матрицы.

Таким образом, в большинстве случаев наиболее хорошую рецептуру получают со смесью углеродная сажа/диоксид кремния 50:50.

Добавление диоксида кремния к рецептурам делает возможным повысить твердость (или жесткость), прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, эластомерной рецептуры.

Диоксид кремния, используемый в эластомерах, обычно имеет минеральное происхождение. Однако существует другой важный источник диоксида кремния. Злаки являются богатым источником диоксида кремния. Например, рисовая солома может содержать больше чем 10% диоксида кремния. Следовательно, солома и мякина злаковых представляют собой важный источник диоксида кремния. Фактически такие материалы отходов используют весьма мало, а если и используют, то их применение часто ограничено из-за присутствия диоксида кремния. Диоксид кремния является, в частности, основной помехой для применения злаковой соломы при производстве бумажной пульпы. Наиболее обычной методикой выделения диоксида кремния из растительных отходов является их сжигание. Однако качество диоксида кремния, полученного сжиганием, плохое. Причина состоит в том, что диоксид кремния, полученный сжиганием, имеет низкую чистоту, и частицы диоксида кремния имеют большой диаметр. Кроме того, сжигание таких отходов отрицательно влияет на окружающую среду из-за выбросов серы и оксида азота. Более того, сжигание таких отходов приводит к потере полезных органических соединений, которые могли бы быть использованы повторно.

Углеродную сажу производят неполным сжиганием тяжелых нефтяных продуктов. Ее замена, частично или полностью, наполнителем из биоисточников представляет большой интерес.

Использование химически немодифицированного, недеградированного и чистого лигнина (здесь и далее Biolignin™) в качестве заменителя углеродной сажи для механического армирования эластомерных полимеров уже описано в документе WO 2014/012924. Специфические физико-химические свойства немодифицированного лигнина в публикации WO 2014/012924 подтверждают его потенциал в качестве прекрасного заменителя углеродной сажи в полимерных эластомерных структурах.

Таким образом, существует потребность в разработке способа получения экологически приемлемого продукта из биоисточника, получаемого из растительного материала, например, из сельскохозяйственных побочных продуктов, причем указанный продукт из биоисточника способен улучшать механическое армирование эластомерных полимеров, особенно твердость или жесткость, прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве.

Также существует потребность в экологически приемлемом продукте из биоисточника, получаемом из растительного материала, для использования в качестве армирующего наполнителя для механического армирования эластомерных полимеров на замену углеродной сажи, которую производят путем неполного сжигания тяжелых нефтяных продуктов.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния, в частности смеси химически немодифицированного лигнина и диоксида кремния, более конкретно смеси Biolignin™ и диоксида кремния, из лигноцеллюлозного растительного материала.

Настоящее изобретение также относится к использованию смеси лигнина и диоксида кремния, в частности смеси химически немодифицированного лигнина и диоксида кремния, более конкретно смеси Biolignin™ и диоксида кремния, полученной способом по изобретению, в качестве армирующего напол-

нителя для механического армирования эластомерных полимеров.

Настоящее изобретение также относится к эластомеру, содержащему смесь лигнина и диоксида кремния, в частности смесь химически немодифицированного лигнина и диоксида кремния, более конкретно смесь Biolignin™ и диоксида кремния, полученную способом по изобретению.

Настоящее изобретение также дополнительно относится к смеси лигнина и диоксида кремния, в частности к смеси химически немодифицированного лигнина и диоксида кремния, более конкретно к смеси Biolignin™ и диоксида кремния, полученной способом по изобретению.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала, отличающемуся тем, что он включает стадии:

а) фракционирования лигноцеллюлозного растительного материала в присутствии раствора кислоты так, чтобы получить твердую фракцию, содержащую преимущественно целлюлозу, остаточный лигнин и диоксид кремния;

б) извлечения одновременно лигнина и диоксида кремния из твердой фракции, полученной на стадии а), щелочным раствором при pH между 10 и 13 и при температуре между 70 и 90°C так, чтобы получить жидкую фазу, содержащую лигнин и диоксид кремния, и твердую фазу;

с) разделения жидкой фазы и твердой фазы, полученных на стадии б),

д) соосаждения смеси лигнина и диоксида кремния, которые находятся в жидкой фазе, при pH между 5 и 6.

