



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.10.21

(21) Номер заявки
201892232

(22) Дата подачи заявки
2017.04.07

(51) Int. Cl. **C10G 1/00** (2006.01)

(54) СУЛЬФИРОВАННЫЕ ОБРАЗОВАННЫЕ ИЗ ЛИГНИНА СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(31) **2016/000575; 2017/000198**

(32) **2016.04.07; 2017.02.13**

(33) **EP**

(43) **2019.04.30**

(86) **PCT/EP2017/000461**

(87) **WO 2017/174206 2017.10.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЦМБЛЮ ПРОЕКТ АГ (DE)

(72) Изобретатель:
**Кравчик Настанан, Мёллер
Александр, Гайгле Петер, Ларионов
Евгений, Хартвиг Ян (DE)**

(74) Представитель:
**Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**

(56) **US-A-1963383
US-A-4124606**

A. VANDENBERGHE ET AL.: "Sulphonation of alkylhydroquinones", BULLETIN DES SOCIÉTÉS CHIMIQUES BELGES: VLAAMSE CHEMISCHE VERENIGING, vol. 74, no. 9-10, 31 December 1965 (1965-12-31), pages 397-406, XP55376563, BE ISSN: 0037-9646, DOI: 10.1002/bscb.19650740903, see reaction schemes (1) and (2) at page 399; see also EXPERIMENTAL PART(*) part 3. sulphonation of n-alkylhydroquinones; see in particular page 399, reaction schemes (1) and (2) and page 397 last line to page 398, first line; page 398, lines 12-36).

US-A-1916627

US-A1-2011144337

HUBER GEORGE W. ET AL.: "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts,

and engineering", CHEMICAL REVIEWS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 106, no. 9, 1 September 2006 (2006-09-01), pages 4044-4098, XP002490759, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/CR068360D [retrieved on 2006-06-27], see, in particular: point 6.1 hydrodeoxygenation and figure 20

CHUNPING XU ET AL.: "LIGNIN DEPOLYMERISATION STRATEGIES:TOWARDS VALUABLE CHEMICALS AND FUELS", CHEM. SOC. REV., vol. 43, 7 October 2014 (2014-10-07), pages 7485-7500, XP002763094, DOI: 10.1039/C4CS00235K, see in particular figure 2; table 1 and schemes 11, schemes 12, 13 and 14.

JOSEPH ZAKZESKI ET AL.: "THE CATALYTIC VALORIZATION OF LIGNIN FOR THE PRODUCTION OF RENEWABLE CHEMICALS", CHEM. REV., vol. 110, no. 6, 10 March 2010 (2010-03-10), pages 3552-3599, XP002763096, DOI: 10.1021/cr900354u, see point 6.2 lignin reduction in particular and tables 5 and 6; see also lignin reduction at point 6.3 and table 7

B. Moodley ET AL.: "Available The electro-oxidation of lignin in Sappi Saiccor dissolving pulp mill effluent", 1 January 2011 (2011-01-01), XP55376542, Retrieved from the Internet: URL: <http://www.scielo.org.za/pdf/wsa/v37n1/v37nla06.pdf> [retrieved on 2017-05-29], see in particular entire point "experimental" from page 34, left column to page 35, left column and figure 5 and figures 24, 15 with table 1

Yonghong Zhou ET AL.: "METHODS TO IMPROVE LIGNIN'S REACTIVITY AS A PHENOL SUBSTITUTE AND AS REPLACEMENT FOR OTHER PHENOLIC COMPOUNDS: A BRIEF REVIEW", BioResources, 1 May 2011 (2011-05-01), pages 3515-3525, XP055376630, Retrieved from the Internet: URL: https://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_06/BioRes_06_3_a_Hu_PZZ_Meth_Improv_Lignin_Rx_Phenolic_Cpds_Review_1601.pdf [retrieved on 2017-05-29], see point 6.2 lignin reduction in particular and tables 5 and 6; see also lignin reduction at point 6.3 and table 7

(57) В изобретении описаны новые образованные из лигнина соединения, включающие их композиции и их применение в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. В изобретении также описан способ получения указанных соединений и композиций, а также проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, включающий указанные соединения и композиции. Кроме того, описан агрегат для проведения способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

В последние годы опасения, обусловленные экологическими последствиями использования ископаемых топлив в качестве главных источников энергии, привели к повышенному вниманию к возобновляемым системам получения энергии (например, системам на основе солнечной и ветровой энергии). Однако прерывистый характер таких возобновляемых источников энергии делает затруднительным полную интеграцию этих возобновляемых источников энергии с электрическими сетями и сетями распределения. Решением этой задачи являются крупномасштабные системы аккумуляирования электрической энергии (EES), которые также важны для разработки оборудования для интеллектуальной сети и малой энергетики. Другой важной областью применения EES является электрификация наземного транспорта в качестве замены традиционных двигателей внутреннего сгорания гибридными, встроенными гибридными и чисто электрическими двигателями (EVs), что позволяет уменьшить выбросы углерода и экономить топливо (Soloveichik G.L. Chem. Rev. 2015, 115, 11533-11558).

В Министерстве энергетики США определили четыре основных препятствия для широкого внедрения EES: стоимость, надежность и безопасность, справедливая нормативно-правовая база и приемлемость для промышленности. Критически важным является разработка новых технологий EES, способных преодолеть эти затруднения (Soloveichik G.L. Chem. Rev. 2015, 115, 11533-11558). Проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы (RFBs), впервые разработанные в NASA (Национальное управление по аэронавтике и исследованию космического пространства) во время энергетического кризиса 1970-х гг. и в настоящее время испытывающие период ренессанса, входят в число самых перспективных наращиваемых технологий EES. RFBs являются электрохимическими системами, которые при необходимости могут многократно хранить и преобразовывать электрическую энергию в химическую энергию и наоборот. Окислительно-восстановительные реакции используются для хранения энергии в форме химического потенциала в жидких растворах электролитов, которые протекают через батарею гальванических элементов во время зарядки и разрядки. Сохраненную электрохимическую энергию можно превратить в электрическую энергию при разрядке с одновременным обращением противоположных окислительно-восстановительных реакций.

RFBs обычно включают положительный электрод (катод) и отрицательный электрод (анод) в отдельных элементах и разделенных ионообменной мембраной и два циркулирующих раствора электролита, потоки положительного и отрицательного электролита, обычно называемые "католитом" и "анолитом" соответственно. Превращение энергии между электрической энергией и химическим потенциалом мгновенно происходит на электродах, когда растворы электролита начинают протекать через элемент. Во время разрядки электроны высвобождаются с помощью реакции окисления из состояния с высоким химическим потенциалом на аноде аккумулятора и затем движутся по внешней цепи. В заключение электроны захватываются по реакции восстановления в состоянии с низким химическим потенциалом на катоде аккумулятора. Проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы можно перезаряжать путем обращения потока окислительно-восстановительных жидкостей и приложения тока к электрохимическому реактору.

Емкость и энергия проточных окислительно-восстановительных аккумуляторов определяются полным количеством окислительно-восстановительно активных соединений в системе, доступных в объеме раствора электролита, а их ток (мощность) зависит от количества атомов или молекул активных химически частиц, которые взаимодействуют в элементе проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, в зависимости от времени. Таким образом, проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы обладают тем преимуществом, что их емкость (энергия) и их ток (мощность) можно легко разделить и поэтому легко масштабировать. Таким образом, емкость (энергию) можно увеличить путем увеличения количества или размера баков с электролитом, а ток (мощность) регулируется путем изменения количества и размера токоприемников. Поскольку энергия и мощность систем RFB являются независимыми переменными, RFBs являются весьма пригодными для крупномасштабных систем, поскольку они масштабируются более экономически эффективным образом, чем другие аккумуляторы. Кроме того, RFBs обеспечивают превосходную универсальность конструкции, поскольку необходимые емкости для любого случая применения можно обеспечить с помощью специальных модулей энергии и мощности.

Хорошо известным примером RFB является ванадиевый проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, который содержит окислительно-восстановительные пары, основанные только на катионах ванадия. Все же также существует большой набор реже используемых неорганических проточных химических систем, включая полисульфид-бромидный аккумулятор (PSB). Крупномасштабное применение RFBs с использованием неорганических окислительно-восстановительных материалов в настоящее время еще ограничивается доступностью и стоимостью окислительно-восстановительных материалов. В особенности это относится к случаю, когда окислительно-восстановительные материалы основаны на окислительно-восстановительно активных переходных металлах, таких как ванадий, и/или необходимы электрокатализаторы на основе благородных металлов. Токсичность (и связанные с ней опасности для здоровья и окружающей среды) неорганических окислительно-восстановительных материалов (таких как соли ванадия или бром) дополнительно ограничивает применимость неорганических RFBs для аккумуляирования энергии. Это, в частности, относится к использованию распределенных модульных технологий выработки энергии, в которые (прерывистым обра-

зом) используется "зеленая энергия", такая как энергия ветра, фотоэлектрическая или гидроэлектрическая энергия. Кроме того, использующиеся материалы могут привести к опасности перегрева, пожара или взрыва.

Вследствие недостатков RFBs на основе неорганических окислительно-восстановительных соединений для RFBs предложены различные органические соединения. Новые органические окислительно-восстановительно активные соединения для крупномасштабного применения в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах предпочтительно должны быть недорогими, обладать высокими растворимостью и окислительно-восстановительным потенциалом и обладать быстрыми электродными реакциями. В начале 2014 г.

Huskinson et al. разработали не содержащий металл проточный аккумулятор на основе 9,10-антрахинон-2,7-дисульфоновой кислоты (AQDS) (Huskinson et al. *Nature* 2014, 505, 195-198 и WO 2014/052682 A2). Yang et al. описали органический проточный окислительно-восстановительный аккумулятор с 1,2-бензохинон-3,5-дисульфоновой кислотой (BQDS) в качестве католита, AQDS или антрахинон-2-сульфоновую кислоту (AQS) использовали в качестве анолита (Yang et al. *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161, A1371-A1380). Однако для большого объема необходимого аккумулялирования энергии необходимы миллионы тонн активных материалов. В настоящее время только небольшое количество органических химикатов во всем мире производится в таком масштабе (например, метанол, уксусная кислота и фенол). С учетом масштаба и доступности "идеальный" проточный окислительно-восстановительный аккумулятор для крупномасштабного применения должен быть водным и использовать хорошо растворимые многоэлектронные (т.е. обладающие высокой плотностью энергии) окислительно-восстановительно активные соединения, которые легко доступны и недорогие для использования в качестве электролитов. Дериватизированные антра- и бензохиноны, предложенные в качестве электролитов Huskinson et al. and Yang et al., имеются в продаже; однако стоимость и сложность производства каждого из них серьезно ограничивает их широкое применение в крупном масштабе.

В итоге, несмотря на последние успехи в разработке перезаряжаемых аккумуляторов, давно необходимы безопасные, недорогие, легкие в использовании, надежные и эффективные технологии аккумулялирования энергии, которые позволяют диверсифицировать поставку энергии и оптимизировать энергетическую сеть, включая увеличение распространения и применения возобновляемой энергии. Вследствие их специфической способности разделять функции мощности и емкости, проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы, по меньшей мере в принципе, являются весьма подходящим для применения в крупномасштабном аккумулялировании энергии. Однако исследования по развитию пока не обеспечили крупномасштабное применение RFBs.

Кроме того, имеющиеся проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы обладают тем недостатком, что основаны на химизме аккумулятора, который приводит к высокой стоимости активных материалов и системного проектирования, низкой производительности элемента и системы (например, эффективности преобразования энергии), короткому сроку службы и токсичности. Таким образом, необходимы новые электроактивные окислительно-восстановительные материалы, которые легко доступны при низкой стоимости и обладают низкой токсичностью. Предпочтительно, если такие электролиты дополнительно обладают высокой плотностью энергии, высоким рабочим потенциалом, увеличенным выходным напряжением элемента и увеличенным сроком службы. Соответственно, в данной области техники необходимы химические реакции и системы для улучшенного проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

Задачей настоящего изобретения является выполнение указанных требований.

Хотя настоящее изобретение подробно описано ниже, следует понимать, что настоящее изобретение не ограничивается конкретными методологиями, протоколами и реагентами, описанными в настоящем изобретении, поскольку они могут меняться. Также следует понимать, что терминология, использованная в настоящем изобретении, не предназначена для ограничения объема настоящего изобретения, который ограничивается только прилагаемой формулой изобретения. Если не приведены другие определения, то все технические и научные термины, использованные в настоящем изобретении, обладают такими же значениями, как это обычно понимает специалист с общей подготовкой в данной области техники.

Ниже описаны элементы настоящего изобретения. Эти элементы описаны для конкретных вариантов осуществления. Однако следует понимать, что их можно объединять любым образом и в любом количестве для образования дополнительных вариантов осуществления. Различные описанные примеры и варианты осуществления не следует считать ограничивающими настоящее изобретение только явно описанными вариантами осуществления. Это описание следует понимать, как поддерживающее и охватывающее варианты осуществления, которые объединяют явно описанные варианты осуществления с любым количеством раскрытых и/или предпочтительных элементов. Кроме того, любые перестановки и комбинации всех описанных в настоящей заявке элементов следует считать поддерживаемыми описанием настоящей заявки, если не подразумевается иное.

В приведенных ниже описании и формуле изобретения, если из контекста не следует иное, термин "включает" и его варианты, такие как "включающий", следует понимать, как включение указанного эле-

мента, целого числа или стадии, но не как исключение другого неуказанного элемента, целого числа или стадии. Термин "состоит из" является конкретным вариантом осуществления термина "включает", согласно которому другой неуказанный элемент, целое число или стадия исключена. В контексте настоящего изобретения, термин "включает" охватывает термин "состоит из". Таким образом, термин "включающий" охватывает термин "включая" а также "состоящий из", например, композиция "включающая" X, может состоять только из X или может включать что-то дополнительное, например, X+Y.

Термины в единственном числе в контексте описания настоящего изобретения (особенно в контексте формулы изобретения) включают термины в единственном числе и во множественном числе, если в настоящем изобретении не указано иное или это явно не противоречит контексту. Указания диапазонов значений в настоящем изобретении предназначены просто для краткого указания по отдельности на каждое отдельное значение, находящееся в диапазоне. Если в настоящем изобретении не указано иное, каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было по отдельности указано в настоящем изобретении. Никакое выражение в описании не следует понимать, как указание на какой-либо незаявленный элемент, существенный для практического применения настоящего изобретения.

Термин "в основном" не исключает "совершенно", например, композиция, которая "в основном не содержит" Y, может совершенно не содержать Y. При необходимости в определении, приведенном в настоящем изобретении, термин "в основном" может быть исключен.

Термин "примерно" для числового значения x означает $x \pm 10\%$.

Для задач настоящего изобретения термин "хинон" включает соединение, содержащее одно или большее количество сопряженных C₃-C₁₀-карбоциклических конденсированных колец, в окисленной форме замещенных двумя или большим количеством оксогрупп, которые сопряжены с одним или большим количеством сопряженных колец. Предпочтительно, если количество колец равно от 1 до 10, например 1, 2 или 3, каждое кольцо содержит 6 элементов.

Настоящее изобретение относится к новым соединениям, включающим их композиции и беспрецедентному применению в различных случаях, в частности, в качестве окислительно-восстановительно активных соединений в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах. Настоящее изобретение также относится к средствам и способам получения указанных соединений и композиций. Соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, можно с успехом получить из лигнина, сырой нефти, угля или чистых органических веществ. В частности, производные лигнина, полученные в качестве отходов или побочных продуктов целлюлозной промышленности ранее в основном не использовались и способами, предлагаемыми в настоящем изобретении, можно повысить их стоимость. В частности, авторы настоящего изобретения разработали новый способ получения ценных образованных из лигнина обладающих низкой молекулярной массой соединений-предшественников (в частности, ароматических соединений, предпочтительно хинонов и гидрохинонов), которые направляют на реакцию сульфирования. Если не ограничиваться теорией, то можно полагать, что, введение сульфонильных групп в молекулярный (ароматический) скелет улучшает растворимость и электрохимические характеристики полученных соединений. Таким образом, полученные сульфированные, обладающие низкой молекулярной массой ("НММ"), предпочтительно ароматические целевые соединения применимы в различных случаях, в частности в качестве электролитов для использования в проточном окислительно-восстановительном аккумуляторе. Авторы настоящего изобретения также установили, что композиции, включающие смеси сульфированных целевых соединений, определенных в настоящем изобретении, или (в основном) состоящие из них, обладают (в частности, электрохимическими) характеристиками, которые совместимы с характеристиками чистых целевых соединений. Поэтому настоящее изобретение относится к смесям сульфированных целевых соединений, которые непосредственно получаемы из лигнина (или сырой нефти, угля, чистых органических веществ), использующихся в качестве готовых к применению продуктов и, в частности, в качестве электролитов (или дисперсий, твердых веществ) в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах. Таким образом, настоящее изобретение неожиданно предоставляет беспрецедентные возможности и дает эффективные электролиты для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора в крупном масштабе с низкой стоимостью путем использования массовых побочных продуктов целлюлозной промышленности (или другого сырья).

Сульфированные НММ (ароматические) целевые соединения, описанные в настоящем изобретении, получаемы способом, включающим стадии: (1) предоставление исходного материала; (2) необязательно направление указанного исходного материала в процесс, пригодный для получения по меньшей мере одного обладающего низкой молекулярной массой соединения-предшественника; (3) выделение и необязательно модификация по меньшей мере одного обладающего низкой молекулярной массой соединения-предшественника; таким образом получение по меньшей мере одного (необязательно модифицированного) обладающего низкой молекулярной массой ароматического соединения-предшественника; (4) направление указанного по меньшей мере одного (необязательно модифицированного), обладающего низкой молекулярной массой соединения-предшественника на реакцию сульфирования, в которой в указанное по меньшей мере одно соединение-предшественник вводят одну или большее количество групп -SO₃H; таким образом, получение по меньшей мере одного сульфированного, обладающего низкой молекулярной массой ароматического соединения или композиции, включающей его или (в основном) со-

стоящей из него; где указанный исходный материал предпочтительно выбран из группы, включающей лигноцеллюлозный материал, сырую нефть, уголь или чистые органические вещества.