Настоящее изобретение также относится к смеси лигнина и диоксида кремния, полученной в соответствии с таким способом.

Лигнин, извлеченный одновременно с диоксидом кремния в соответствии со способом по изобретению, предпочтительно представляет собой химически немодифицированный лигнин и более предпочтительно Biolignin™. Такие лигнины хорошо описаны в документе WO 2014/012924.

Первая стадия способа в соответствии с изобретением включает фракционирование лигноцеллюлозного материала в присутствии раствора кислоты так, что получают твердую фракцию, содержащую целлюлозу.

Лигноцеллюлозный растительный материал может представлять собой любой тип лигноцеллюлозного растительного материала, который содержит лигнин и диоксид кремния. В частности, лигноцеллюлозный растительный материал может представлять собой злаковую солому и/или мякину. Злаки обогащены лигнином и диоксидом кремния. В результате повышается ценность соломы и мякины, которые являются сельскохозяйственными побочными продуктами. Злаки, используемые в способе в соответствии с изобретением, например, могут представлять собой пшеницу, рис, кукурузу или ячмень, рожь, овес, тритикале и др. Таким образом, лигноцеллюлозным растительным материалом может быть пшеничная или рисовая солома и/или пшеничная или рисовая мякина. В соответствии с вариантом осуществления лигноцеллюлозным растительным материалом является пшеничная солома. В соответствии с другим вариантом осуществления лигноцеллюлозный растительный материал представляет собой рисовую солому. Последняя особенно обогащена диоксидом кремния.

Перед стадией фракционирования необходимо позаботиться о том, чтобы влажность лигноцеллюлозного растительного материала составляла меньше чем или была равна 25 мас.% воды относительно сухого материала. Лигноцеллюлозный сырьевой материал предпочтительно измельчают и уменьшают до фрагментов, или обломков, или стружек по длине фактически между 0,5 и 20 см. Перед проведением стадии фракционирования также возможно, что лигноцеллюлозный растительный материал может быть предварительно пропитан при температуре, по меньшей мере, на 30°C ниже, чем температура реакции. Пропитка погружением может быть проведена в течение от 10 до 30 мин в смеси муравьиная кислота/уксусная кислота. Реакции пропитки и фракционирования предпочтительно проводят при атмосферном давлении.

Фракционирование лигноцеллюлозного растительного материала в растворе кислоты известно. Такое фракционирование и стадии перед таким фракционированием описаны, например, в документах WO 00/68494, WO 2009/092749 и WO 2012/049054 (Compagnie Industrielle de la Matiere Vegetale (CIMV)).

Фракционирование растительного материала в кислой среде удерживает часть лигнина и диоксида кремния в твердой фракции, содержащей целлюлозу, делая возможным их извлечение на последующей стадии. Такой тип фракционирования противоположен обычной практике, при которой в случае растительного материала, имеющего высокое содержание диоксида кремния, рекомендуется проводить фракционирование в щелочной среде, чтобы удалить диоксид кремния именно со стадии фракционирования целлюлозы и, таким образом, предупредить вмешательство диоксида кремния в извлечение целлюлозы, Сахаров и лигнина, присутствующих в материале.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления стадия фракционирования а) включает этапы:

a1) введения лигноцеллюлозного растительного материала в контакт с раствором кислоты так, чтобы получить твердую фракцию, содержащую целлюлозу, и жидкую фракцию,

a2) разделения твердой фракции и жидкой фракции, полученных на этапе a1).

Операция, в которой лигноцеллюлозный растительный материал, вводят в контакт с раствором кислоты, может быть проведена при температуре между 50 и 115°C, предпочтительно между 95 и 110°C.

Предпочтительно операция, в которой лигноцеллюлозный растительный материал вводят в контакт с раствором кислоты, имеет продолжительность от 1 до 3 ч.