Благоприятно, что настоящее изобретение, в частности, позволяет повысить стоимость лигноцеллюлозного материала, который в настоящее время отбрасывают в качестве отходов целлюлозной промышленности. В соответствии с настоящим изобретением сульфированные НММ (ароматические) целевые соединения можно получить из лигнина способом, включающим два отдельных процесса, т.е. путем использования побочных продуктов процесса варки в качестве исходного материала для последующего получения сульфированных НММ (ароматических) образованных из лигнина соединений и включающих их композиций. Такой подход предпочтительно обладает тем преимуществом, что уменьшает затраты энергии и использует возобновляемые ресурсы. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, с успехом можно использовать для получения (в идеальном случае на объединенном предприятии) образованных из лигнина НММ (ароматических) соединений и включающих их композиций. Эти соединения и композиции выступают в качестве предшественников для получения сульфированных НММ (ароматических) образованных из лигнина соединений и включающих их композиций, которые можно использовать в качестве окислительно-восстановительно активных соединений в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах, которые ранее (экономично) можно было получать только из невозобновляемых источников или использовать для других целей.

Соответственно первым объектом настоящего изобретения являются новые сульфированные НММ (ароматические) соединения и композиции, включающие их или (в основном) состоящие из них. Другим объектом настоящего изобретения являются способы получения указанных соединений и композиций. Указанные способы предпочтительно включают общие стадии способа (1)-(4), указанные выше. Предпочтительным объектом настоящего изобретения является способ получения сульфированных НММ (ароматических) соединений (и композиций) из лигнина. Способы, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно дополнительно включают стадии способа (1)-(5) и необязательно (6), (7) и/или (8), подробнее описанные ниже.

Окислительно-восстановительно активные соединения и композиции

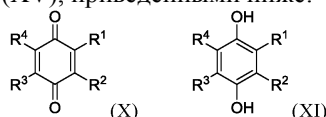
Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, дает сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения (и композиции, включающие их или (в основном) состоящие из них), которые предпочтительно являются окислительно-восстановительно активными. Предпочтительно термин "окислительно-восстановительно активный" означает способность соединения (или включающей его композиции) участвовать в окислительно-восстановительной реакции. Такие окислительно-восстановительно активные соединения обычно обладают энергетически доступными уровнями, которые позволяют окислительно-восстановительным реакциям изменять их зарядовое состояние (при котором электроны удаляются (окисление с образованием окисленной формы соединения) из атомов окисляемого соединения или переносятся к восстанавливаемому соединению (восстановление, получение восстановленной формы соединения)). Таким образом, "окислительно-восстановительно активное" соединение означает химическое соединение, которое может образовать пару окислительного и восстановительного реагентов, т.е. окислительно-восстановительную пару.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, предпочтительно дает окислительно-восстановительно активные соединения и композиции, включающие их или (в основном) состоящие из них, более предпочтительно образованные из лигнина соединения (или композиции), которые являются особенно подходящими в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. Указанные соединения (или композиции) в настоящем изобретении также называются "целевыми соединениями" или "целевыми композициями" и предпочтительно могут быть получены из лигнина (или альтернативно из сырой нефти, угля или чистых органических веществ) путем применения способов, раскрытых в настоящем изобретении. Предпочтительными (необязательно образованными из лигнина) целевыми соединениями, предлагаемыми в настоящем изобретении, являются сульфированные обладающие низкой молекулярной массой, предпочтительно ароматические, целевые соединения, в частности, сульфированные (гидро)хиноны.

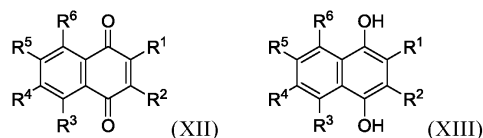
Образованные из лигнина композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно включают по меньшей мере одно сульфированное (необязательно образованное из лигнина) НММ органическое соединение, определенное в настоящем изобретении, или (в основном) состоят из него, которое предпочтительно представляет собой ароматическое соединение. Следует понимать, что термин "композиция" включает композиции, содержащие 2 или большее количество, предпочтительно 3 или большее количество разных сульфированных целевых соединений или (в основном) состоящие из них. "(В основном) состоит из" означает композицию, включающую одно или большее количество сульфированных целевых соединений лишь с небольшим количеством побочных продуктов, примесей или загрязнений (которые не являются сульфированными целевыми соединениями, определенными в настоящем изобретении), где указанные побочные продукты или примеси предпочтительно составляют менее 10%, предпочтительно менее 5% от всей композиции в пересчете на массу в сухом состоянии. "Состоит из" означает композицию, которая состоит только по меньшей мере из двух сульфированных целевых соединений и не содержит никаких примесей или побочных продуктов, определенных выше. Соответственно, на-

стоящее изобретение, в частности, включает применение (необязательно образованной из лигнина) композиции, состоящей только из двух или большего количества разных сульфированных целевых соединений, определенных в настоящем изобретении. Другими словами, сульфированные целевые соединения (которые можно использовать в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора в форме композиции) могут обладать чистотой, равной 100%. Таким образом, образованная из лигнина композиция включает смеси сульфированных НММ (ароматических) (необязательно образованных из лигнина) соединений, определенных в настоящем изобретении, или (в основном) состоит из них.

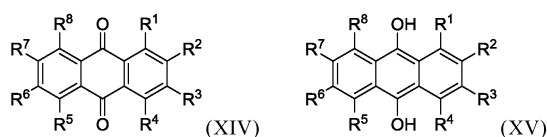
Предпочтительные сульфированные НММ (ароматические) (необязательно образованные из лигнина) соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, описываются следующими структурными формулами (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) или (XV), приведенными ниже:



в которых каждый R^1 , R^2 , R^3 или R^4 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, галоген, аминогруппу, группу amino-, амидную группу, нитрогруппу, оксогруппу, карбонил, фосфорил, фосфонил, цианогруппу и сульфонил, при условии, что по меньшей мере один из R^1 - R^4 обозначает SO_3H ;

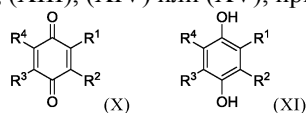


в которых каждый R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 или R^6 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, галоген, аминогруппу, группу amino-, амидную группу, нитрогруппу, оксогруппу, карбонил, фосфорил, фосфонил, цианогруппу и сульфонил, при условии, что по меньшей мере один из R^1 - R^6 обозначает SO_3H ;



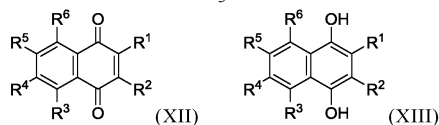
в которых каждый R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 или R^8 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, галоген, аминогруппу, группу amino-, амидную группу, нитрогруппу, оксогруппу, карбонил, фосфорил, фосфонил, цианогруппу и сульфонил, при условии, что по меньшей мере один из R^1 - R^8 обозначает SO_3H , предпочтительно выбран из числа сульфированных соединений, приведенных в табл. 1, 2 или 3.

Альтернативно, предпочтительные сульфированные НММ (ароматические) (необязательно образованные из лигнина) соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, можно описать следующими структурными формулами (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) или (XV), приведенными ниже:

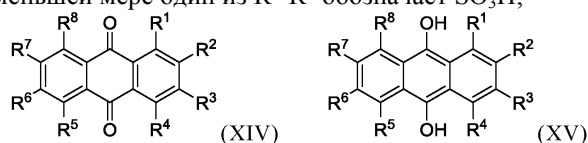


в которых каждый R^1 , R^2 , R^3 или R^4 независимо выбран из группы, включающей водород (H), гид-

роксигруппу (ОН), карбоксигруппу (COOH), необязательно замещенный C₁-C₆-алкил (включая C_nH_{2n}ОН и C_nH_{2n}NH₂ где n равно 1-6), карбоксигруппы, сложноэфирные группы, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу (включая метоксигруппу, этоксигруппу), необязательно замещенную аминогруппу (включая первичную, вторичную, третичную и четвертичную аминогруппы), амидную группу, нитрогруппу, карбонил, фосфорил, фосфонил, цианидную или сульфонильную группу (SO₃H); при условии, что по меньшей мере один из R¹-R⁴ обозначает SO₃H



в которых каждый R¹, R², R³, R⁴, R⁵ или R⁶ независимо выбран из группы, включающей водород (H), гидроксигруппу (ОН), карбоксигруппу (COOH), необязательно замещенный C₁-C₆-алкил (включая C_nH_{2n}ОН и C_nH_{2n}NH₂ где n равно 1-6), карбоксигруппы, сложноэфирные группы, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу (включая метоксигруппу, этоксигруппу), необязательно замещенную аминогруппу (включая первичную, вторичную, третичную и четвертичную аминогруппы), амидную группу, нитрогруппу, карбоксигруппу, фосфорил, фосфонил, цианидную или сульфонильную группу (SO₃H); при условии, что по меньшей мере один из R¹-R⁶ обозначает SO₃H;



в которых каждый R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ или R⁸ независимо выбран из группы, включающей водород (H), гидроксигруппу (ОН), карбоксигруппу (COOH), необязательно замещенный C₁-C₆-алкил (включая C_nH_{2n}ОН и C_nH_{2n}NH₂ где n равно 1-6), карбоксигруппы, сложноэфирные группы, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу (включая метоксигруппу, этоксигруппу), необязательно замещенную аминогруппу (включая первичную, вторичную, третичную и четвертичную аминогруппы), амидную группу, нитрогруппу, карбоксигруппу, фосфорил, фосфонил, цианидную или сульфонильную группу (SO₃H); при условии, что по меньшей мере один из R¹-R⁸ обозначает SO₃H.

Предпочтительно, если в соединениях, описываемых формулой (X) или (XI), от 1 до 3, более предпочтительно, если 2 из R¹-R⁴ обозначают SO₃H. Предпочтительно, если в соединениях, описываемых формулой (XII) или (XIII), от 1 до 4, более предпочтительно, если 2 из R¹-R⁶ обозначают SO₃H. Предпочтительно, если в соединениях, описываемых формулой (XIV) или (XV), от 1 до 5, более предпочтительно, если 2 из R¹-R⁸ обозначают SO₃H.

Настоящее изобретение также относится к композиции, включающей по меньшей мере два сульфированных обладающих низкой молекулярной массой ароматических соединения, описанных в настоящем изобретении, предпочтительно по меньшей мере два разных обладающих низкой молекулярной массой ароматических соединения, где по меньшей мере одно соединение находится в окисленном состоянии, описываемом формулой (X), (XII) или (XIV), и/или по меньшей мере одно соответствующее соединение находится в восстановленном состоянии, описываемом формулой (XI), (XIII) или (XV).

В указанной композиции указанные по меньшей мере два сульфированных, обладающих низкой молекулярной массой ароматических соединения отличаются следующим:

(а) по меньшей мере одно соединение формулы (X) и (XI), предпочтительно по п.2 или 3 формулы изобретения, предпочтительно по меньшей мере одно соединение формулы (X) (окисленное состояние) и по меньшей мере одно соответствующее соединение формулы (XI) (восстановленное состояние);

(б) по меньшей мере одно соединение формулы (XII) и (XIII), предпочтительно определенное в настоящем изобретении, предпочтительно по меньшей мере одно соединение формулы (XII) (окисленное состояние) и по меньшей мере одно соответствующее соединение формулы (XIII) (восстановленное состояние); и/или

(с) по меньшей мере одно соединение формулы (XIV) и (XV), необязательно определенное в настоящем изобретении, предпочтительно по меньшей мере одно соединение формулы (XIV) (окисленное состояние) и по меньшей мере одно соответствующее соединение формулы (XV) (восстановленное состояние).

Указанная композиция, в частности, может включать:

(а) по меньшей мере два соединения формулы (X) и (XI), где указанные по меньшей мере два соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными, предпочтительно по меньшей мере два разных соединения находятся в окисленном состоянии, описываемых формулой (X) и по меньшей мере два соответствующих разных соединения формулы (XI) находятся в соответствующем восстановленном состоянии;

(б) по меньшей мере два соединения формулы (XII) или (XIII), где указанные по меньшей мере два соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными, предпочтительно по меньшей мере два разных соединения находятся в окисленном состоянии, описываемых формулой

(XII) и по меньшей мере два соответствующих разных соединения формулы (XIII) находятся в соответствующем восстановленном состоянии; и/или

(с) по меньшей мере два соединения формулы (XIV) или (XV), где указанные по меньшей мере два соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными, предпочтительно по меньшей мере два разных соединения находятся в окисленном состоянии, описываемом формулой (XIV) и по меньшей мере два соответствующих разных соединения формулы (XV) находятся в соответствующем восстановленном состоянии.

Поэтому, в частности, в настоящем изобретении представляется, что композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может включать (необязательно явно сульфированные и/или замещенные) бензогидрохиноны (формулы (XI)), (необязательно явно сульфированные и/или замещенные) нафтогидрохиноны (формулы (XIII)) и/или (необязательно явно сульфированные и/или замещенные) антрагидрохиноны (формулы (XV)). В частности, также представляется, что композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может включать (необязательно явно сульфированные и/или замещенные) бензохиноны (формулы (X)), (необязательно явно сульфированные и/или замещенные) нафтохиноны (формулы (XII)), и/или (необязательно явно сульфированные и/или замещенные) антрагидрохиноны (формулы (XIV)). Смеси указанных выше хинонов и гидрохинонов также применимы в композициях, предлагаемых в настоящем изобретении.

Каждое из указанных по меньшей мере двух соединений может включать по меньшей мере две группы SO_3H , предпочтительно две группы SO_3H .

Образованная из лигнина композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, таким образом может включать сульфированные НММ (ароматические) (необязательно образованные из лигнина) соединения, описываемые структурной формулой (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) или (XV), определенной выше, или их смеси, или (в основном) состоять из них, в частности, из смесей сульфированных НММ (ароматических) (необязательно образованных из лигнина) соединений, описываемых структурными формулами (X) и/или (XI) (каждое или оба необязательно обладают разными схемами замещения), смесей сульфированных НММ (ароматических) образованных из лигнина соединений, описываемых структурными формулами (XII) и/или (XIII) (каждое или оба необязательно обладают разными схемами замещения), или смесей сульфированных НММ (ароматических) образованных из лигнина соединений, описываемых структурными формулами (XIV) и/или (XV) (каждое или оба необязательно обладают разными схемами замещения).

В этом контексте термин "смесь" означает множество "разных" сульфированных НММ (ароматических) образованных из лигнина соединений. Указанные соединения, содержащиеся в смеси, могут быть разными (а) вследствие их основных структурных формул (т.е. термин включает например смеси соединений, описываемых структурными формулами (X), (XI) и (XII)) или (б) вследствие из схем замещения, необязательно обладающих одинаковыми основными структурными формулами (т.е. термин включает например смеси соединений, описываемых структурной формулой (X), обладающих разными схемами замещения), или их комбинации. Термин "схема замещения" или "схема дериватизации" означает количество, тип и распределение заместителей при условии, что все "разные" соединения, содержащиеся в смеси, согласуются с соответствующими определениями, приведенными выше.

В частности, сульфированные НММ (ароматические) (необязательно образованные из лигнина) соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, могут описываться формулой (X) или (XI), в которой R^1 и R^4 независимо выбраны из группы, включающей H или SO_3H , R^2 выбран из группы, включающей H , OH , или $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-алкоксигруппу}$, предпочтительно метоксигруппу, или SO_3H , R^3 выбран из группы, включающей H , OH или $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-алкоксигруппу}$, предпочтительно метоксигруппу. В некоторых предпочтительных соединениях, R^1 и R^4 обозначают SO_3H или R^1 и R^3 может обозначать SO_3H . Композиции, включающие смеси любых указанных выше соединений или (в основном) состоящие из них, также являются подходящими.

Другие предпочтительные соединения, описываемые формулой (X) или (XI), могут обладать следующей схемой замещения:

- а) R^4 обозначает SO_3H ;
 - б) R^4 обозначает SO_3H , R^3 обозначает метоксигруппу;
 - с) R^4 обозначает SO_3H , R^2 и R^3 обозначают метоксигруппу;
 - д) R^1 и R^4 обозначают SO_3H ;
 - е) R^1 и R^4 обозначают SO_3H , R^3 обозначает метоксигруппу;
 - ф) R^1 и R^4 обозначают SO_3H , R^2 и R^3 обозначают метоксигруппу;
 - г) R^2 и R^4 обозначают SO_3H и R^3 обозначает метоксигруппу,
- где каждый из других $\text{R}^1\text{-R}^4$ может обозначать H (если не приведено другое определение в а)-г)).

Композиции, включающие смеси соединений в соответствии с а)-г) или (в основном), состоящие из них, также могут быть подходящими.

Кроме того, сульфированные НММ (ароматические) (необязательно образованные из лигнина) соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, могут описываться формулой (XII) или (XIII), в которой R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, включающей H , OH или $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-алкоксигруппу}$, предпочти-

тельно метоксигруппу, R^3 - R^6 независимо выбраны из группы, включающей Н или SO_3H . В предпочтительных соединениях R^1 и R^4 или R^1 и R^5 или R^3 и R^5 может обозначать SO_3H . Композиции, включающие смеси любых указанных выше соединений или (в основном), состоящие из них, также являются подходящими.

Кроме того, сульфированные НММ (ароматические) (необязательно образованные из лигнина) соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, могут описываться формулой (XIV) или (XV), в которой R^1 , R^2 и R^4 независимо выбраны из группы, включающей Н, ОН или C_1 - C_6 -алкоксигруппу, предпочтительно метоксигруппу, и R^3 , R^5 - R^8 независимо выбраны из группы, включающей Н или SO_3H . В некоторых предпочтительных соединениях R^2 и R^6 или R^2 и R^7 или R^1 и R^5 может обозначать SO_3H .