Раствор кислоты стадии фракционирования а) может содержать, по меньшей мере, одну органическую кислоту. Раствор кислоты стадии фракционирования а) может, например, содержать муравьиную кислоту и/или уксусную кислоту.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления раствор кислоты стадии фракционирования а) представляет собой раствор органических(ой) кислот(ы), предпочтительно раствор муравьиной кислоты и уксусной кислоты. Предпочтительно раствор кислоты стадии фракционирования а) представляет собой смесь муравьиной кислоты и уксусной кислоты. Такая смесь муравьиной кислоты и уксусной кислоты может содержать по меньшей мере 50 мас.% уксусной кислоты и по меньшей мере 20 мас.% муравьиной кислоты.

Фракционирование смесью уксусной кислоты и муравьиной кислоты делает возможным исключить повреждение целлюлозных волокон, которое происходит с одной концентрированной муравьиной кислотой при обычных условиях применения. Следовательно, сохраняется качество целлюлозной пульпы, которая будет получена из твердой фракции, содержащей целлюлозу, после извлечения диоксида кремния и лигнина. Качество продуктов, то есть лигнина и Сахаров, которые будут получены из жидкой фракции, также сохраняется.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления лигноцеллюлозный растительный материал вводят в контакт со смесью муравьиной кислоты, содержащей по меньшей мере 5 мас.% уксусной кислоты. Комбинацию доводят до температуры реакции между 50 и 115°C.

Твердую фракцию затем отделяют от жидкой фракции, содержащей, например, в растворе исходные муравьиную кислоту и уксусную кислоту, растворенные мономерные и полимерные сахара, лигнины и уксусную кислоту, которая возникает из исходного лигноцеллюлозного растительного материала.

Как правило, жидкая фракция, полученная при проведении стадии разделения a1), содержит лигнин. Также она может содержать сахар и/или гемицеллюлозу. Такая жидкая фракция может быть подвергнута различным обработкам, чтобы извлечь некоторые соединения, которые она содержит. В частности, она может быть обработана, например, упариванием, чтобы рециркулировать раствор кислоты. Таким образом, если смесь уксусной кислоты и муравьиной кислоты используют при проведении стадии а), она может быть выделена из жидкой фракции, полученной на стадии a2). Такую смесь затем можно рециркулировать на стадии, требующие добавления раствора кислоты такого типа.

Лигнин и сахара такой жидкой фракции также могут быть очищены. Очищенный таким образом сахар, в частности, может быть ферментирован с получением этанола. Способы очистки лигнина и сахара из такой жидкой фракции известны. Они, например, описаны в документе WO 2011/154293 (CIMV).

Так как фракционирование происходит в кислой среде, диоксид кремния и остаточный лигнин остаются в твердой фракции и не выгружаются в жидкую фракцию. Следовательно, необязательные обработки такой жидкой фракции более не имеют недостатков из-за присутствия диоксида кремния.

Твердая фракция, полученная при проведении стадии а), содержит целлюлозу. Целлюлоза, включенная в эту фракцию, предпочтительно состоит в основном из целлюлозы, находящейся в лигноцеллюлозном растительном материале.

Вторая стадия способа в соответствии с изобретением включает извлечение остаточного лигнина и диоксида кремния из твердой фракции, полученной на стадии а), щелочным раствором при pH между 10 и 13 и при температуре между 70 и 90°C, так что получают жидкую фазу, содержащую диоксид кремния, и твердую фазу.

При проведении такой стадии извлечения диоксид кремния, присутствующий в твердой фракции, полученной на стадии а), растворяется в форме силиката. Лигнин, присутствующий в твердой фракции стадии а), также солюбилизируется на стадии извлечения. Затем получают жидкую фазу, содержащую диоксид кремния и лигнин, и твердую фазу, содержащую главным образом целлюлозу.

Стадия извлечения может иметь продолжительность от 30 до 60 мин.

Стадию извлечения б) проводят при pH между 10 и 13.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления стадию извлечения б) проводят при pH между 10,5 и 12,5, предпочтительно между 10,5 и 11,5.

Такой интервал значений pH делает возможным получение частиц диоксида кремния и лигнина с диаметром в несколько микрометров. Роль pH при проведении стадии извлечения относительно размера частиц диоксида кремния и лигнина особенно удивительна. Это связано с тем, что до сих пор только параметры стадии осаждения, по-видимому, влияли на диаметр частиц.