Кроме того, предпочтительные соединения, описываемые формулой (XIV) или (XV), обладают следующей схемой замещения:

- R^1 обозначает SO_3H ;
- R^2 обозначает SO_3H ; R^1 , R^3 и R^4 необязательно обозначают ОН;
- R^6 обозначает SO_3H ; R^1 и R или R^1 , R^2 и R^4 необязательно обозначают ОН;
- R^2 и R^6 обозначают SO_3H ; R^1 и R^4 или R^1 , R^3 и R^4 необязательно обозначают ОН;
- R^3 и R^6 обозначают SO_3H ; R^1 , R^2 и R^4 необязательно обозначают ОН;
- R^2 и R^7 обозначают SO_3H ;
- R^1 и R^4 обозначают SO_3H ;

где каждый из остальных R^1 - R^4 может обозначать Н (если он не обозначает SO_3H или ОН).

Композиции, включающие смеси соединений в соответствии с а)-g) или (в основном) состоящие из них, также являются подходящими.

Предпочтительные (необязательно образованные из лигнина) сульфированные целевые соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, включают 1,4-бензохинон-2,5-дисульфоновую кислоту, 1,4-бензохинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 1,4-бензохинон-2-сульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2,7-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-5,7-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-5-сульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2-сульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2,7-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-1,5-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-1-сульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2-сульфоновую кислоту или их производные. Композиции, включающие смеси указанных соединений (предпочтительно включающие бензохиноны или нафтохиноны, или антрахиноны, каждые с разными схемами дериватизации) или (в основном) состоящие из них, также являются подходящими в настоящем изобретении.

Предпочтительные соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, описываются формулой (X) или (XI) и могут характеризоваться схемами дериватизации, указанными в табл. 1 ниже.

Таблица 1. Предпочтительные структуры производных бензохинона и бензогидрохинона

№	Заместители SO_3H		Заместители ОН		Замещенная C_1 - C_6 -алкоксигруппа		Алкильные заместители	
	положение	количество	положение	количество	положение	количество	положение	количество
1	R^1	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
2	R^1 - R^4	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
3	R^1 - R^4	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
4	R^1	Моно-	-	Отсутствуют	R^2 - R^4	Моно-	-	Отсутствуют
5	R^1	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^3 - R^4	Моно-
6	R^1	Моно-	-	Отсутствуют	R^2 - R^4	Моно-	R^3 - R^4	Моно-
7	R^1	Моно-	-	Отсутствуют	R^2 - R^3	Ди-	-	Отсутствуют
8	R^1	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^3 - R^4	Ди-
9	R^1	Моно-	-	Отсутствуют	R^2 - R^3	Ди-	R^3 - R^4	Моно-
10	R^1	Моно-	-	Отсутствуют	R^2 - R^4	Моно-	R^3 - R^4	Ди-
11	R^1 - R^4	Ди-	-	Отсутствуют	R^2 - R^4	Моно-	-	Отсутствуют
12	R^1 - R^4	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^3 - R^4	Моно-
13	R^1 - R^4	Ди-	-	Отсутствуют	R^2 - R^3	Ди-	-	Отсутствуют
14	R^1 - R^4	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^3 - R^4	Ди-
15	R^1 - R^4	Три-	-	Отсутствуют	R^2 - R^4	Моно-	-	Отсутствуют
16	R^1 - R^4	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^3 - R^4	Моно-

Особенно предпочтительными производными бензохинона и бензогидрохинона являются молекулы с номерами 1-3 и 11-16.

Предпочтительные соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, описываются формулой (XII) или (XIII) и могут характеризоваться схемами дериватизации, указанными в табл. 2 ниже.

Таблица 2. Предпочтительные структуры производных нафтохинона и нафтогидрохинона

№	Заместители SO ₃ H		Заместители OH		Замещенная C ₁ -C ₆ -алкоксигруппа		Алкильные заместители	
	положение	количество	положение	количество	положение	количество	положение	количество
17	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
18	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
19	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
20	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
21	R ¹ -R ⁶	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
22	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
23	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-
24	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Моно-
25	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
26	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют
27	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-
28	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	-	Отсутствуют
35	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
36	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
37	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-	-	Отсутствуют
38	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-
39	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
40	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-
35	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Моно-
36	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Ди-
37	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Ди-
38	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют
39	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-
40	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁶	Моно-
41	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Три-
42	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁶	Ди-
43	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Три-
44	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют
45	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Тетра-
46	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Тетра-	R ¹ -R ⁶	Моно-
47	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Тетра-
48	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
49	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-
50	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Моно-
51	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
52	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют
53	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-
54	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	-	Отсутствуют
55	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
56	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
57	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-	-	Отсутствуют
58	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-
59	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Моно-
60	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Ди-
61	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Ди-
62	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют
63	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-
64	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁶	Моно-
65	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Три-
66	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
67	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-
68	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Моно-
69	R ¹ -R ⁶	Три-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
70	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют
71	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-
72	R ¹ -R ⁶	Три-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	-	Отсутствуют
73	R ¹ -R ⁶	Три-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
74	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Моно-
75	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Ди-
76	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют
77	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-
78	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
79	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-
80	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Моно-
81	R ¹ -R ⁶	Тетра-	R ³ , R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
82	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют
83	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-
84	R ¹ -R ⁶	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
85	R ¹ -R ⁶	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-

Особенно предпочтительными производными нафтохинона и нафтогидрохинона являются молекулы

лы с номерами 17-19, 22-23, 48-49, 52-53, 59-61, 66-68, 70-71, 74-75.

Предпочтительные соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, описываются формулой (XIV) или (XV) и могут характеризоваться схемами дериватизации, указанными в табл. 3 ниже.

Таблица 3. Предпочтительные структуры производных антрахинона и антрагидрохинона

№	Заместители SO ₃ H		Заместители OH		Замещенная C ₁ -C ₆ -алкоксигруппа		Алкильные заместители	
	положение	количество	положение	количество	положение	количество	положение	количество
86	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
87	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
88	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
89	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
90	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
91	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
92	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
93	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
94	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
95	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
96	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
97	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
98	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
99	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
100	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
101	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
102	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-

103	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Моно-
104	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
105	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Моно-
106	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Моно-
107	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Ди-
108	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Ди-
109	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Ди-
110	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
111	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Моно-
112	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Ди-
113	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Ди-
114	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Ди-
115	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Ди-
116	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Ди-
117	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
118	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три	-	Отсутствуют
119	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Три
120	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
121	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Моно-
122	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Моно-
123	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
124	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Ди-
125	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Моно-
126	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Ди-
127	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Ди-
128	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
129	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Три-
130	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^5	Моно-
131	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Три-
132	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
133	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	R^1-R^5	Моно-
134	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^5	Моно-
135	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
136	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	R^1-R^5	Ди-
137	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^5	Моно-
138	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^5	Ди-
139	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^5	Ди-
140	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	R^1-R^5	Три-
141	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^5	Три-
142	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Три-
143	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Три-
144	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^3, R^6	Три-
145	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Три-
146	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Три-
147	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Три-
148	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Три-
149	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^3, R^6	Три-
150	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
151	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют
152	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Тетра-
153	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
154	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Моно-
155	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Тетра-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Моно-
156	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
157	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Ди-
158	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^5	Моно-
159	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^5	Ди-
160	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
161	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют	R^1-R^5	Три-
162	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют
163	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^5	Моно-
164	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^3, R^6	Тетра-	R^1-R^5	Моно-
165	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют
166	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^5	Ди-
167	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^5	Моно-
168	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^5	Ди-

169	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Три-
170	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Три	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют
171	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-
172	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Тетра-
173	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^6	Тетра-
174	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-
175	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Тетра-
176	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Тетра-
177	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Тетра-
178	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-
179	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Тетра-
180	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
181	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют
182	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-
183	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Пента-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
184	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-
185	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^6	Пента-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
186	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Пента-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
187	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-
188	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют
189	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-	R^1-R^8	Моно-
190	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^6	Пента-	R^1-R^8	Моно-
191	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют
192	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-	R^1-R^8	Ди-
193	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-
194	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Пента-
195	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^6	Пента-
196	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-
197	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Пента-
198	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Гекса-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
199	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Гекса-	-	Отсутствуют
200	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Гекса-
201	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Гекса-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
202	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Гекса-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-
203	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Гекса-	-	Отсутствуют
204	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Гекса-	R^1-R^8	Моно-
205	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Гекса-
206	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Гекса-
207	R^1-R^3	Моно-	R^1-R^8	Гепта-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
208	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Гепта-	-	Отсутствуют
209	R^1-R^3	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Гепта-
210	R^1-R^6	Ди-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
211	R^1-R^6	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
212	R^1-R^6	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-
213	R^1-R^6	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
214	R^1-R^6	Ди-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-
215	R^1-R^6	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
216	R^1-R^6	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
217	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
218	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
219	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-
220	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
221	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-
222	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^6	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
223	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
224	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
225	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
226	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
227	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-
228	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-
229	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-
230	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
231	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
232	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-
233	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-
234	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-
235	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-

236	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
237	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
238	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три	-	Отсутствуют
239	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три
240	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
241	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
242	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ , R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
243	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
244	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
245	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
246	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
247	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
248	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-
248	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
249	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
250	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ , R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
251	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
252	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-
253	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
254	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-
255	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-
256	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-
257	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-
258	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Три-
259	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-
260	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-
261	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-
262	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-
263	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
264	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
265	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-
266	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
267	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
268	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ , R ⁶	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
269	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
270	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
271	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
272	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-
273	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-
274	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
275	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-
276	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-
277	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Тетра-
278	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Тетра-
279	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-
280	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-
281	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
282	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют
283	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-
284	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
285	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
286	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют
287	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-
288	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-
289	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Пента-
290	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Гекса-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
291	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Гекса-	-	Отсутствуют
292	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Гекса-
293	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
294	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
295	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
296	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
297	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
298	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
299	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
300	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют

301	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
302	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
303	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
304	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
305	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
306	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
307	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
308	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
309	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
310	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
311	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
312	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
313	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
314	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
315	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
316	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
317	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
318	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
319	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три	-	Отсутствуют
320	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три
321	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
323	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
324	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ , R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
325	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
326	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
327	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
328	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
329	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ , R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
330	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
331	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-
332	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-
333	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-
334	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ , R ⁶	Три-
335	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-
336	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-
337	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
338	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
339	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-
340	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
341	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
342	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
343	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-
344	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-
345	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Тетра-
346	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
347	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют
348	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-
348	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
349	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
350	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
351	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
352	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
353	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
354	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
355	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
356	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
357	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
358	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
359	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
360	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
361	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
362	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
363	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
364	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
365	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
366	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-

367	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
368	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
369	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
370	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
371	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три	-	Отсутствуют
372	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три
373	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
374	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
375	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
376	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
377	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-
378	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-
379	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
380	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
381	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-
382	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
383	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
384	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
385	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
386	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
387	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
388	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
389	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
390	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
391	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
392	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
393	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-
394	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
395	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
396	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-
397	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
398	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют
399	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три	-	Отсутствуют
400	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три

Особенно предпочтительными производными антрахинона и антрагидрохинона являются молекулы с номерами 87-89, 92-93, 96, 98-103, 107-110, 112, 118, 211-212, 215, 217-230, 232, 234, 236-238, 241, 249, 263-264, 294-295, 298, 300-310, 312, 314, 316, 318-319, 328 и 337-338.

Предпочтительно, если композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, включают по меньшей мере два сульфированных (необязательно образованных из лигнина) обладающих низкой молекулярной массой (ароматических) соединения, определенных в настоящем изобретении (предпочтительно их смесь), или (в основном) состоят из них, где указанные соединения обладают альтернативными схемами замещения.

В частности, композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, может включать по меньшей мере два сульфированных обладающих низкой молекулярной массой ароматических соединения отличающихся следующим:

- (a) по меньшей мере одно соединение формулы (X) и (XI), определенное в настоящем изобретении;
- (b) по меньшей мере одно соединение формулы (XII) и (XIII), определенное в настоящем изобретении; или
- (c) по меньшей мере одно соединение формулы (XIV) и (XIV), определенное в настоящем изобретении.

В частности, композиция может включать:

- (a) по меньшей мере два соединения формулы (X) и (XI), где указанные по меньшей мере два соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными;
- (b) по меньшей мере два соединения формулы (XII) или (XIII), где указанные по меньшей мере два соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными; или
- (c) по меньшей мере два соединения формулы (XIV) или (XV), где указанные по меньшей мере два соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными.

Композиция может включать по меньшей мере 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 или большее количество соединений, определенных выше. Указанные соединения, предпочтительно все, могут включать по меньшей мере две группы SO₃H. "Различно сульфированные" означает, что указанные соединения обладают разной схемой сульфирования (т.е. разные остатки R в формулах (X)-(XV) обозначают группы SO₃H). Однако соединения также могут обладать одной и той же схемой сульфирования, но обладать в остальном разными схемами замещения (например, разные остатки R в формулах (X)-(XV) обозначают, например, OH или C₁-C₆-алкоксигруппы).

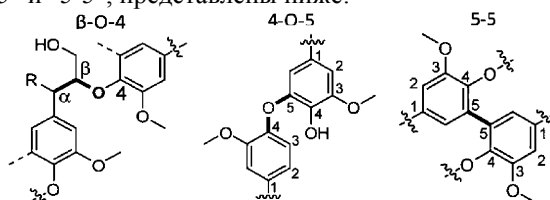
Авторы настоящего изобретения дополнительно установили, что композиции, включающие смеси сульфированных (необязательно образованных из лигнина) НММ (ароматических) соединений, определенных в настоящем изобретении, или (в основном) состоящие из них (указанные соединения, обладающие разными основными структурными формулами и/или предпочтительно разными схемами замещения), обладают электрохимическими характеристиками, обеспечивающими их применение в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. Таким образом, настоящее изобретение, в частности, обладает тем преимуществом, что исключены трудоемкие стадии очистки для получения в основном "чистых" электролитов, а не их неочищенной смеси. Образованную из лигнина (или другого) композицию (предпочтительно полученную способом, раскрытым в настоящем изобре-

тении), включающую подходящие несulfированные соединения-предшественники, таким образом можно направить на реакцию сульфирования и получить композицию, включающую (по меньшей мере одно или смесь) сульфированные НММ (ароматические) соединения. Их можно использовать в качестве готового к применению продукта в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах или можно использовать для различных других целей. В отличие от этого современные технологии основаны на применении только одной окислительно-восстановительно активной частицы, которую необходимо предоставить в основном очищенной.

Как отмечено выше, композиции и соединения, описанные в настоящем изобретении (включая и предшественников, и целевые композиции/соединения), могут быть "образованными из лигнина" (образованы из лигнина"). Таким образом композиции и соединения можно с успехом получить из лигнина или производных лигнина, которые обычно образуются в качестве побочных продуктов целлюлозной промышленности. Однако также можно получить подходящие соединения-предшественники (и в конечном счете целевые) из ископаемых ресурсов, включая сырую нефть и уголь или из чистых органических веществ.

"Лигнин" в настоящем изобретении обычно означает образованную из древесины гетерогенную фенольную макромолекулу или, скорее, группу фенольных макромолекул растительного происхождения, которая (которые) состоит или состоит из разных мономерных структурных блоков. Следовательно, он представляет собой натуральный сополимер. Точнее, лигнин обычно можно определить, как аморфный трехмерный полимер, который в основном и естественным образом состоит из фенольных структурных блоков. Лигнин в его "природном" состоянии, т.е. в качестве части натурального лигноцеллюлозного материала, является исходным материалом для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, для любого "модифицированного лигнина" и затем любых "образованных из лигнина" композиций или соединений, описанных в настоящем изобретении в качестве продукта способов, предлагаемых в настоящем изобретении.

Лигнин обычно включает п-кумарильный, кониферильный и синапильный спирт в качестве фенольных структурных блоков, которые связаны (случайным образом) с простыми эфирными (С-О-С) связями, такими как "бета-О-4", "4-О-5" и, в меньшей степени, с "1-О-4". Чаще всего встречающейся ковалентной связью в натуральном лигнине из древесины мягких и твердых пород обычно является связь "бета-О-4", которая составляет, например, примерно 45-50% всех связей в древесине ели и до 60% в древесине березы. Кроме того, в натуральном лигнине могут содержаться углерод-углеродные (С-С) связи, такие как "5-5", "бета-5", "бета-бета" и "бета-1", из которых связь "5-5" является чаще всего встречающейся связью С-С, в особенности в древесине мягких пород, такой как древесина березы. Типичные связи, такие как "бета-О-4", "4-О-5" и "5-5", представлены ниже:



"Структурный блок" в качестве основного звена (образованного из лигнина) при использовании в настоящем изобретении предпочтительно может означать органический фрагмент, который включает по меньшей мере одну связь для ковалентного связывания указанного структурного блока с другим структурным блоком такой же или другой химической структуры с образованием множества ковалентно связанных структурных блоков. Предпочтительно, если структурный блок, предлагаемый в настоящем изобретении представляет собой "фенольный структурный блок", т.е. любой фрагмент, включающий 6-членное ароматическое кольцо, ковалентно функционализированное по меньшей мере одной гидроксигруппой (-ОН). Таким образом, лигниновый "структурный блок" обычно представляет собой моноциклический, обычно ароматический фрагмент, где моноцикл обычно замещен по меньшей мере в одном положении. Обычно каждый лигниновый структурный блок представляет собой карбоциклический моноцикл, содержащий один или два заместителя, выступающих в качестве мостиков для связи с другим структурным блоком, и один или два заместителя, которые не являются мостиками. Структурный блок в контексте настоящего изобретения соответствует "мономеру". "Димер" при использовании в настоящем изобретении обычно включает два таких ковалентно связанных структурных блока. Таким образом, димер обычно включает два изолированных моноциклических фрагмента, ковалентно связанных мостиковой группой или связью (бифенильная кольцевая система). Бифенильные кольцевые системы (в качестве характеристичного фрагмента димеров) в растительном лигнине встречаются реже, а в некоторых растениях (например, в ели) с большей частотой. Любые такие димерные соединения чаще относятся к классу бициклов.