Щелочной раствор стадии извлечения б), также называемый экстракционным раствором, может представлять собой раствор гидроксида натрия или гидроксида калия.

Щелочной раствор стадии извлечения б), например, может содержать между 2 и 5 мас.% NaOH. Предпочтительно раствор содержит 1,5 мас.% NaOH.

Третья стадия способа в соответствии с изобретением включает разделение жидкой фазы и твердой фазы, которые получены на стадии извлечения б).

Такая стадия разделения может быть проведена с помощью хорошо известных технологий разделения (твердое вещество)-жидкость, например, путем разделения осаждением, фильтрованием, например, с помощью фильтр-пресса, или центрифугированием.

Способ в соответствии с изобретением может включать стадию концентрирования жидкой фазы после стадии разделения с) и перед стадией соосаждения d) для повышения выхода при соосаждении.

Предпочтительно жидкую фазу концентрируют так, чтобы она содержала 10% сухого материала.

Четвертая стадия способа в соответствии с изобретением включает соосаждение вместе диоксида кремния и лигнина, находящихся в жидкой фазе, при pH между 5 и 6. Соосаждение диоксида кремния и лигнина, находящихся в жидкой фазе, может быть проведено непосредственно после стадии разделения с) без предварительной стадии концентрирования или после стадии концентрирования. Предпочтительно стадию соосаждения проводят после стадии концентрирования жидкой фазы. За счет оптимизации условий стадии извлечения б) получают диоксид кремния и лигнин с желаемой чистотой и желаемого размера частиц. Таким образом, в соответствии с этим способом больше нет необходимости использовать специальные условия соосаждения, например, чтобы уменьшить диаметр частиц диоксида кремния и лигнина.

Соосаждение диоксида кремния и лигнина при pH между 5 и 6 может быть проведено путем добавления раствора кислоты, предпочтительно раствором кислоты, полученным путем рециркуляции жидкой фракции, полученной после стадии разделения а2). Рециркуляция раствора кислоты дает возможность уменьшить расход реагента и, следовательно, стоимость процесса.

Аналогично, чтобы уменьшить расход реагента, раствор кислоты, используемой при проведении стадии фракционирования, может также брать начало от рециркуляции жидкой фракции.

После совместного соосаждения лигнина и диоксида кремния полученная смесь может быть промыта для удаления остаточных солей или любой другой примеси.

Соосажденные совместно диоксид кремния и лигнин могут быть затем отфильтрованы, например, путем фильтрования на центрифуге.

Затем смесь лигнина и диоксида кремния выделяют.

Массовое отношение лигнин/(диоксид кремния) полученной смеси находится между 85:15 и 50:50.

Диоксид кремния, извлеченный в соответствии со способом по изобретению, имеет растительное происхождение. В контексте настоящего изобретения такой диоксид кремния также может быть обозначен как "биодиоксид кремния".

Частицы диоксида кремния смеси лигнин/(диоксид кремния), полученной в соответствии со способом по изобретению, могут показывать средний диаметр, также известный как d_{50} , от 3 до 200 мкм. Средний диаметр частиц меняется в виде функции условий извлечения. При pH между 10,5 и 11,5 может быть получен кажущийся средний диаметр от 1 до 10 мкм. Таким образом, больше нет необходимости использовать дополнительные стадии, такие как обработка ультразвуком, чтобы уменьшить размер частиц.

Лигнин в смеси лигнин/(диоксид кремния) предпочтительно представляет собой химически немодифицированный лигнин с доступными функциональными группами, как показано в документе WO 2014/012924. Более предпочтительно лигнин в смеси лигнин/(диоксид кремния) представляет собой Biolignin™. Различные характеристики Biolignin™ описаны в документе WO 2014/012924.

Лигнин, предпочтительно Biolignin™, присутствующий в смесях лигнин/(диоксид кремния), полученной способом по изобретению, имеет d_{50} от 10 до 400 мкм.

Распределение частиц по размерам d_{50} , также известное как медианный диаметр, представляет собой величину размера частиц при 50% в кумулятивном распределении. Например, если $d_{50}=10$ мкм, то 50% частиц в образце больше чем 10 мкм и 50% меньше чем 10 мкм.

Изобретение также относится к смеси лигнина и диоксида кремния, полученной в соответствии со способом по изобретению. Лигнин предпочтительно представляет собой химически немодифицированный лигнин и более предпочтительно Biolignin™.

Настоящее изобретение также относится к применению смеси лигнина и диоксида кремния, полученной в соответствии со способом по изобретению, в качестве армирующего наполнителя для механического армирования эластомерных полимеров.

Настоящее изобретение также относится к эластомеру, содержащему смесь лигнина и диоксида кремния, полученную в соответствии со способом по изобретению.

Установка для одновременного извлечения диоксида кремния и лигнина из лигноцеллюлозного растительного материала, представлена на фиг. 1.

Такая установка включает узел фракционирования, включающий подачу раствора кислоты, приемлемый для разделения твердой фракции и жидкой фракции, и включающий выходное отверстие жидкой фракции и выходное отверстие твердой фракции, причем выходное отверстие твердой фракции соединено с узлом извлечения; узел извлечения, включающий подачу щелочного раствора, приемлемый для раз-

деления твердой фазы и жидкой фазы, и включающий выходное отверстие твердой фазы и выходное отверстие жидкой фазы, причем выходное отверстие жидкой фазы соединено с узлом осаждения; узел осаждения, включающий подачу раствора кислоты.

Выходное отверстие жидкой фракции узла фракционирования соединено с узлом рециркуляции, приемлемым для рециркуляции раствора кислоты. Узел рециркуляции имеет выходное отверстие рециркулированной кислоты, соединенное с подачей раствора кислоты узла осаждения.

Изобретение ниже проиллюстрировано с помощью чертежа и примеров. Однако эти примеры и фигуру не следует интерпретировать, как ограничивающие объем настоящего изобретения.

Фигура предоставляет частичный и схематичный вид способа в соответствии с изобретением и установкой для реализации изобретения.

Лигноцеллюлозный растительный материал вводят через трубу 1 в реактор 3, в котором лигноцеллюлозный растительный материал вводят в контакт с раствором кислоты с получением твердой фракции, содержащей целлюлозу, и жидкой фракции, содержащей лигнин и сахар. Раствор кислоты вводят в реактор 3 через трубу 2. Комбинацию, содержащую жидкую и твердую фракции, переводят на пресс 4 для разделения двух фракций. Реактор 3 и пресс 4 образуют узел фракционирования 3, 4.

Жидкую фракцию направляют на узел рециркуляции 16 через выходное отверстие жидкой фракции 5. Жидкую фракцию в нем обрабатывают упариванием с получением рециркулированного раствора кислоты. Этот раствор выводят через трубу 17. Другие составляющие жидкой фракции также выделяют через выходное отверстие 18 и очищают.

Твердую фракцию направляют в реактор извлечения через трубу 6. Твердую фракцию в реакторе вводят в контакт с щелочным экстракционным раствором, вводимом через трубу 8. Такую стадию извлечения проводят при pH между 10,5 и 11,5 при температуре между 70 и 90°C. Диоксид кремния и лигнин, присутствующие в твердой фракции, затем растворяют в экстракционном растворе, получая жидкую фазу, содержащую диоксид кремния и лигнин, и твердую фазу, содержащую целлюлозу и обедненную по диоксиду кремния и лигнину.

Комбинацию, содержащую твердую фазу и жидкую фазу, затем вводят в пресс 9 для их разделения. Реактор извлечения 7 и пресс 9 образует узел извлечения 7,9.

Отделенную таким способом твердую фазу выводят через трубу 10. Эта твердая фаза может быть подвергнута различным обработкам для выделения ценной целлюлозы, находящейся ней.

Жидкую фазу, содержащую лигнин и диоксид кремния, концентрируют в узле 12 и затем осаждают в узле осаждения 13 путем регулирования pH до pH между 5 и 6. Регулирование pH проводят с помощью рециркулированного раствора кислоты, получаемого из трубы 17.

Смесь соосажденных лигнина и диоксида кремния затем отфильтровывают в узле фильтрования 14. Соосажденную смесь лигнина и диоксида кремния выводят через трубу 15.