Более значительные количества любых таких ковалентно связанных или соединенных мостиками структурных блоков обычно образуют более крупную 3-мерную лигниновую структуру. В контексте настоящего изобретения "полимер" означает молекулу натурального лигнина в том виде, в котором она

находится в растениях, например, в виде части лигноцеллюлозного материала. Лигниновый полимер обычно представляет собой сополимер определенных структурных блоков. Натуральный "структурный блок" лигнина соответствует "мономеру", таким образом, структурный блок обычно представляет собой (повторяющуюся) структурную часть натурального полимера лигнина. (Фенольный) обычно содержит 9 атомов углерода (C_9) или, реже, 8 атомов углерода (C_8). Обычно структурные блоки обладают молекулярной массой, равной примерно от 130 до 300 Да, предпочтительно от 150 до 250 Да, более предпочтительно от 160 до 190 Да. Предпочтительно, если их базовая мономерная C_9 или C_8 структура не меняется во время процесса модификации натурального лигнина, например, с помощью варки. Такие структурные блоки могут выступать в качестве базового звена в их структуре, образуя ароматические органические целевые соединения, предлагаемые в настоящем изобретении.

При использовании в настоящем изобретении термин "образованный из лигнина материал" обладает самым широким значением и означает любой лигнин, который обработан на одной или большем количестве стадий способа после стадии способа (1), предлагаемой в настоящем изобретении. В настоящем изобретении "образованный" материал означает химическое производное, предлагаемое в настоящем изобретении. Образованный из лигнина материал при использовании в настоящем изобретении может обладать любой молекулярной массой, меньшей, чем натуральный полимер лигнина, включая небольшую молекулу, т.е. обладающее низкой молекулярной массой соединения. В связи с этим и "модифицированные образованные из лигнина компоненты", и "образованные из лигнина соединения", предлагаемые в настоящем изобретении, означают образованный из лигнина материал. Соответственно, "образованный из лигнина" модифицированный образованный из лигнина компонент или (целевое или предшественник) соединение, определенное в настоящем изобретении, означает (макро-)молекулу, которая соответствует или образована из (мономерного) структурного блока натурального лигнина или является гомо-или гетеродимерами таких (мономерных) структурных блоков, такие соединения образованы из натурального лигнина путем его модификации после стадии (1.2), что дает фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов в качестве промежуточных продуктов способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Затем стадия химического разложения (3) дает образованные из лигнина обладающие низкой молекулярной массой соединения-предшественники, которые направляют на стадию сульфирования (5) и получают образованные из лигнина обладающие низкой молекулярной массой ароматических целевые соединения, предлагаемые в настоящем изобретении. "Образованные из лигнина" композиции таким образом включают образованные из лигнина соединения или (в основном) состоят из них.

Другим объектом настоящего изобретения является способ получения сульфированных НММ (ароматических) соединений и композиций, образованных из лигнина, ископаемых ресурсов (таких как сырая нефть или уголь) или чистых веществ. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, для получения искомого целевого соединений и композиций из лигнина, подробнее описан ниже.

Получение образованной из лигнина композиции

Образованные из лигнина сульфированные целевые соединения и/или целевую композицию, которые можно использовать в контексте настоящего изобретения, предпочтительно получают способом, включающим следующие стадии: На первой стадии (1) лигноцеллюлозный материал направляют на процесс варки; и получают модифицированные образованные из лигнина компоненты. Указанные модифицированные образованные из лигнина компоненты, выделенные на второй стадии (2) и на третьей стадии (3), направляют на химическое разложение; где получают по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой образованное из лигнина соединение-предшественник. На четвертой стадии (4) указанное по меньшей мере одно соединение-предшественник выделяют и необязательно модифицируют, и затем направляют на пятую стадию (5) на реакцию сульфирования, где одну или большее количество групп $-SO_3H$ вводят в качестве заместителей в указанное по меньшей мере одно соединение-предшественник. Таким образом получают сульфированное НММ ароматическое, образованное из лигнина целевое соединение (или композицию, включающую его или (в основном) состоящую из него). Указанное соединение или композиция пригодны для использования в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. Каждая отдельная стадия способа, предлагаемого в настоящем изобретении, приводящая к получению искомого целевого соединения или композиции, подробнее обсуждена ниже.

Стадия (1): Варка лигноцеллюлозного материала и получение модифицированных образованных из лигнина компонентов

На стадии (1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, лигноцеллюлозный материал направляют на процесс варки и получают модифицированные образованные из лигнина компоненты. Эта стадия обычно включает следующие подстадии: предоставление лигноцеллюлозного материала (1.1), варку указанного лигноцеллюлозного материала (1.2) и отделение пульпы от полученных модифицированных образованных из лигнина компонентов (1.3).

Подстадия (1.1): Предоставление лигноцеллюлозного материала

На стадии (1.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предоставляют лигноцеллюлозный материал. Предпочтительно, если указанный лигноцеллюлозный материал является рубленым.

"Лигноцеллюлозный материал", считающийся исходным материалом для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно предоставить в форме любой растительной биомассы, которая естественным образом включает целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозу. В ней целлюлоза (полисахарид, состоящий из линейной цепи, содержащей от нескольких тысяч до многих тысяч связанных с помощью бета(1→4) звеньев D-глюкозы) обычно вместе с гемицеллюлозой образует каркас волокон. Лигнин (определенный выше) обычно включается в этот каркас, обычно без ковалентного связывания с целлюлозой и/или гемицеллюлозой. "Гемицеллюлоза" является одним из различных гетерополимерных полисахаридов, которые включают ксилан, глюкуроноксилан, арабиноксилан, глюкоманнан и ксилоглюкан. Она обычно содержится вместе с целлюлозой в стенках почти всех клеток растений. В отличие от целлюлозы, гемицеллюлоза обычно обладает статистической аморфной структурой, характеризующейся низкой прочностью.

Лигноцеллюлозный материал можно получить из любого подходящего материала растительного происхождения, например, древесины, волокнистых культур или отходов бумаги. В случае, если отходы бумаги используют в качестве исходного материала для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, такие отходы бумаги обычно содержат бумагу более низкого качества, такую как газетная бумага. Она включает более значительные количества остаточного лигнина, тогда как бумага лучшего качества обычно не содержит лигнина. Волокна полевых культур или сельскохозяйственных остатков (вместо древесных волокон) могут быть предпочтительны вследствие большей стабильности. Однако предпочтительным возобновляемым источником, содержащим примерно 90% волокон, является древесина лесонасаждений или лесовосстановленных участков. В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, также можно использовать источники недревесных волокон (поскольку он используется для производства волокон во всем мире) по разным причинам, включая сезонную доступность, затруднений с химическим выделением, белизна волокон и т.п. Однако для обработки недревесных волокон необходимо больше воды и энергии, чем для прессования пульпы.

Лигноцеллюлозный материал известного и постоянного состава является предпочтительным, так что последующие продукты способа, предлагаемого в настоящем изобретении, остаются в основном неизменными, предпочтительно используются в виде рубленого лигноцеллюлозного материала, например, в виде древесной щепы. "Рубленый" лигноцеллюлозный материал в настоящем изобретении означает эффективно механически обработанный материал, полученный из растительного материала природного происхождения, который нарублен на мелкие кусочки. Указанный лигноцеллюлозный материал обычно обрабатывают с помощью любого вида измельчения, дробления и/или размола, что дает более мелкие кусочки лигноцеллюлозного материала, т.е. рубленого лигноцеллюлозного материала, который является предпочтительным в контексте настоящего изобретения. Предпочтительно можно использовать лигноцеллюлозный материал с содержанием лигнина, равным не менее 15%, более предпочтительно равным не менее 20%, наиболее предпочтительно равным от 20 до 35%.

Лигноцеллюлозный материал, использующийся в качестве исходного материала, предпочтительно поставляется в виде древесной щепы. "Древесная щепа" означает твердый материал среднего размера, полученный резкой или дроблением более крупных кусков древесины. Характеристические значения (такие как содержание воды, зольность, распределение частиц по размерам, объемная плотность, содержание азота, содержание хлора) предпочтительно выбираются так, чтобы они соответствовали общепринятым нормативам, таким как Европейский стандарт ЕН 14961. Древесную щепу, которую обычно используют в процессах химической варки, предпочтительно использовать в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, а также она обычно относительно однородна по размерам и в основном не содержит кору. Оптимальный размер может меняться в зависимости от вида дерева. Предпочтительные размеры главной фракции равны примерно от 3 до 45 мм, а содержание мелкой фракции, определяемой, как содержащая частицы размером менее 1 мм, предпочтительно равно менее 5%. Обычная древесная щепа, используемая для получения пульпы, которая является предпочтительной в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, обладает средней длиной, равной 12-25 мм (0,47-0,98 дюйма), и толщиной 2-10 мм (0,079-0,394 дюйма). Предпочтительно избегать повреждения древесных волокон, поскольку волокна без механических дефектов благоприятны для характеристик пульпы. Поскольку в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, используется такой же исходный материал как в процессе варки, исходный материал должен соответствовать требованиям, и способа, предлагаемого в настоящем изобретении, в целом, и процесса варки. Для круглой древесины чаще всего используют дисковые измельчители. В настоящем изобретении "круглая древесина" означает промышленный круглый лесоматериал, который полностью определен, например, в публикации FAO Forest Products Yearbook, как включающий все виды промышленных лесоматериалов (например, пиловочное бревно и фанерный кряж, балансовая древесина и другие промышленные круглые лесоматериалы) и имеющиеся в продаже формы, такие как щепа, стружка или древесные остатки.

Соответственно лигноцеллюлозный материал можно предпочтительно получить из древесины с низким содержанием диоксида кремния и смолы, более предпочтительно получить из древесины северных пород, более предпочтительно получить из группы, включающей буковую, сосновую, березовую, эвкалиптовую, травяную и словую древесину, где лигноцеллюлозный материал предпочтительно являет-

ся рубленым, и где лигноцеллюлозный материал более предпочтительно поставляется в виде древесной щепы.

Подстадия (1.2): Варка

На подстадии (1.2) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, лигноцеллюлозный материал (предпочтительно, полученный на стадии (1.1)) направляют на процесс варки. Таким образом, лигноцеллюлозный материал предпочтительно направляют на (а) крафт-процесс или (b) сульфитный процесс, описанный в настоящем изобретении. "Процесс варки" в контексте настоящего изобретения означает процесс химического и/или механического отделения целлюлозных волокон от других компонентов исходного лигноцеллюлозного материала процесса варки, такого как любая древесина, волокнистые культуры или отходы бумаги. Указанный процесс варки предпочтительно дает пульпу и модифицированные образованные из лигнина компоненты. "Пульпа" в настоящем изобретении в основном содержит смесь (предпочтительно чистого/обогащенного) целлюлозного волокнистого материала, который не содержит лигнин или образованные из лигнина компоненты или содержит только небольшие остаточные количества лигниновых компонентов (например, в качестве примесей в целлюлозном волокнистом материале).

В отличие от процессов варки, использующихся для получения пульпы (где модифицированные образованные из лигнина компоненты обычно считаются побочными продуктами), способ, предлагаемый в настоящем изобретении, направлен на повышение стоимости лигнина и производных лигнина путем получения полезных образованных из лигнина окислительно-восстановительно активных соединений. Таким образом, в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, модифицированные образованные из лигнина компоненты считают промежуточными продуктами, а пульпа является побочным продуктом.

"Процесс варки" (также называемый "процессом производства целлюлозы и/или бумаги") обычно представляет собой промышленный процесс производства целлюлозы и/или бумаги на целлюлозном и/или бумажном предприятии. В процессе варки получают предпочтительно чистый целлюлозный волокнистый материал (пульпу). Обычно пульпа находится в форме волокон, она не растворяется, а диспергируется или суспендируется в жидкости, использующейся в процессе варки. Вследствие ее волокнистой формы пульпу обычно отделяют на подстадии (1.3) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, в виде волокнистого материала, предпочтительно механическими средствами, такими как сита и/или центрифуги, из технологического потока способа, который содержит (предпочтительно растворенную, суспендированную или диспергированную) фракцию образованного из лигнина материала и который дополнительно обрабатывают на стадии (2).

Обычно задачей любого "процесса варки" является разрушение древесины с превращением в целлюлозный волокнистый материал, лигнин и гемицеллюлозу в качестве продуктов. Это обеспечивается путем разрыва ковалентных связей 3-мерных полимерных макромолекул лигнина. Связи углерод - углерод (C-C) являются более стабильными, чем связи кислород - углерод (C-O) при условиях, обычно использующихся для разрыва связи путем "варки" на подстадии (с) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Таким образом, разрыв связей кислород - углерод является самой преобладающей и важной реакцией в любом типичном процессе варки, описанном в настоящем изобретении, как подстадия (1.2). Таким образом, варка в щелочной среде в крафт-процессе, в кислой среде в сульфитном процессе и в органических растворителях в органосольвентном процессе позволяет разорвать связи кислород - углерод лигнина. Обычно любая такая реакция на подстадии (1.2) дает модифицированные продукты, содержащие фенольные гидроксигруппы вследствие разрыва связей арилалкил-простой эфир натурального лигнина. Модифицированные образованные из лигнина компоненты, такие как модифицированные продукты процесса варки, т.е. "модифицированные образованные из лигнина компоненты", обладают молекулами меньшего размера, чем полимерный лигниновый исходный материал (натуральный лигнин). Кроме того, такие обладающие меньшей молекулярной массой образованные из лигнина полимеры обычно лучше растворимы или диспергируемы, чем натуральный лигнин в технологическом потоке, выходящем из подстадии (1.2). Из этого технологического потока нерастворенную или недиспергированную пульпу, которая обычно представляет собой целевой продукт любого промышленного процесса варки, можно легко отделить от растворенных и/или суспендированных модифицированных образованных из лигнина компонентов (что проводят на подстадии (1.3) способа, предлагаемого в настоящем изобретении).

Настоящее изобретение отличается тем преимуществом, что его можно легко использовать на подстадии (1.2) на имеющихся предприятиях по производству целлюлозы. Оно отличается возможностью промышленного применения лигнина (в данной области техники обычно рассматривающегося в качестве главного нежелательного побочного продукта производства пульпы) для получения образованных из лигнина сульфированных обладающих низкой молекулярной массой ароматических соединений в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. При необходимости в настоящем изобретении также можно использовать меньшую часть образованной из лигнина фракции на подстадии (1.2) в качестве источника энергии для производства пульпы или на последующих стадиях. Однако настоящее изобретение является беспрецедентным, поскольку позволяет лигнин (как доступный в большом количестве и возобновляемый натуральный материал) использовать в качестве исходного

материала для получения самых различных органических соединений, применимых в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах.

Разные процессы варки можно использовать в качестве выбранного способа получения сырья для получения образованных из лигнина компонентов в качестве промежуточных продуктов способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Процесс варки приводит к разделению основных компонентов лигноцеллюлозного материала, разложению полимеров на меньшие соединения и иногда приводит к другому химическому превращению в зависимости от используемой методики.

Этими используемыми процессами варки предпочтительно могут быть широко использующиеся в целлюлозно-бумажной промышленности (т.е. крафт-или сульфитный процесс) или другие процессы, такие как органосольвентный. Каждый тип процесса обладает своими преимуществами и недостатками. Выбор используемого процесса варки для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, может зависеть от типа образованных из лигнина компонентов, которые затем перерабатывают в ценные целевые соединения. Таким образом, выбор процесса варки может определить целевые композиции и соединения, получаемые способом, предлагаемым в настоящем изобретении.

Соответственно, процесс варки на подстадии (1.2) предпочтительно можно выбрать из группы, включающей крафт-процесс, сульфитный процесс, органосольвентный процесс и процесс пиролиза лигнина. Другие процессы выделения компонентов лигнина и целлюлозы из исходного лигноцеллюлозного материала (описанные в настоящем изобретении и известные в данной области техники) также можно использовать для реакции на подстадии (1.2) для получения (модифицированной) образованной из лигнина фракции. Крафт-процесс или, альтернативно, сульфитный процесс являются особенно предпочтительными процессами варки, используемыми на подстадии (1.2) способа, предлагаемый в настоящем изобретении.

И крафт-процесс (а), и сульфитный процесс (b) широко известны по указанным выше применениям и используются соответственно в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. Они позволяют провести отделение целлюлозного волокнистого материала (пульпы), который представляет собой целевой материал в производстве целлюлозы и/или бумаги, от других нецеллюлозных компонентов древесины, в частности лигнина или, скорее, образованных из лигнина компонентов. В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, "пульпа" не является ни целевым продуктом, ни промежуточным продуктом. Напротив, задачей подстадии (1.2) является получение лигнина как другого важного компонента древесины, предпочтительно в его модифицированной, предпочтительно растворимой форме ("модифицированные образованные из лигнина компоненты"). Обычно в настоящем изобретении обрабатываются модифицированные образованные из лигнина компоненты, такие как "крафт-лигнин", "сульфированный крафт-лигнин" или "лигносульфонат", после отделения фракции целлюлозы, в качестве промежуточного продукта способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

(а) Крафт-процесс

Крафт-процесс, несомненно, является самым распространенным процессом варки во всем мире. Обычно он представляет собой проводимый при высоком pH процесс варки в водном растворе (обычно в водном гидроксиде натрия), содержащем один или большее количество солевых или несолевых реагентов, выбранных из группы, включающей сульфид, сульфгидрил и полисульфид. Он обычно дополнительно включает сульфат. Соответственно крафт-процесс (а) обычно представляет собой проводимый при более высоком pH процесс варки в присутствии водного раствора, содержащего один или большее количество солевых или несолевых реагентов, выбранных из группы, включающей сульфид, сульфгидрил и полисульфид. Кроме того, обычно добавляют один или большее количество сульфатов.