Примеры

I. Смеси Biolignin™/(диоксид кремния).

Смеси Biolignin™/(диоксид кремния) по изобретению готовят с Biolignin™, который описан в документе WO 2014/012924, и диоксидом кремния (далее или биодиоксид кремния или диоксид кремния CIMV), который определен ниже (табл. 3).

Для сравнения со смесями по изобретению готовят смеси Biolignin™ с коммерчески доступным диоксидом кремния (Aegosil™) путем смешения двух порошков и испытывают (табл. 1 и 2).

I.1. Biolignin™ 400 мкм/(промышленный диоксид кремния) (табл. 1).

	Эталон	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4
Свойства	Углеродная сажа (N220) 100 ч./100 ч. каучука	Biolignin™ 400 мкм 100 ч./100 ч. каучука	Biolignin™ 400 мкм 50 ч./100 ч. каучука	Biolignin™ 400 мкм 75 ч./100 ч. каучука	Biolignin™ 400 мкм 85 ч./100 ч. каучука
	Твердость (по Шору А)	88	-2%	5%	2%
Прочность при разрушении (Н)	138,76	-44%	-22%	-19%	-21%

Твердость эластомеров, армированных Biolignin™, очень близка к твердости эталона, армированного углеродной сажей. Эту твердость улучшают путем добавления в рецептуру диоксида кремния.

Прочность при растяжении эластомера, армированного Biolignin™ (опыт 0), падает на 44% по сравнению с эталоном (армированным углеродной сажей).

В случае рецептур, содержащих Biolignin™, имеющих d_{50} 400 мкм (опыты 1-3), полученные эластомеры имеют пониженную прочность при растяжении приблизительно на 20% относительно эталона независимо от количества добавленного диоксида кремния.

1.2. Biolignine 10 мкм/(промышленный диоксид кремния) (табл. 2).

Свойства	Эталон	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
	Углеродная сажа (N220) 100 ч./100 ч.	Углеродная сажа (N220) 100 ч./100 ч.	Biolignin™ 10 мкм 50 ч./100 ч. каучука+промышленный	Biolignin™ 10 мкм 75 ч./100 ч. каучука+промышленный
	каучука	диоксид кремния 50 ч./100 ч. каучука	диоксид кремния 25 ч./100 ч. каучука	диоксид кремния 15 ч./100 ч. каучука
Твердость (по Шору А)	88	6%	0%	0%
Прочность при разрушении (Н)	138,76	-20%	-28%	-32%

В случае рецептур, содержащих Biolignin™, имеющих d_{50} 10 мкм (опыты 4-6), количество добавленного диоксида кремния, как оказывается, имеет незначительное влияние на прочность при растяжении конечного эластомера. Действительно, прочность при растяжении, как оказывается, растет с количеством добавленного диоксида кремния.

1.3. Смесь Biolignin 10 мкм/биодиоксид кремния в соответствии с изобретением (табл. 3).

Свойства	Эталон	Опыт 7	Опыт 8
	Углеродная сажа (N220) 100 ч./100 ч. каучука	Углеродная сажа (N220) 100 ч./100 ч. каучука	Biolignin™ 10 мкм 50 ч./100 ч. каучука+биодиоксид кремния 50 ч./100 ч. каучука
Твердость (по Шору А)	88	0%	1%
Прочность при разрушении (Н)	138,76	-10%	-25%

Как видно из табл. 3, прочность при растяжении улучшают путем добавления в рецептуру биодиоксида кремния (опыты 7 и 8). Биодиоксид кремния добавляют на уровне от 15 до 50 ч./100 ч. каучука.

Использование диоксида кремния, извлеченного по способу CIMV (биодиоксид кремния или диоксид кремния CIMV), вместо промышленного диоксида кремния в рецептуре (опыты 7 и 8) дополнительно улучшает прочность при растяжении конечных эластомеров.

Рецептура "опыта 7", содержащая 50 ч./100 ч. каучука Biolignin™ и 50 ч./100 ч. каучука диоксида кремния CIMV, делает возможным получение эластомера с твердостью, по меньшей мере, эквивалентной твердости эталона (то есть углеродной сажи) и прочность при растяжении, уменьшенной только на 10% в сравнении с углеродной сажей.

II. Одновременное извлечение смеси Biolignin™/био-диоксид кремния для применения в качестве армирующего наполнителя для эластомера.

Для оптимизации влияния армирования смесью Biolignin™/биодиоксид кремния извлечение смеси Biolignin™/биодиоксид кремния проводят методом CIMV. Для оптимального армирования массовое отношение Biolignin™/биодиоксид кремния в смеси находится между 85:15 и 50:50 (ч./100 ч. каучука).

Извлечение и сосаждение смеси Biolignin™/Биодиоксид кремния.

Для получения смеси по изобретению с соответствующим массовым отношением, то есть 85:15 и 50:50 (ч./100 ч. каучука), извлечение проводят при следующих условиях.

А) Извлечение уксусной кислотой/муравьиной кислотой/водой из лигноцеллюлозной биомассы (то есть пшеничной соломы).

Стадию фракционирования проводят с помощью раствора уксусная кислота/муравьиная кисло-

та/вода в течение периода времени 3 ч при температуре 105°C и при pH 3.

В) Извлечение в щелочной среде диоксида кремния (биодиоксида кремния) и Biolignin™.

Стадию извлечения проводят с помощью 12%-ного (мас.) раствора гидроксида натрия в течение периода времени 60 мин при температуре 80°C и при pH 10,5 или 12,5.

С) Соосаждение смеси Biolignin™/биодиоксид кремния в кислой среде.

Стадию соосаждения проводят с помощью 1%-ного раствора уксусной кислоты в течение периода времени 10 мин при температуре 25°C и при pH 5,5.

Biolignin™, полученный способом извлечения и соосаждения по изобретению, имеет d_{50} от 10 до 400 мкм, удельную площадь поверхности между 0,5 и 5 м²/г и предпочтительно между 1 и 2,5 м²/г.

Некоторые другие характеристики Biolignin™:

указанный лигнин имеет низкую молекулярную массу и Mw которого находится между 700 и 2000 г/моль;

указанный лигнин имеет показатель полидисперсности равный приблизительно 1,3;

указанный лигнин содержит доступные функциональные группы, выбираемые из группы, включающей алифатические гидроксилы, фенольные гидроксилы и карбоновые кислоты;

алифатические гидроксилы присутствуют в количестве от 1,5 до 3,0 ммоль/г, предпочтительно в количестве 2,3 ммоль/г;

фенольные гидроксилы присутствуют в количестве от 1,1 до 2,0 ммоль/г, предпочтительно не меньше чем 1,1 ммоль/г;

карбоновые кислоты присутствуют в количестве от 0,5 до 1,5 ммоль/г, предпочтительно в количестве равном приблизительно 1,0 ммоль/г.

Биодиоксид кремния, полученный способом извлечения и соосаждения по изобретению, имеет следующие характеристики:

Частицы био-диоксида кремния	Извлечение при pH 10,5	Извлечение при pH 12,5
Средний диаметр (лазерное определение размера частиц)	4,8 мкм	176 мкм
Удельная поверхность по методу БЭТ	155,93 м ² /г	413,46 м ² /г
Кумулятивный объем пор по методу адсорбции БДХ	0,28 см ³ /г	1,21 см ³ /г
Средний диаметр пор по методу адсорбции БДХ	8,23 нм	11,07 нм
Медианный диаметр пор	0,94 нм	0,93 нм

Такие результаты показывают, что размер частиц диоксида кремния уменьшается значительно со значением pH экстракционного раствора.

Использование смеси Biolignin™/биодиоксид кремния по изобретению для армирования эластомера.

Полученная смесь Biolignin™/биодиоксид кремния имеет массовое отношение от 50:50 до 85:15 (ч./100 ч. каучука) и используется для армирования эластомера.