Несмотря на использование сульфидов в потоке продукта после варки обычно содержится относительно небольшое количество серы. Крафт-процесс является универсальным с точки зрения исходного лигноцеллюлозного материала, который обрабатывают в водном растворе при повышенной температуре и давлении. Он энергетически эффективен и в нем рециркулируется большая часть использующихся реакционноспособных реагентов, таких как реакционноспособные реагенты, необходимые для процесса варки. Указанный процесс дает "крафт-лигнин". Обычно модифицированные образованные из лигнина компоненты (крафт-лигнин) обладают молекулярной массой, равной примерно от 2000 до 5000 Да, предпочтительно от 2000 до 3000 Да. Ими могут быть компоненты натуральных трехмерных полимеров лигнина, возможно дополнительно химически функционализированные путем введения дополнительных функциональных групп и связей (например, стильбены). Химизм крафт-процесса, включая описание путей, по которым связи лигнина разрушаются во время процесса, описаны в публикациях Chakar и Ragauskas Ind Crops Prod 2004, 20, 131. Gierer et al. (Wood Sci Technol. 1985, 19, 289 and Wood Sci Technol. 1986, 20, 1), где рассмотрены структурные изменения, которые происходят в лигнине. Крафт-процесс можно провести в качестве подстадии (1.2) альтернатива (а) в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. Крафт-процесс может предпочтительно включать подстадии (i) необязательно предварительной обработки паром (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала, где (предпочтительно рубленый) лигноцеллюлозный материал предпочтительно смачивают и предварительно нагревают паром, (ii) добавления (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала к водному раствору щелочи, включающему реагенты для крафт-варки, один или большее количество реагентов, предпочти-

тельно выбранных из группы, включающей сульфид, сульфгидрильный реагент (в частности, сульфгидрил или соль), полисульфид (и, обычно по меньшей мере один сульфат также дополнительно содержится в растворе щелочи), (iii) варки (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала, который получен (например, суспендированным и/или диспергированным)) в указанном водном растворе щелочи, и (iv) необязательно сульфонирование лигноцеллюлозного материала в присутствии, например, раствора серной кислоты и/или триоксида серы.

Стадия (i): Предварительная обработка паром

На необязательной подстадии (i) крафт-процесса, предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал (такой как древесная щепа) можно предварительно обработать горячим паром. Таким образом, предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал смачивают и нагревают, что обычно делает его более восприимчивым к поглощению обрабатывающих растворов, используемых на последующей подстадии (ii). Полости в свежей древесине заполняются жидкостями и/или воздухом. Предварительная обработка паром приводит к расширению воздуха. Примерно 25% воздуха и/или других жидкостей, естественным образом находящихся в полостях, таким образом удаляется из этих полостей.

Стадия (ii): Добавление реагентов для крафт-варки

На подстадии (ii) используемого крафт-процесса необязательно предварительно обработанный, т.е. предварительно обработанный паром и предварительно нагретый, предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал обрабатывают, предпочтительно при повышенных температурах, водным раствором щелочи ("обрабатывающим раствором"). Обычно лигноцеллюлозный материал добавляют к обрабатываемому раствору. Указанный раствор обычно включает по меньшей мере один химически реакционноспособный реагент, необходимый для проведения крафт-процесса. Обрабатывающим раствором может быть щелок, известный в данной области техники, как "белый щелок". Используемые реакционноспособные реагенты могут регулировать pH и/или предоставлять нуклеофильные сульфидные (S^{2-}) и/или бисульфидные (HS^-) ионы и/или фрагменты. Обычно указанный обрабатывающий раствор включает смесь химически реакционноспособных реагентов, обычно применяющиеся для крафт-варки для получения нуклеофильного сульфидного (S^{2-}) и/или бисульфидного иона или фрагмента для разрыва лигнина, включенного в целлюлозный каркас натурального лигнина. Реакционноспособные серусодержащие реагенты обычно предоставляются в виде (растворенных) солей, но они также могут предоставляться в виде несолевых реагентов, например, в виде (растворенных) органических соединений, которые включают одну или большее количество серы или основанных на сере химических функциональных групп. Обычно в настоящем изобретении можно использовать любой подходящий реакционноспособный реагент, известный в данной области техники для применения на стадии пропитки и варки крафт-процесса. Кроме серусодержащих реагентов, дополнительные реагенты, которые добавляют к раствору на стадии (1.2) в меньших количествах, обычно представляют собой один или большее количество из следующих: карбонат натрия, сульфат натрия, тиосульфат натрия, хлорид натрия, и карбонат кальция.

Предпочтительно, если сульфид и/или сульфат, содержащийся в кислом растворе, используемом в крафт-процессе в соответствии с (a), представляет собой соль с противокатионом, предпочтительно выбранным из группы, включающей натрий, кальций, магний и аммоний. Сульфгидрильный и/или полисульфидный реагент, используемый в крафт-процессе в соответствии с (a), предпочтительно представляет собой органический несолевой реагент.

На подстадии (ii) крафт-процесса, предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал обычно сначала насыщают водным раствором щелочи, например, свежим ("белым щелоком") обрабатывающим раствором или его рециркулированным эквивалентом ("черный щелок"). Стадию предпочтительно обозначают, как "стадию пропитки", которую можно провести до того, как рубленый лигноцеллюлозный материал направляется в сосуд для процесса варки (подстадия (iii)), проводимого в сосуде. Для подстадии (ii), предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал обычно не нагревают до повышенной температуры (соответствующей температуре варки), а только "предварительно обрабатывают". Соответственно для этой стадии предварительной обработки материал не нагревают или только осторожно нагревают.

Дополнительные реакционноспособные реагенты можно добавить к обрабатываемому раствору для улучшения пропитки сырья для крафт-процесса, например, использующего древесную щепу с варочным щелоком. Антрахинон можно использовать сам по себе в качестве добавки. Он обычно действует, как окислительно-восстановительный катализатор путем окисления целлюлозы и восстановления лигнина. Он защищает целлюлозу от разложения и делает лигниновый компонент исходного материала лучше растворимым в воде. Кроме того, разрушитель эмульсии можно добавить на необязательной стадии отделения мыла для ускорения и улучшения отделения мыла от варочных щелоков путем флокуляции, если они используются. Мыло, такое как канифольное мыло, обычно образуется в качестве побочного продукта крафт-процесса. Мыло обычно всплывает на поверхность водной жидкости и его следует собрать. Собранное мыло можно дополнительно обработать и получить талловое масло. Противовспениватели можно с успехом использовать для удаления в конечном счете образовавшейся пены и улучшения процесса получения пульпы. Дренаж промывочного оборудования дает более чистую пульпу. Диспергирующие реагенты, средства для уменьшения липкости и/или комплексообразующие реагенты предпоч-

тительно позволяют поддерживать в более чистом виде технологические сосуды и уменьшить количество операций по техническому обслуживанию. Закрепляющие реагенты можно использовать для осаждения тонко диспергированного материала на волокнах, тем самым обеспечивая более легкое удаление такого материала.

Обычно водный раствор щелочи ("щелок"), использующийся для пропитки, также можно использовать для стадии варки. Следовательно, водный раствор щелочи (обрабатывающий раствор), использующийся для пропитки на подстадии (ii) в крафт-процессе, и аналогично соответствующий водный раствор кислоты для сульфитного процесса, определяется как "варочный щелок" на подстадии (iii). При пропитке на подстадии (ii) обрабатывающий раствор (или "варочный щелок") предпочтительно проникает в капиллярную структуру рубленого лигноцеллюлозного материала, так что начальные реакции с компонентами древесины начинаются при низкой температуре. Интенсивная пропитка способствует получению однородного продукта варки и низкому количеству отходов. Таким образом, более значительная часть лигнина образует растворимый "крафт-лигнин". Обычно примерно 40-60% всего щелочного варочного щелока расходуется в непрерывном крафт-процессе на его начальной стадии пропитки.

Предпочтительно, если pH водного раствора щелочи на подстадии (ii) крафт-процесса в соответствии с (a) равно >10 . Более предпочтительно, если pH на подстадии (ii) крафт-процесса в соответствии с (a) равно >12 . Температура водного раствора щелочи на подстадии (ii) крафт-процесса в соответствии с (a) обычно ниже 100°C , например, находится в диапазоне от 70 до 90°C .

Стадия (iii): Варка

На подстадии (iii) крафт-процесса в соответствии с (a) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предварительно обработанный (пропитанный) предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал варят в указанном обрабатывающем водном растворе щелочи, как это необходимо. Длительность варки может зависеть от условий проведения реакции, т.е. pH, давления и температуры, и может дополнительно зависеть типа и прочности используемого рубленого лигноцеллюлозного материала. При проведении крафт-варки материал варят в течение нескольких часов, например от 3 до 9 ч. В основном в крафт-процессе разрываются простые эфирные связи натурального лигнина путем нуклеофильного воздействия сульфидных (S^{2-}) и/или бисульфидных (HS^{-}) ионов или фрагментов. Функция сульфида в крафт-процессе может быть двоякой: он может стимулировать и ускорять расщепление простых эфирных связей между соседними структурными блоками 3-мерной полимерной структуры лигнина и уменьшает степень нежелательной конденсации.

Предпочтительно, если подстадию (iii) крафт-процесса проводят в сосуде высокого давления ("варочный котел") в течение не менее 2 ч при температуре, равной не ниже 150°C . При таких условиях пульпу и модифицированные образованные из лигнина компоненты можно отделить друг от друга. Подстадию (iii) крафт-процесса предпочтительно проводят при давлении, равном не менее 4 бар, в сосуде высокого давления, предпочтительно при давлении, равном от 5 до 10 бар. Сосудом высокого давления обычно является варочный котел, который обычно используют для химической варки.

Предпочтительно, если эту подстадию (iii) крафт-процесса проводят при температуре, равной от 150 до 190°C , предпочтительно от 170 до 180°C . Такие температуры обычно обеспечивают более высокие выходы (благодаря улучшенному разделению лигнина и целлюлозной фракции) и эффективность процесса. Повышение температуры значительно выше, чем до 200°C , в особенности в комбинации с повышенным давлением может привести к нежелательному чрезмерному разложению лигнина и/или целлюлозной фракции и нежелательно с точки зрения потребления энергии.

Подстадию (iii) крафт-процесса предпочтительно проводят в течение от 2 до 24 ч, предпочтительно от 3 до 5 ч. Такие условия обычно обеспечивают удовлетворительные выходы при одновременном сохранении общей эффективности процесса. При таких условиях проведения крафт-процесса полимеры лигнина и гемицеллюлоза значительно разлагаются, так что их обладающие меньшей молекулярной массой (меньшей, чем у исходного материала натурального лигнина и гемицеллюлозы) продукты разложения высвобождаются из целлюлозного каркаса в результате стадии варки. Такие обладающие меньшей молекулярной массой продукты разложения обычно лучше растворимы в (сильно) щелочном растворе, чем полимеры исходного лигноцеллюлозного материала.

Подстадию (iii) крафт-процесса можно провести периодическом режиме или в непрерывном режиме. При непрерывном режиме исходный лигноцеллюлозный материал загружают в варочный котел со скоростью, которая обеспечивает завершение реакции варки к моменту времени, когда материалы выходят из реактора. Непрерывный режим является предпочтительным для обеспечения большей производительности и улучшенной эффективности. Варочные котлы, производящие 1000 т или более пульпы в сутки являются обычными и их можно использовать в способе, предлагаемом в настоящем изобретении.

Модифицированные образованные из лигнина компоненты, полученные на подстадии (iii) крафт-процесса, обычно известны, как "крафт-лигнин". Эти компоненты являются в основном несulfированными или по меньшей мере менее sulfированными, чем "лигносульфонат", полученный в сульфитном процессе в соответствии с альтернативой (b) подстадии (1.2). Обычно они лучше растворимы в водном растворе щелочи, предпочтительно при pH более примерно 9, и удовлетворительно растворимы в сильно

полярных органических растворителях. Средняя молекулярная масса образованных из лигнина компонентов обычно равна от 1000 до 4000 Да, предпочтительно от 2000 до 3000 Да. Обычно средний компонент этой образованной из лигнина фракции включает примерно от 10 до 35 структурных блоков, предпочтительно от 10 до 25 структурных блоков, и таким образом, может обладать "степенью полимеризации", равной от 10 до 35, предпочтительно от 10 до 25. Образованный из лигнина материал обычно обладает показателем полидисперсности, равным от 2 до 4, хотя он можно достигать 8 или 9. Материал с такими большими значениями показателя полидисперсности обычно можно использовать в промышленном масштабе, но обычно не допускается его последующее использование в качестве базового материала для получения самых различных органических целевых соединений, как предлагается в настоящем изобретении. Соответственно, показатель полидисперсности материала, полученного на подстадии (с), не должен превышать 6, предпочтительно должен быть менее 5 или от 2 до 5. Для крафт-лигнина из древесины мягких пород ранее предложена "молекулярная формула" $C_9H_8 \cdot 5O_{2,1}S_{0,1}(OCH_3)_{0,8}(CO_2H)_{0,2}$. Примерно 4 мас.% обычно составляют свободные фенольные гидроксигруппы. (Lebo, S.E. et al, Lignin, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, p. 18 of on-line version, (2001), John Wiley & Sons, Inc.). Полученные в крафт-процессе модифицированные образованные из лигнина компоненты обычно также включают бифенильные фрагменты, в частности, при использовании исходного лигноцеллюлозного материала из еловой древесины. Следовательно, еловая древесина может быть предпочтительным исходным материалом для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, если желательны димерные бифенильные целевые продукты.

Стадия (iv): Сульфирование

Для получения из крафт-процесса материала, у которого растворимость в воде увеличена в более широком диапазоне pH, т.е. в кислой и нейтральной среде, подстадию (iv) необязательно можно включать в крафт-процесс. Эта подстадия предпочтительно представляет собой стадию сульфирования. При этом можно добавить сульфонирующие реагенты, известные в данной области техники, такие как раствор, предпочтительно концентрированный, серной кислоты. Алифатические боковые цепи обычно сульфатируют, например, путем введения сульфонильных фрагментов в качестве заместителей боковых цепей крафт-лигнина. Сульфирование иногда может привести к образованию ароматических колец у компонентов крафт-лигнина.

Путем сульфирования крафт-лигнина получают сульфированный модифицированный лигнин, который в настоящем изобретении означает "сульфированный крафт-лигнин".

Обычно сульфирование на подстадии (iv) крафт-процесса придает крафт-лигнину повышенную растворимость и поверхностную активность. "Сульфированный крафт-лигнин" обладает характеристическими структурными или функциональными характеристиками, сходными с характеристиками "лигносульфоната" сульфитного процесса, такими как растворимость в воде в более широком диапазоне pH. И полученный в крафт-процессе "сульфированный крафт-лигнин", и полученный в сульфитном процессе "лигносульфонат" называют, как "сульфированный лигнин". Полученный в крафт-процессе "сульфированный крафт-лигнин" и полученный в сульфитном процессе "лигносульфонат" образуются при разных химических условиях, что приводит к структурным различиям образованных из лигнина композиций. Средняя молекулярная масса компонентов "сульфированного крафт-лигнина" обычно меньше, чем средняя молекулярная масса компонентов "лигносульфоната", полученного в сульфитном процессе. Соответственно, молекулярная масса компонентов сульфированного крафт-лигнина обычно может составлять примерно от 1000 до 4500 Да, предпочтительно от 2500 до 3500 Да.

Для сульфирования на подстадии (iv) крафт-процесса можно использовать повышенное давление и/или повышенную температуру. После проведения реакции в течение предпочтительно по меньшей мере 2 ч, сульфированный крафт-лигнин можно извлечь, например, путем удаления воды или путем осаждения, например, избытком извести в виде лигносульфонатов кальция. Поскольку сульфирование придает крафт-лигнину улучшенную растворимость в воде, оно позволяет такой сульфированный образованный из лигнина материал легче отделить в водной среде от нерастворимого целлюлозного материала. Поэтому на стандартных целлюлозных и/или бумажных предприятиях, работающих с помощью крафт-процесса, обычно с успехом используют дополнительную стадию сульфирования (iv) (которую также можно обозначить, как "постсульфирование" крафт-лигнина).

Подстадию сульфирования (iv) крафт-процесса предпочтительно проводят при температуре ниже 300°C, более предпочтительно ниже 200°C. Такие повышенные температуры предпочтительно обеспечивают достаточно высокие выходы сульфированных продуктов реакции при исключении преждевременного, т.е. неконтролируемого термического разложения образованного из лигнина крафт-лигнина. Таким образом, это приводит к тому, что обладающие меньшей молекулярной массой (по сравнению с натуральными полимерами лигнина) ароматические образованные из лигнина компоненты остаются неповрежденными (без неконтролируемого разложения) при дополнительной обработке целевых соединений способом, предлагаемым в настоящем изобретении. Обладающие низкой молекулярной массой мономерные или димерные целевые соединения получают путем хорошо регулируемого разложения модифицированных образованных из лигнина компонентов на последующей стадии способа (3) с последующим выделением (очисткой) на стадии (4). Соответственно, наибольшая часть модифицированных образован-

ных из лигнина компонентов, возможно полученных на стадии (2), должна быть доступной для регулируемого разложения на последующей стадии (3). В противном случае выход целевого соединения нежелательно снижается.

(b) Сульфитный процесс

Альтернативно, на подстадии (1.2) можно использовать "сульфитный процесс", который является вторым самым распространенным процессом варки во всем мире. Обычно он представляет собой проводимый при низком pH процесс варки (хотя его можно проводить при pH от 2 до 12) в водном растворе, содержащем один или большее количество солевых или несолевых реагентов, содержащих одну или большее количество сульфитных или бисульфитных групп или анионов. Для сульфитного процесса исходный лигноцеллюлозный материал обрабатывают в водном растворе при повышенной температуре и давлении. Процесс дает "лигносульфонат", который обычно растворим в воде и в некоторых высокополярных органических соединениях и аминах. Лигносульфонат обычно более растворим в воде, чем "крафт-лигнин". Сульфитная варка обычно менее деструктивна, чем крафт-варка, т.е. натуральный полимер лигнина разрушается на модифицированные образованные из лигнина компоненты, которые крупнее (и, в частности, обладают более значительной средней молекулярной массой и более значительными молекулярными массами мономера), чем соответствующие компоненты при крафт-варке. Таким образом, "лигносульфонат" обычно обладает молекулярной массой, равной примерно от 3000 до 100000 Да, предпочтительно от 5000 до 20000 Да.

В отличие от крафт-процесса, сульфитный процесс называют альтернативной стадией способа (b). Сульфитный процесс может предпочтительно включать подстадии (i) необязательно предварительной обработки паром (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала, где (предпочтительно рубленый) лигноцеллюлозный материал предпочтительно смачивают и предварительно нагревают паром, (ii) добавления (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала к водному, предпочтительно кислому раствору, включающему сульфит и/или бисульфит, и (iii) варку (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала, который получен (например, диспергированным и/или суспендированным) в указанном водном, предпочтительно кислом растворе.

В сульфитном процессе полученные твердые целлюлозные волокна получают с использованием солей сернистой кислоты для отделения лигниновой фракции от натурального исходного лигноцеллюлозного материала, такого как древесная стружка, например, в варочных котлах, предпочтительно работающих при более высоком давлении. Анионами солей, используемыми в процессе варки, могут быть сульфиты (SO_3^{2-}) и/или бисульфиты (HSO_3^-) в зависимости от pH. При более низком pH, т.е. в сильно кислой среде, таком как менее pH 2,5, сульфит обычно находится в виде HSO_3^- . Противокатионами могут быть натрий (Na^+), кальций (Ca^{2+}), калий (K^+), магний (Mg^{2+}) или аммоний (NH_4^+). В качестве противокатиона предпочтительно можно использовать двухвалентные (например, щелочноземельные) катионы, такие как катионы кальция и/или магния. Предпочтительной солью является бисульфит кальция, который предпочтительно можно использовать, если выбранное для сульфитного процесса значение pH равно 2,5 или менее. При сульфитной варке с более значительным pH (при pH выше 2,5 или, более предпочтительно, выше pH 4) в качестве противокатионов обычно используют одновалентные ионы, такие как ионы натрия или аммония. Сульфитную варку предпочтительно проводят в кислой среде, предпочтительно при pH ниже 5, предпочтительно при pH от 1,5 до 5 или от 1,5 до 4. Кислотность среды можно регулировать в зависимости от природы противокатиона сульфитного (бисульфитного) аниона. Однако не исключено, что сульфитную варку можно провести в более широком диапазоне pH, включая щелочную среду при pH примерно от 7 до 12.

Стадия (i): Предварительная обработка паром

Необязательную подстадию (i) сульфитного процесса проводят, как подстадию (i) в крафт-процессе (см. выше). Поэтому предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал (такой как древесная щепа) можно предварительно обработать горячим паром. Таким образом, предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал смачивают и нагревают, что обычно делает его более восприимчивым к поглощению обрабатывающих растворов, используемых на последующей подстадии (ii). Полости в свежей древесине заполняются жидкостями и/или воздухом. Предварительная обработка паром приводит к расширению воздуха. Примерно 25% воздуха и/или других жидкостей, естественным образом находящихся в полостях, таким образом удаляется из этих полостей.

Стадия (ii): Добавление сульфита или бисульфита

На подстадии (ii) сульфитного процесса лигноцеллюлозный материал можно ввести во взаимодействие с водным, предпочтительно кислым содержащим сульфит и/или бисульфит раствором, используемым в качестве реакционноспособного варочного реагента (или "варочного щелока").

"Варочный щелок", использующийся на подстадии (ii) сульфитного процесса, можно получить следующим образом: серу можно окислить (сжечь) стехиометрически необходимым количеством кислорода и получить диоксид серы. Диоксид серы предпочтительно добавляют, например, в виде газа, к воде и получают сернистую кислоту, которую можно дополнительно разбавить для ее использования в качестве "варочного щелока".

Предпочтительно, если сульфит или бисульфит, содержащийся в водном (предпочтительно кислом) растворе на стадии (ii) сульфитного процесса, является солью с противокатионом, предпочтительно выбранным из группы, включающей катионы натрия, кальция, магния и аммония. Предпочтительной солью является бисульфит кальция.

На подстадии (ii) сульфитного процесса рН водного, предпочтительно кислого раствора предпочтительно равен от 1 до 5 и более предпочтительно от 1,5 до 4. Температура водного (предпочтительно кислого) раствора на подстадии (ii) сульфитного процесса также обычно ниже 100°C, например, равна от 70°C до 90°C.

Стадия (iii): Варка

Лигноцеллюлозный материал можно ввести во взаимодействие с реакционноспособными варочными реагентами в течение более 3 ч, предпочтительно от 4 до 14 ч.

Подстадию (iii) сульфитного процесса в соответствии с (b) предпочтительно проводят при температуре, равной от 120 до 170°C, более предпочтительно при температуре, равной от 130 до 160°C. Таким образом температура обычно равна выше 120°C, предпочтительно находится в диапазоне от 130 до 160°C в зависимости от используемых реакционноспособных реагентов и их концентраций.

Предпочтительно, если варку на подстадии (iii) сульфитного процесса проводят в сосуде высокого давления в течение не менее 3 ч при температуре, равной не ниже 120°C. При таких условиях, пульпу и модифицированные образованные из лигнина компоненты можно отделить друг от друга. Подстадию (iii) сульфитного процесса в соответствии с (b) предпочтительно можно проводить при давлении, равном не менее 4 бар, в сосуде высокого давления, предпочтительно при давлении, равном от 5 до 10 бар. Сосудом высокого давления обычно является варочный котел, который обычно используют для химической варки.

Предпочтительно, если подстадию (iii) сульфитного процесса проводят в течение от 2 до 24 ч, предпочтительно от 4 до 6 ч.

Предпочтительно, если подстадию (iii) сульфитного процесса проводят в периодическом режиме или в непрерывном режиме. При непрерывном режиме исходный лигноцеллюлозный материал загружают в варочный котел со скоростью, которая обеспечивает завершение реакции варки к моменту времени, когда материалы выходят из реактора. Непрерывный режим является предпочтительным для обеспечения большей производительности и улучшенной эффективности. Варочные котлы, производящие 1000 т или более пульпы в сутки являются обычными и их можно использовать в способе, предлагаемом в настоящем изобретении.

Модифицированные образованные из лигнина компоненты, полученные в сульфитном процессе обычно обозначают, как "лигносульфонат". Вследствие природы сульфитного процесса "лигносульфонат" обычно содержит значительные количества серусодержащих фрагментов (обычно в форме сульфонатных групп), например, в алифатических боковых цепях модифицированных образованных из лигнина компонентов.

Таким образом "лигносульфонат" является сложной (гетерогенной) смесью модифицированных образованных из лигнина компонентов, т.е. растворимых в воде анионных образованных из лигнина полиэлектролитов, которые содержат функциональные группы $-SO_3H$. Лигносульфонат благодаря своим гетерогенным компонентам обычно обладает широким диапазоном молекулярных масс (более широким, чем наблюдающийся для крафт-лигнина). Лигносульфонат является полидисперсным с показателем полидисперсности, обычно более значительным, что для крафт-процесса (примерно от 4 до 9). Поскольку сульфитный процесс менее деструктивен, чем крафт-варка, он не приводит к разрушению лигнина в такой степени, как в крафт-процессе. Таким образом, полученный в сульфитном процессе лигносульфонат обычно обладает большей средней молекулярной массой, чем крафт-лигнин, описанный в настоящем изобретении. Максимальная молекулярная масса, равная 140000 Да, обнаружена у лигносульфонатов, полученных из древесины мягких пород, а максимальное значение для древесины твердых пород обычно меньше, например, меньше 50000 Да. Типичный диапазон молекулярных масс полимеров лигносульфоната составляет примерно от 5000 до 50000 Да, предпочтительно примерно от 5000 до 20000 Да (Brogdon, B.N., Dimmel, D.R. J. Wood Chem. Technol. 1996, 16, 297). Обычно он включает примерно от 10 до 300 структурных блоков, предпочтительно от 20 до 200, наиболее предпочтительно от 25 до 150 структурных блоков, и, таким образом, может обладать "степенью полимеризации", равной от 10 до 300, предпочтительно от 20 до 200, наиболее предпочтительно от 25 до 150. Обычно он обладает более высоким содержанием серы (примерно от 3 до 8% мас./мас.), чем (несульфированный) крафт-лигнин (обладающий содержанием серы, обычно составляющим менее 1% мас./мас.).

Лигносульфонаты используют в данной области техники в качестве малоценных химикатов для дубления кожи, приготовления бетона, бурительных растворов и гипсокартона, таких как связующие или добавки для строительного материала.

Полученные в сульфитном процессе лигносульфонаты обычно растворимы в воде практически во всем диапазоне рН. Полученный в сульфитном процессе лигносульфонат также может быть растворим в сильно полярных органических и аминных растворителях. Его приближенные "молекулярные формулы" представлены в виде $C_9H_{8,5}O_{2,5}(OCH_3)_{0,85}(SO_3H)_{0,4}$ для древесины мягких пород или в виде

$C_9H_{7,5}O_{2,5}(OCH_3)_{1,39}(SO_3H)_{0,6}$ для древесины твердых пород соответственно, в качестве исходного материала для полученного в сульфитном процессе лигносульфоната. Полученный в сульфитном процессе лигносульфонат может включать бифенильные фрагменты в некоторых компонентах из большого количества компонентов, образующих "лигносульфонатную" фракцию. Это, в особенности, относится к лигноцеллюлозному материалу, полученному из еловой древесины. Следовательно, еловая древесина может быть предпочтительным исходным материалом для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, если желательны бифенильные целевые продукты.

(с) Альтернативные методики

ОрганосольVENTный процесс

В качестве дополнительной альтернативы "органосольVENTный процесс обычно проводят путем обработки древесины или багассы различными органическими растворителями. "Багасса" представляет собой волокнистый остаток, который остается после того, как растительный материал (такой как сахарный тростник) измельчили и выделили сок или жвицу. "Процесс Alcell" является одним из самых хорошо известных органосольVENTных процессов. Он включает растворение лигнина в этаноле или смесях этанол/вода. Преимуществом органосольVENTного процесса является то, что он позволяет автоматически получить отдельные технологические потоки целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Таким образом, можно отдельно обработать все компоненты лигноцеллюлозной биомассы исходного материала. Этот процесс обычно считается экологически привлекательным, поскольку в нем не используются агрессивные реакционноспособные реагенты (например, сульфиды) и жесткие условия, используемые в более распространенных крафт- или сульфитных процессах. ОрганосольVENTный процесс обычно дает органосольVENTный лигнин в виде модифицированных образованных из лигнина компонентов, которые можно использовать на последующих стадиях реакции, предлагаемых в настоящем изобретении. ОрганосольVENTный лигнин обычно обладает низким содержанием серы. Он обладает низкой молекулярной массой, равной примерно от 1000 до 2000 Да. Он обычно также обладает более высокой чистотой, чем образованные из лигнина компоненты, полученные в других процессах варки. Недостатком органосольVENTного процесса является стоимость регенерации растворителя.

Процесс парового взрыва

Другим процессом варки, который можно использовать в настоящем изобретении, является "процесс парового взрыва", включающий пропитку паром под давлением с последующим быстрым сбросом давления, что обеспечивает разделение лигноцеллюлозных компонентов. Ковалентные связи трехмерного лигнина тоже разрушаются, так что получают сложную смесь образованных из лигнина фрагментов. Обычно древесину или багассу обрабатывают паром при повышенном давлении и повышенной температуре, таких как полное давление, равное от 1,38 до 3,45 МПа, и температура, равная примерно от 453 до 503 К, примерно за 1-20 мин до быстрого сброса давления. Молекулярно-массовое распределение фрагментов лигнина, полученных процессом парового взрыва обычно сходно с распределением для органосольVENTного процесса. Кроме того, в процессе не используется сера и также возможно разделение технологических потоков.

Пиролиз

Пиролиз лигноцеллюлозного материала (в качестве дополнительной альтернативы стадии (В)) обычно дает пиролизованные образованные из лигнина фрагменты, которые также можно рассматривать в качестве модифицированных образованных из лигнина компонентов, используемых в настоящем изобретении. Процесс пиролиза обычно включает относительно высокие температуры, обычно не ниже 600 К, такие как равная от 720 до 750 К. В этом процессе не образуются отходы кроме отходящих газов и золы, но для нагревания в этом процессе необходимо увеличенное количество энергии. Пиролиз лигнина приводит к структурным характеристикам, значительно отличающимся от характеристик лигниновых компонентов, полученных в других "процессах варки. Они включают C_8 -, а не C_9 структурные блоки, потенциально обеспечивающие специфические последующие реакции, предлагаемые в настоящем изобретении. Таким образом, специфические ароматические углеводороды становятся доступными в качестве целевых соединений, которые недоступны при использовании других процессов.

Другие методики

Некоторые другие методики выделения (модифицированного) лигнина из древесины или растительной биомассы или исходного материала также описаны в данной области техники, включая процесс "аммиачного взрыва волокон" (AFEX) и "процесс с использованием горячей воды", которые также можно использовать в качестве подстадии (1.2), и они подробнее описаны в публикациях Bozell et al. (Top Value Added Candidates from Biomass. Volume II: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery: Lignin; Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, 2007) и Kamm et al. (Biorefineries - Industrial Processes and Products; VCH: Weinheim, Germany, 2006; Vol. 2). Кроме того, "процесс с использованием разбавленной кислоты" в качестве другой возможности, может обеспечить эффективное отделение лигнина от других компонентов биомассы. Однако он может привести к меньшим выходам. Недостатком также может быть коррозия оборудования (вследствие кислой среды). В "процессе окисления в щелочной среде" для разложения лигнина можно использовать O_2 или H_2O_2 . Однако недостатком процесса могут быть более низкие скорости делигнификации. Процесс с использованием разбавленной ки-

слоты и процесс окисления в щелочной среде могут дать модифицированные образованные из лигнина компоненты с молекулярно-массовыми распределениями, сходными с наблюдающимися у органосольвентного лигнина.

Образованные из лигнина компоненты

Обычно модифицированные образованные из лигнина компоненты, такие как (сульфированный) "крафт-лигнин" и/или "лигносульфонат", обычно растворяют или диспергируют в потребляемом варочном щелоке после обработки на подстадии (1.2). Указанный щелок (технологический поток, выходящий со стадии (1.2)) обычно также содержит большую часть гемицеллюлозы и/или продуктов ее гидролиза (поли-, олиго и/или моносахариды) в растворенной форме.

Образованную из лигнина фракцию любого процесса варки предпочтительно направляют на подстадию выделения (1.3) для ее дополнительной обработки с целью получения обладающего низкой молекулярной массой целевого соединения. В частности, "крафт-лигнин" после проведения подстадий (i)-(iii) крафт-процесса в соответствии с (a) или "лигносульфонат" после проведения сульфитного процесса в соответствии с (b), или "сульфированный крафт-лигнин" после проведения подстадий (i)-(iv) крафт-процесса в соответствии с (a) можно использовать для обработки на подстадии (1.3).

Далее в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, таким образом обычно проводят стадии отделения пульпы на подстадии (1.3) из технологического потока и затем отделение фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов на стадии (2) от других компонентов, содержащихся в технологическом потоке.

Подстадия (1.3): Стадия отделения пульпы

На стадии (1.3) пульпу, полученную на подстадии (1.2), отделяют на стадии выделения пульпы из технологического потока, получаемого в процессе варки на подстадии (1.2), для получения в основном не содержащего пульпу технологического потока.

При этом технологический поток подстадии (1.2) превращают во (i) в основном не содержащий пульпу поток, содержащий обогащенные фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов, гемицеллюлозы и/или фрагментов любых из них, и/или неорганического материала, и (ii) пульпу, которая в настоящем изобретении в основном содержит смесь (обогащенную) целлюлозного волокнистого материала.

Фракцию пульпы можно выделить на подстадии (1.3) в виде сухого вещества или в виде содержащего пульпу потока. Подстадию (1.3) можно провести по любой подходящей выделению методике, предпочтительно выбранной из группы, включающей выдувание, просеивание, противопоток, центрифугирование, фильтрование, промывку, отпаривание, ионный обмен или любую их комбинацию. Выделение пульпы из технологического потока более предпочтительно проводят путем выдувания, просеивания и/или промывки. Пульпу или содержащий пульпу поток дополнительно обрабатывают по современным технологиям, например, для изготовления бумаги. Поток(и), содержащий фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов, направляют на стадию (2) способа, предлагаемого в настоящем изобретении выделения указанных модифицированных, образованных из лигнина компонентов.

При использовании в настоящем изобретении "поток" или "технологический поток" обычно означает жидкую среду, включающую промежуточные продукты способа, предлагаемого в настоящем изобретении, полученные на предшествующей стадии способа, которая выступает в качестве исходного материала (процесса) для последующей стадии способа. Обычно поток включает его компоненты, растворенные, суспендированные или диспергированные в указанной жидкой среде. Можно получить отдельные фракции (технологического) потока, характеризующие компоненты гомогенной природы, которые можно из технологического потока выделить фракционированием.

"Фракция" может означать часть целого или, чаще, любое количество (одинаковых) частей. В частности, фракция в настоящем изобретении означает часть (технологического) потока, предлагаемого в настоящем изобретении, которая обычно включает по меньшей мере две разные фракции.

Соответственно, разные фракции могут представлять собой органическое вещество, включающее (остаточный) целлюлозный материал и нецеллюлозный материал, такой как модифицированные образованные из лигнина компоненты (например, крафт-лигнин или лигносульфонат) и гемицеллюлозы. Кроме того, фракции потока, предлагаемые в настоящем изобретении, могут представлять собой неорганические реакционноспособные реагенты, которые необходимы для проведения способа, например, неорганические буферные соли. Другой фракцией, обычно наибольшей по объему и массе, является растворитель/диспергирующее средство. Растворитель обычно представляет собой водный растворитель/диспергирующее средство из процесса варки, который можно разбавить или сконцентрировать на стадиях после подстадии (1.2), которое в настоящем изобретении означает часть полной массы сухого вещества, переносимой в потоке, предлагаемом в настоящем изобретении. Особенно важной фракцией потока в контексте настоящего изобретения является фракция модифицированных образованных из лигнина компонентов.