Эластомер, армированный смесью Biolignin™/биодиоксид кремния, имеет твердость, эквивалентную или больше чем твердость эластомера, армированного только эталоном (углеродной сажой); и значения прочности при растяжении, по меньшей мере, равны значениям в случае смеси Biolignin™/биодиоксид кремния, показанной в табл. 3.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния из лигноцеллюлозного растительного материала, отличающийся тем, что он включает стадии:

а) фракционирования лигноцеллюлозного материала в присутствии раствора кислоты, содержащего по меньшей мере 50 мас.% уксусной кислоты и по меньшей мере 20 мас.% муравьиной кислоты, так чтобы получить твердую фракцию, содержащую целлюлозу, остаточный лигнин и диоксид кремния;

б) извлечения одновременно лигнина и диоксида кремния из твердой фракции, полученной на стадии а), щелочным раствором при pH между 10 и 13 и при температуре между 70 и 90°C, так чтобы получить жидкую фазу, содержащую лигнин и диоксид кремния, и твердую фазу;

с) разделения жидкой фазы и твердой фазы, полученных на стадии б),

д) соосаждения смеси лигнина и диоксида кремния, находящихся в жидкой фазе, при pH между 5 и 6.

2. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния по п.1, в котором стадию извлечения б) проводят при pH между 10,5 и 11,5.

3. Способ одновременного извлечения смеси лигнина и диоксида кремния по п.1 или 2, в котором

стадия фракционирования а) включает этапы:

а1) приведения лигноцеллюлозного растительного материала в контакт с раствором кислоты, так чтобы получить твердую фракцию, содержащую целлюлозу, и жидкую фракцию,

а2) разделения твердой фракции и жидкой фракции, полученных на этапе а1).

4. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния по п.3, в котором стадию соосаждения d) проводят с помощью раствора кислоты, полученного путем рециркуляции жидкой фракции, полученной после этапа разделения а2).

5. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния по любому из пп.1-4, в котором раствор кислоты стадии фракционирования а) представляет собой раствор органической кислоты/органических кислот.

6. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния по любому из пп.1-5, в котором раствор кислоты стадии фракционирования а) представляет собой раствор муравьиной кислоты и/или уксусной кислоты.

7. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния по любому из пп.1-6, в котором щелочной раствор стадии извлечения b) содержит 1,5 мас.% NaOH.

8. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния по любому из пп.1-7, в котором лигноцеллюлозный растительный материал представляет собой злаковую солому и/или мякину.

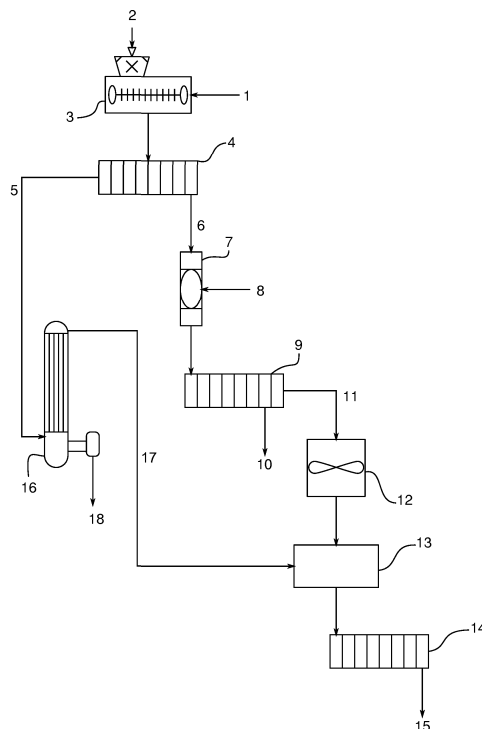
9. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния по любому из пп.1-8, включающий стадию концентрирования жидкой фазы после стадии разделения c) и перед стадией соосаждения d).

10. Способ одновременного извлечения лигнина и диоксида кремния по одному из пп.1-9, включающий стадию фильтрования диоксида кремния и лигнина, соосажденных на стадии d).

11. Смесь лигнина и диоксида кремния, полученная способом по пп.1-10, в которой массовое отношение лигнин/(диоксид кремния) находится между 85:15 и 50:50.

12. Применение смеси лигнина и диоксида кремния, полученной способом по пп.1-10 и определенной согласно п.11, в качестве армирующего наполнителя для механического армирования эластомерных полимеров.

13. Эластомер, содержащий смесь лигнина и диоксида кремния, полученную способом по пп.1-10 и определенную согласно п.11.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2