В качестве производного натурального лигнина "модифицированный образованный из лигнина компонент" представляет собой молекулу лигнина, которая обработана с помощью процесса варки, такая как "крафт-лигнин" или "лигносульфонат". "Модифицированный образованный из лигнина компонент"

обычно обладает меньшей молекулярной массой, чем натуральный лигнин, из которого он образован. Однако "модифицированный образованный из лигнина компонент" крупнее, чем обладающее низкой молекулярной массой образованное из лигнина соединение, предпочтительно обладающее молекулярной массой, равной не менее 1000 Да. Природа (и реальная молекулярная масса) "модифицированного образованного из лигнина компонента" может значительно меняться в зависимости, например, от исходного материала, методики (варки), по которой получают модифицированный образованный из лигнина компонент, и от условий проведения реакции, использующихся в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. Однако общим для модифицированных образованных из лигнина компонентов является то, что они состоят из C_8 или C_9 структурных блоков, например, после процесса варки, поскольку они содержатся в натуральном лигнине.

Из наличия комплекса натурального лигнина и отчасти статистической химической структуры следует, что образованные из лигнина компоненты, такие как продукты процесса варки, обычно являются гетерогенными. Процесс варки приводит к образованию целого ряда образованных из лигнина компонентов, которые обычно могут содержать от 8 до 150 структурных блоков. Кроме того, образованные из лигнина компоненты с одинаковым количеством структурных блоков также различаются по своей химической природе, поскольку они содержат индивидуальные фрагменты гетерогенного натурального полимера лигнина. Эта химическая и структурная гетерогенность образованного из лигнина материала, полученного, например, в процессе варки, традиционно препятствовала получению гомогенных и/или высококачественных продуктов способами предшествующего уровня техники, так что в данной области техники было затруднительно обеспечить эффективное с экономической точки зрения использование образованного из лигнина материала. Эта задача предшествующего уровня техники решена в способе, предлагаемом в настоящем изобретении.

Тем не менее, процессы варки обычно дают "модифицированные", образованные из лигнина компоненты на основе C_8 или C_9 структурных блоков, где некоторые или все структурные блоки можно модифицировать. Модификации предпочтительно протекают по мостиковым группам этих структурных блоков натурального лигнина, которые диссоциируют в процессе варки, и/или по положениям замещения структурных блоков, в частности, в ароматической кольцевой системе структурного блока, например, путем модификации боковой цепи или, например, путем сульфирования. Соответственно, молекулярная масса модифицированных структурных блоков образованных из лигнина компонентов обычно может быть немного большей, чем молекулярная масса структурных блоков натурального полимера лигнина.

Обычно "модифицированные образованные из лигнина компоненты" при использовании в настоящем изобретении содержатся в виде фракции (технологического) "потока". Такой поток может включать остаточный материал или отходы и растворитель и/или диспергирующее средство, из которого предпочтительно выделяют представляющий интерес промежуточный продукт. Обычно растворитель и/или диспергирующее средство составляет не менее 50% (мас./мас.) от полной массы материала, направляемого, как "поток", на следующую стадию способа, или не менее 60% (мас./мас.), или не менее 70% (мас./мас.), или не менее 80% (мас./мас.), или не менее 90% (мас./мас.), или не менее 95% (мас./мас.). Растворитель и/или диспергирующее средство обычно представляет собой водную среду, но альтернативно может представлять собой органический растворитель, в зависимости от процесса варки. Обычно поток течет односторонне от предыдущей стадии способа на последующие стадии способа. Клапаны, насосы и/или гравитационные средства обычно можно использовать для облегчения необходимого протекания потока вниз на конечную стадию способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Обычно при варке лигнин в лигноцеллюлозном материале разрушается на меньшие молекулы, которые лучше растворимы в варочной жидкости. Целлюлоза разрушается в меньшей степени, хотя отдельные волокна целлюлозы могут отделяться от рубленого лигноцеллюлозного материала во время процесса варки и быстрее растворяться в варочной жидкости, чем натуральный лигнин. Вследствие этого остается остаточный целлюлозный каркас. Однако в разной степени волокна целлюлозы также содержатся в жидкости в диспергированной форме, т.е. не в более крупной каркасной структуре волокон.

На подстадии (1.3) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно и каркас, и диспергированные волокна целлюлозы выделяют из технологического потока. Предпочтительным вариантом осуществления выделения целлюлозы, которая содержится в каркасах, является "выдувание" целлюлозного каркаса рубленого лигноцеллюлозного материала, который подвергся варке на подстадии (1.2), в сборный резервуар ("выдувной резервуар"). Остаточные целлюлозные каркасы можно выдуть в выдувной резервуар, который обычно оперирует при атмосферном давлении. При этом выдувании обычно выделяется пар и летучие вещества. Летучие вещества в настоящем изобретении означают органические химикаты, которые обладают большим давлением пара при обычной комнатной температуре. Обычно они обладают собственным запахом. Летучую фракцию можно сконденсировать и собрать. При использовании "древесины мягких пород" в качестве исходного материала в настоящем изобретении, летучая фракция обычно включает неочищенный терпентин.

Отделение пульпы на подстадии (1.3) предпочтительно может дополнительно включать выделение целлюлозы из жидкости, которая не выдута в качестве части выдутаго остаточного целлюлозного каркаса.

са, например, диспергированных волокон целлюлозы. Отделение пульпы на подстадии (1.3) может включать использование особых сит или сеток, и/или отделение центрифугированием. Сита обычно сгруппированны в блок каскадного типа. При таком расположении предпочтительно захватываются значительные количества пульпы и таким образом выделяются из технологического потока, содержащего фракцию, представляющую интерес для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, т.е. фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов.

Технологический поток (необязательно подвергнутый выдуванию, просеиванию и/или фильтрованию) также можно направить на одну или большее количество стадий промывки для отделения пульпы. Таким образом (остаточные) диспергированные волокна целлюлозы выделяются из технологического потока. Обычно размол пульпы включает 3-5 последовательных стадий промывки. Промывку пульпы при использовании в настоящем изобретении обычно проводят с помощью машин для мытья пульпы с использованием противотока между двумя последовательными стадиями, так что пульпа перемещается в направлении, противоположном направлению потока промывочной воды. В то время, как промывочная вода становится частью технологического потока, включающего целевой модифицированный лигнин, предлагаемый в настоящем изобретении, целлюлоза эффективно отделяется и готова для обычного использования, такого как изготовление бумаги. Для промывки пульпы можно использовать различные технологии, такие как загущение/разбавление, вытеснение и диффузию. Оборудование для промывки может включать, например, диффузоры, работающие под давлением, атмосферные диффузоры, вакуумные барабанные промывочные устройства, барабанные вытеснители и промывочные прессы.

Указанная стадия или стадии выделения пульпы может давать в основном не содержащий пульпу технологический поток в результате проведения подстадии (1.3). Указанный в основном не содержащий пульпу технологический поток, который содержит модифицированные образованные из лигнина компоненты, можно получить в виде одного единственного технологического потока (а) или можно разделить по меньшей мере на два (парциальных) технологических потока (b) на последующей стадии разделения потока.

При проведении указанной стадии разделения потока, сумма скоростей парциальных потоков обычно равна скорости потока до стадии разделения. Скорость каждого из двух или большего количества парциальных потоков может составлять например, до 50, 33 и 25% и т.п. от скорости начального содержащего пульпу технологического потока до разделения. Альтернативно, один из парциальных потоков может обладать большей скоростью, чем другой парциальный поток (потоки). Типичные отношения процентов скоростей потоков может составлять 5:95, 10:90, 15: 85, 20:80, 25:75, 30: 70, 35:65, 40:60 и 55:45. При разделении, например, на три парциальных потока, каждый технологический поток может обладать скоростью, равной одной трети скорости потока. Альтернативно, один или два парциальных потока могут обладать скоростью, большей или меньшей, чем третий поток, при условии, что сумма скоростей парциальных потоков предпочтительно равна скорости начального потока. Таким образом, например, модифицированные, образованные из лигнина компоненты, содержащиеся во всех парциальных потоках, можно одновременно направлять на (обычное) сжигание в качестве источника энергии для последующей обработки способом, предлагаемым в настоящем изобретении, и, например, в емкости для хранения, например, в контейнер. Следовательно, указанное разделение потока может образовывать "буферную емкость" в зависимости от статуса предприятия и оборота способа в целом, что придает дополнительную универсальность и эффективность способу, предпочтительно без образования дополнительных отходов.

Разделение потока для обработки на стадии (D.2) можно провести с помощью технических средств, известных в области технологии жидкостных процессов. Предпочтительно, если средства для разделения являются регулируемые таким образом, чтобы определенные части потока, полученного на стадии (C), можно было механически разделить на два или большее количество, три или большее количество или четыре или большее количество парциальных потоков. Эти средства разделения можно выбрать из группы, включающей заслонку, отверстие, запорный клапан, крышку, клапан, задвижку или затвор, или их комбинацию. Указанные средства могут приводиться в действие электрическим и/или гидравлическим путем. Альтернативно, поток можно разделить на парциальные потоки с помощью вакуума и/или сжатого газа, т.е. части потока можно всосать или выдуть в два или большее количество каналов. В настоящем изобретении канал означает проход любой формы, через который соответствующий поток направляется на следующую стадию. Средства разделения и/или каналы для пропускания парциальных технологических потоков обычно изготовлены из некорродирующего металла, предпочтительно нержавеющей стали с покрытием или без покрытия.

В основном не содержащий пульпу поток, который в настоящем изобретении направляют для дальнейшей обработки на стадии (2), обычно называют "черным щелоком" (вследствие его цвета) при использовании крафт-процесса или "коричневым щелоком" при использовании сульфитного процесса на стадии (1.2). Он обычно включает модифицированные образованные из лигнина компоненты и их случайные фрагменты (т.е. образованные из лигнина молекулы, образовавшиеся во время процесса варки, но обладающие меньшей молекулярной массой, чем типичные модифицированные образованные из лигнина компоненты) и продукты гидролиза гемицеллюлозы. Гемицеллюлоза обычно гидролизуется в лю-

бом процессе варки, например, в кислой или щелочной среде, и образуются меньшие кусочки гемицеллюлозы, такие как фрагменты поли- или олигосахарида или даже его моно- или дисахариды, которые обычно все растворяются в варочной жидкости и/или в технологическом потоке. Кроме того, во в основном не содержащем пульпу технологическом потоке могут содержаться (не)органические соли, как остаточные компоненты реакционноспособных реагентов, использующихся в процессе варки, такие как карбонат натрия и/или сульфат натрия.

Стадия (2): Выделение модифицированных образованных из лигнина компонентов

После процесса варки на подстадии (1.2) фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов, содержащуюся в одном технологическом потоке, полученном на подстадии (1.3(a)), или по меньшей мере в одном по меньшей мере из двух (парциальных) технологических потоков, полученных на подстадии (1.3(b)), выделяют из технологического потока (потоков) и его/их других компонентов (например, гемицеллюлозы и/или продуктов ее гидролиза). Разделение потока продукта на парциальные потоки продукта добавляет гибкость регулированию выхода рассматриваемых фракций, содержащихся во в основном не содержащем пульпу технологическом потоке. Модифицированные образованные из лигнина компоненты, таким образом, выделяют из одного технологического потока (полученного на стадии 1.3(a)) или по меньшей мере из одного по меньшей мере из двух парциальных технологических потоков (полученных на стадии 1.3(b)). Поэтому в случае альтернативы (b), выделенные фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов вводят в один или большее количество парциальных потоков, полученных на стадии подстадии 1.3(b).

Другими словами, выделение модифицированных образованных из лигнина компонентов, описанных ниже можно провести из одного технологического потока, полученного на подстадии (1.3 (a)), или из одного из нескольких (парциальных) технологических потоков, полученных на подстадии (1.3(b)). Разные технологические потоки образуют из одного технологического потока стадии (1.3(a)) путем разделения (или деления) указанного технологического потока на два или большее количество (парциальных) потоков. Это позволяет регулировать количество модифицированных образованных из лигнина компонентов, дополнительно обрабатываемых способом, предлагаемым в настоящем изобретении. Следовательно, разделение потока является средством тонкого регулирования способа, предлагаемого в настоящем изобретении, при установлении скорости его потока и оборота процесса. При разделении потока на два или большее количество парциальных потоков также можно регулировать подачу модифицированных образованных из лигнина компонентов на последующие стадии способа (3) и (4).

Модифицированные образованные из лигнина компоненты, содержащиеся в одном технологическом потоке или в двух или большем количестве (парциальных) технологических потоков, полученных на подстадии (1.3), выделяют из указанного технологического потока (потоков), описанного ниже.

Выделение, т.е. регулируемое удаление фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов из технологического потока (потоков) можно регулировать с помощью использующихся средств выделения, например, путем изменения использующихся параметров (например, количество осаждающего реагента, pH, характеристики экстракции или фильтрования). Выделение можно провести для всех или части парциальных технологических потоков (если они имеются). Обычно в основном не содержащий пульпу технологический поток, полученный на подстадии (1.3), разделяют на два парциальных технологических потока (1.3(b)) и один из них направляют на выделение фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов из технологического потока и других парциальных технологических потоков, использующихся для сжигания и/или других целей.

В частности, фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов можно отделить от растворителя и/или диспергирующего средства технологического потока, так что фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов можно получить в виде сухого вещества. Затем ее можно повторно растворить в подходящем растворителе или диспергировать в подходящем диспергирующем средстве, например, в водном растворителе или диспергирующем средстве, для дополнительной обработки на последующей стадии способа. Альтернативно, фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов можно обогатить, например, путем уменьшения количества растворителя и/или диспергирующего средства во фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов, так чтобы получить концентрированный раствор или дисперсию.

Выделение на стадии (2) можно провести с помощью любых подходящих средств, использующихся в области твердофазно-жидкостного или жидкостно-жидкостного разделения. Выделение может, например, включать фильтрование, экстракцию, противоточное разделение и осаждение. Любую методику можно использовать на стадии (2), предлагаемой в настоящем изобретении, для регулирования количества выделенных модифицированных образованных из лигнина компонентов, которые затем можно направить на последующую обработку.

Стадию (2), т.е. отделение фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов от других (например, гемицеллюлозных) компонентов в технологическом потоке, предпочтительно можно провести с помощью фильтрования, включая ультра- и/или нанофильтрование, экстракцию, противоток, отпаривание, ионный обмен, осаждение двух- или многовалентными катионами, такими как катионы кальция (которые можно ввести, например, в виде гидроксида кальция), осаждение с помощью CO₂ в

кислом растворе или любую их комбинацию.

(а) Фильтрация

Предпочтительно, если отделение проводят с помощью любого типа экстракции или фильтрации, предпочтительно с помощью ультрафильтрации и/или нанофильтрации.

"Фильтрация" в настоящем изобретении означает механическую очистку или методику обогащения, включающую мембранную технологию с использованием проницаемых мембран. Мембраны характеризуются номинальным размером своих пор. Он обычно описывается максимумом распределения пор по размерам. Поскольку этот параметр дает только неопределенную информацию об удерживающей способности, в качестве параметра, характеризующего разделяющую способность мембраны, обычно используют "отсечку". Предел исключения, или "отсечку" мембраны обычно указывают в виде NMWC (отсечки номинальной молекулярной массы, или MWCO, отсечки молекулярной массы, в единицах Дальтоны). Ее обычно определяют, как минимальную молекулярную массу глобулярной молекулы, которые на 90% удерживаются мембраной. На практике MWCO мембраны должна быть не менее, чем на 20% меньше, чем молекулярная масса молекулы, которую нужно отделить. Например, фильтр в 1 кДа является подходящим для прохождения небольшой молекулы с молекулярной массой, равной, например, 500 Да, а более крупные модифицированные образованные из лигнина компоненты с молекулярной массой, равной, например, 2000 Да, не могут пройти.

Предпочтительно, если фильтрация используется в настоящем изобретении, чтобы выделить на стадии (2) диспергированные или суспендированные модифицированные образованные из лигнина компоненты, полученные на стадии (1). Отсечку фильтра устанавливают такой, чтобы она была подходящей для того, чтобы различить молекулярные массы целевых модифицированных образованных из лигнина компонентов и других компонентов в технологическом потоке. Другие компоненты могут быть крупнее (например, остаточный натуральный лигнин и/или его фрагменты, обладающие более значительной молекулярной массой, чем модифицированные образованные из лигнина компоненты), или мельче (например, реакционноспособные реагенты процесса варки, гидролизованная гемицеллюлоза), чем целевые компоненты. Если целевые модифицированные, образованные из лигнина компоненты обладают большей молекулярной массой, чем все другие компоненты в технологическом потоке, выбирают фильтр с такой отсечкой, чтобы эти целевые компоненты обычно удерживались на фильтре. В противном случае, если другие компоненты крупнее по молекулярной массе, чем модифицированные образованные из лигнина компоненты, отсечку обычно можно выбрать так, чтобы целевые компоненты обычно могли находиться в фильтрате.

Обычно фильтрация на стадии выделения (2) может быть комбинацией (разных) стадий фильтрации. В этом случае, например, на одной стадии отсечку фильтра выбирают, чтобы она была больше, чем молекулярная масса модифицированных образованных из лигнина компонентов. Соответственно, другие компоненты с большей молекулярной массой удерживаются на фильтре и модифицированные образованные из лигнина компоненты остаются в фильтрате, т.е. в остаточном технологическом потоке. На другой стадии остаточный технологический поток можно направить на второе фильтрацию, где отсечку выбирают, чтобы она была меньше, чем молекулярная масса модифицированных образованных из лигнина компонентов. Соответственно, целевые модифицированные образованные из лигнина компоненты удерживаются на фильтре и, таким образом, отделяются от остаточного технологического потока. Таким образом, целевые компоненты можно получить в виде сухого вещества и затем можно растворить для последующей обработки.

Чем больше разные фракции в технологическом потоке различаются по молекулярной массе, тем более эффективно можно провести разделение фильтрацией. Например, поскольку крафт-процесс обычно дает модифицированные образованные из лигнина компоненты (крафт-лигнин), обладающие меньшей молекулярной массой, чем в сульфитном процессе, фильтрация может быть особенно предпочтительным для отделения крафт-лигнина от образованного из лигнина материала с большей молекулярной массой, такого как немодифицированный или повторно полимеризованный образованный из лигнина материал или другие остатки на стадии (2).

Ультрафильтрация и/или (в зависимости от размера изолируемых образованных из лигнина компонентов) нанофильтрация предпочтительно можно использовать на стадии (2). При ультрафильтрации обычно используют поры размером 2-100 нм и значение молекулярной массы отсечки, равное примерно 5 кДа. Нанофильтрация обычно означает режим фильтрации на основе пор размером 1-2 нм и значения молекулярной массы, равного 0,1-5 кДа. Соответственно ультрафильтрация обычно используют для отделения или выделения более крупных образованных из лигнина компонентов (например, с молекулярной массой, равной более 5000 Да, более 8000 Да или более 10000 Да) из технологического потока (содержащего компоненты любой, например, образованной из лигнина фракции или остаточной целлюлозной фракции или гемицеллюлозной фракции с молекулярной массой, равной менее 5000 Да). Эту выделенную обладающую большей молекулярной массой фракцию можно направить на дополнительное разделение для отделения более крупных изолированных компонентов отдельных фракций, например, отделения образованных из лигнина компонентов от остаточных продуктов разложения целлюлозы или гемицеллюлозных компонентов. Отделенную образованную из лигнина фракцию с моле-

кулярной массой, удерживаемой при выбранном значении отсечки устройством для ультрафильтрации, затем можно дополнительно обработать на стадии (3).

Кроме того, оставшиеся компоненты образованной из лигнина фракции в технологическом потоке, обладающие молекулярной массой, меньшей значения отсечки, выбранного для начального ультрафильтрации, можно отделить от других компонентов в технологическом потоке. Например, технологический поток можно направить на другую стадию фильтрации с меньшим значением отсечки, чем выбранное для начальной стадии ультрафильтрации, например, с помощью дополнительного меньшего значения отсечки для ультрафильтрации и/или нанофильтрации. Таким образом можно выделить образованные из лигнина компоненты с молекулярной массой, меньшей, чем значение отсечки для первой стадии фильтрации и более значительным, чем значение отсечки для второй стадии фильтрации. Эту удержанную образованную из лигнина фракцию можно направить на дополнительное разделение для отделения образованного из лигнина компонента фракции от компонентов аналогичного размера других фракций (например, от продуктов разложения гемицеллюлозы аналогичного размера). Соответственно, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, можно сделать таким, чтобы отделялись такие компоненты образованной из лигнина фракции, которые соответствуют отдельному желательному диапазону меньших молекулярных масс, составляющему, например, от 3000, 4000, 5000 или 6000 Да (значение отсечки второй стадии фильтрации) до 5000, 6000, 8000 или 10000 Да (значение отсечки первой стадии фильтрации). Таким образом или по любой другой методике, известной в данной области техники для разделения по молекулярной массе или по другим физико-химическим параметрам, более однородную образованную из лигнина фракцию можно направить на стадию разложения (3).

Соответственно, две стадии ультрафильтрации или ультрафильтрации и нанофильтрации соответственно можно, например, объединить для получения модифицированной образованной из лигнина фракции с определенным диапазоном молекулярных масс (например, от 5000 до 10000 или от 1000 до 5000 Да соответственно для крафт-лигнина). В случае выделения из технологического потока лигносульфоната сульфитного процесса такое выделение предпочтительно можно проводить путем использования подходящих методик выделения, например, описанных в публикации Lebo et al. (Lebo, Stuart E. Jr.; Gargulak, Jerry D.; McNally, Timothy J. (2001). "Lignin". Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.), которая включена в настоящее изобретение в качестве ссылки. "Лигносульфонат" (вследствие большей молекулярной массы его компонентов) предпочтительно основывать на двух стадиях ультрафильтрации, приводящих, например, к диапазону молекулярных масс выделенных образованных из лигнина компонентов, составляющему от 6000 Да до 15000 Да или от 8000 Да до 12000 Да.

При ультра- и/или нанофильтрации обычно используют мембраны, которые предпочтительно представляют собой трубчатые мембраны, обладающие стойкостью по отношению к растворителю, т.е. которые предпочтительно устойчивы при высоких и низких значениях pH. Ультра- и/или нанофильтрацию обычно проводят при повышенном давлении, предпочтительно выше примерно при 2 бар, более предпочтительно примерно при 3 бар или более, еще более предпочтительно примерно при 4 бар или более, наиболее предпочтительно примерно при 5 бар. Также можно использовать более высокие давления, например, выше 10 бар, например, 10-15 бар. Кроме того, используемая на стадии фильтрации температура обычно выше, чем комнатная температура (25°C) для облегчения выделения фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов. Обычно температуру выбирают так, чтобы в основном исключить разложение выделяемых компонентов. Температура может быть не ниже 40°C, предпочтительно не ниже 50°C, наиболее предпочтительно примерно 60-65°C.

Следовательно, предпочтительная величина отсечки мембраны для ультра-или нанофильтрации, использующегося на стадии (2), может зависеть от ожидаемой молекулярной массы целевых модифицированных образованных из лигнина компонентов. Например, для крафт-лигнина, который обладает относительно небольшой молекулярной массой, может потребоваться мембрана с отсечкой, равной примерно от 2 до кДа или от 2 до 8 кДа, тогда как для более крупного лигносульфоната может потребоваться мембрана с отсечкой, равной примерно от 5 до 50 кДа или даже до 100 кДа. Обычно величина отсечки для мембран, отделяющих лигносульфонат, может равняться примерно от 1 до 20 кДа.

Если проводят ультра- и/или нанофильтрацию, то предпочтительно предварительно проводить стадию предварительного фильтрации для отделения более крупных загрязнений, например, нерастворимых или плохо растворимых полимеров и/или их фрагментов. Таким образом, можно повысить эффективность, поскольку можно исключить чрезмерное блокирование мембраны для ультра- и/или нанофильтрации при выделении фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов. Соответственно, предварительный фильтр обычно обладает более крупными порами и/или отсечкой по молекулярной массе, чем мембрана для ультра- и/или нанофильтрации.

Используется или не используется фильтрация на стадии (2) может зависеть от того, растворяются ли модифицированные образованные из лигнина компоненты в жидкой фазе или суспендируются в виде твердых компонентов. Фильтрацию предпочтительно используют для отделения суспендированного или диспергированного твердого вещества, т.е. предпочтительно диспергированных частиц размером примерно >1 мкм. При фильтрации слишком крупные твердые частицы обычно удерживаются

мембраной с выходом, зависящим от характера модифицированных лигниновых компонентов, размера их частиц и отсечки фильтра.

Предпочтительно, если стадия выделения (2) таким образом включает фильтрование и/или экстракцию, предпочтительно ультрафильтрование и/или нанофильтрование с помощью ячейки ультрафильтрования и/или нанофильтрования, предпочтительно включающую секцию предварительного фильтрования. Фильтрование на стадии (2) предпочтительно проводят с помощью ячейки ультрафильтрования и/или нанофильтрования, включающей по меньшей мере одну секцию с отсечкой по молекулярной массе, предпочтительно по меньшей мере две секции с отсечкой по молекулярной массе, где по меньшей мере одна секция с отсечкой по молекулярной массе обладает величиной отсечки, предпочтительно равной от 0,5 до 2 кДа.

(b) Экстракция

Альтернативно, можно проводить экстракцию, например, органическим растворителем. При использовании в настоящем изобретении "экстракция" обычно означает процесс выделения, включающий выделение целевого вещества из его среды. Она может включать жидкостно-жидкостную экстракцию и/или твердофазную экстракцию. При экстракции можно использовать две несмешивающиеся фазы для выделения растворенных модифицированных образованных из лигнина компонентов из исходной фазы в другую. С помощью экстракции органические соединения экстрагируют органическим растворителем из водной фазы. Обычно растворители для экстракции разделяют по их полярности в ряд от этилацетата (наименьшая полярность) до воды (наибольшая полярность): этилацетат < ацетон < этанол < метанол < ацетон:вода (7:3) < этанол:вода (8:2) < метанол:вода (8:2) < вода в порядке значений параметра растворимости Гильдебранда. Раствор, содержащий экстрагированную фракцию (т.е. компоненты) можно высушить, например, с помощью центробежного испарителя или установки для сублимационной сушки.

Например, крафт-лигнин можно экстрагировать на стадии (2) из технологического потока, он менее растворим в водной среде, чем в подходящих органических растворителях (таких как метанол, этанол, ацетон и их водные смеси, известные в данной области техники).

Альтернативные методики экстракции могут включать экстракцию надкритическим диоксидом углерода, ультразвуковую экстракцию, экстракцию при кипячении с обратным холодильником, микроволновую экстракцию, экспресс-экстракцию с падением давления (DIC) и перстракцию. Из их числа, перстракция может быть предпочтительной. Обычно "перстракция" включает две жидкие фазы, причем только одна фаза включает растворитель для экстракции. Перстракция благоприятно может быть более мягкой, быстрой и дешевой, чем традиционные методики двухфазной экстракции. "Отпаривание" можно использовать в качестве другой альтернативы мягкой экстракции, которая позволяет выделить из технологического потока фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов. "Отпаривание" обычно является процессом физического разделения, в котором один или большее количество компонентов удаляют из жидкого потока с помощью потока пара. При промышленном применении потоки жидкости и пара можно использовать параллельные или противоточные потоки. Отпаривание обычно проводят в колонне с насадкой или в тарельчатой колонне.

(c) Противоточный обмен

Выделение фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов на стадии (2) обычно можно провести с помощью противоточных потоков, когда потоки движутся в противоположных направлениях. В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, можно рассматривать концентрацию растворенных модифицированных образованных из лигнина компонентов вдоль градиента концентрации. В методике противоточного обмена можно поддерживать градиенты этих двух потоков в основном стабильным во всей зоне контакта. Следовательно, противоточные потоки являются особенно подходящим для выделения растворенных модифицированных образованных из лигнина компонентов и могут быть менее предпочтительным для диспергированных модифицированных образованных из лигнина компонентов.

(d) Осаждение

Кроме того, в качестве методики выделения для извлечения твердой фракции из раствора можно использовать осаждение. Осаждение также можно использовать для регулирования количества осажденного модифицированного лигнина (в течение данного промежутка времени) путем выбора добавляемого количества осаждающего реагента и/или pH. Предпочтительно, если осаждение на стадии (2) (d) можно провести путем добавления катиона, предпочтительно двух- или многовалентного катиона, наиболее предпочтительно кальция.

Осаждение на стадии (2)(d) может быть особенно предпочтительным для лигносульфоната или, эквивалентно, для сульфированного крафт-лигнина. Осаждение путем изменения pH является менее предпочтительным, например, для лигносульфоната, поскольку он обычно растворим в воде во всем диапазоне pH и может оказаться, что его нелегко выделить путем изменения pH. Однако осаждение путем добавления соли кальция может быть предпочтительным. Например, избыток извести (т.е. содержащего кальций неорганического материала, в котором обычно преобладают карбонаты, оксиды и гидроксиды) можно добавить в технологический поток, так что может осадиться лигносульфонат кальция. Этот процесс

обычно известен, как процесс Говарда. Он является наиболее прямой известной методикой извлечения. Обычно путем осаждения можно выделить до 95% потока лигносульфоната. Модифицированный лигнин, полученный из крафт-процесса ("крафт-лигнин") можно сульфировать на стадии (1) и затем направить, например, на осаждение известью.

Остаток модифицированных образованных из лигнина компонентов, которые больше не используются в настоящем изобретении, можно направить в другой процесс изготовления бумаги или можно использовать в других целях, таких как получение энергии, или можно хранить для последующего использования или можно удалить.

Стадия (3): Химическое разложение

Выделенную фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов, полученных на стадии (2), направляют на химическое разложение на стадию (3), где стадию химического разложения (3) можно провести с помощью (а) окислительного крекинга модифицированных образованных из лигнина компонентов в присутствии подходящего (например, гомогенного) катализатора, включающего металлический или металлоидный компонент. Альтернативно, стадию химического разложения (3) можно провести (b) с помощью восстановительного крекинга модифицированных образованных из лигнина компонентов в присутствии подходящего (например, гетерогенного) катализатора, включающего металлический или металлоидный компонент. Термины "окислительный крекинг" и "крекинг и окисление" можно использовать в настоящем изобретении взаимозаменяемым образом. Термины "восстановительный крекинг" и "крекинг и восстановление" можно использовать в настоящем изобретении взаимозаменяемым образом. Альтернативно, модифицированные образованные из лигнина компоненты можно направить на (c) электроокисление, предпочтительно в щелочном или кислом растворе, или (d) на любую другую подходящую процедуру разложения. Термин "химическое разложение" означает тот факт, что модифицированные образованные из лигнина компоненты химически разлагаются, т.е. разрушается их химическая структура. "Химическое разложение" таким образом предпочтительно разрывает или изменяет химические связи, предпочтительно ковалентные химические связи.

Любую из стадий (3)(a)-(c) можно использовать для получения образованной из лигнина композиции, включающей по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой образованное из лигнина соединение.

На стадии (3) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, выделенную фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов, полученных на стадии (2), направляют на стадию химического (и необязательно физического) разложения. Реакция может обеспечить превращение фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов, обладающих большей молекулярной массой, в обладающие меньшей молекулярной массой соединения, содержащих структурные элементы или звенья начального полимера лигнина. Стадия (3) соответствует реакции разложения модифицированных, образованных из лигнина компонентов, приводящей к образованию неоднородной группы предпочтительно обладающих низкой молекулярной массой соединений, обычно ароматической природы.

Разложение модифицированных образованных из лигнина компонентов на меньшие субъединицы является важной стадией для повышения стоимости лигнина. Меньшие субъединицы предпочтительно могут быть сходными с желательными целевыми соединениями и могут содержать различные функциональные группы ароматических колец, доступные для последующего каталитического превращения, например, на стадии (6) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

"Химическое разложение" обычно означает получение множества обладающих меньшей молекулярной массой соединений путем химического и/или физического разложения обладающего большей молекулярной массой исходного материала. Обычно такая реакция дает соединения, включающие фрагменты или участки обладающего большей молекулярной массой исходного материала. Химическое разложение можно исследовать с помощью химического анализа, например, с помощью масс-спектрометрии, гравиметрического анализа и термогравиметрического анализа. Предпочтительно, если разложение в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, проводят с помощью каталитической реакции или, альтернативно, электролитически. Термическое разложение также можно использовать в настоящем изобретении, но оно является менее предпочтительным, поскольку обычно приводит к даже более широкому спектру различных обладающих низкой молекулярной массой образованных из лигнина соединений. Более значительная фракция этих соединений после разложения обладает ароматической природой, отражающей ароматические кольцевые системы структурных блоков натурального полимера лигнина, полученные на стадии (1).

Разложение может привести к образованию неоднородной группы образованных из лигнина продуктов, включающих (модифицированные) образованные из лигнина структурные блоки, т.е. "мономеры" или "димеры", предпочтительно бифенильные димеры. Предпочтительно, если полученные модифицированные образованные из лигнина продукты в настоящем изобретении в основном состоят из мономеров и димеров, т.е. полученные образованные из лигнина продукты, полученные на стадии (2), предпочтительно не содержат более крупные (олигомерные) модифицированные образованные из лигнина фрагменты, а только модифицированные образованные из лигнина мономеры и димеры. Обладая большей молекулярной массой модифицированные образованные из лигнина компоненты, подвергнутые

превращению на стадии (3), предпочтительно химически модифицированные полимеры лигнина (такие как лигносульфонат и крафт-лигнин), разлагаются регулируемым образом при повышенных температурах, предпочтительно ниже температуры пиролиза, например, равной 1000°C, такой как равная не ниже 300°C, предпочтительно не ниже 400°C, более предпочтительно от 400 до 500°C и в присутствии подходящего катализатора (например, при окислительном крекинге (крекинг и окисление)/реакция восстановления) и/или когда подвергаются электроокислению.

"Химическое разложение" может включать (альтернатива (a)) окислительный крекинг модифицированных образованных из лигнина компонентов, выделенных на стадии (2). Обычно такое разложение проводят в присутствии гомогенного, основанного на ионе металла или основанного на металлоиде катализатора. В случае альтернативы (b), восстановительный крекинг используют для разложения модифицированных образованных из лигнина компонентов в присутствии гетерогенного основанного на ионе металла или основанного на металлоиде катализатора. В случае альтернативы (c), указанная стадия характеризуется электроокислением модифицированных, образованных из лигнина компонентов в щелочном или кислом растворе.

"Крекинг" предпочтительно означает каталитическую реакцию по разрушению или диссоциации больших молекул на их меньшие фрагменты путем диссоциации ковалентных связей больших молекул. Обычно "крекинг" описывает любой тип диссоциации молекул под воздействием, например, тепла, катализаторов, электрических токов и/или растворителей.

Первоначально термин "крекинг" обычно использовался для описания реакции, разработанной в нефтехимии для разрушения более крупных молекул, например, газойля на меньшие молекулы бензина и олефины. В таком контексте при "крекинге" используется реактор и регенератор для регенерации каталитического материала. При этом исходный материал можно подавать предпочтительно горячим, на псевдоожиженные катализаторы. Полученные газофазные продукты можно отделить от каталитических материалов и фракционировать с получением фракций различных продуктов или фрагментов продуктов путем конденсации. Катализатор обычно вводят в регенератор, в котором воздух или кислород предпочтительно используют для отделения всех остаточных компонентов с помощью реакции окисления, так что поверхность катализатора очищается от всех побочных продуктов, которые образуются в результате процесса крекинга. Затем горячий регенерированный катализатор можно рециркулировать в реактор для завершения его цикла. Выделенные модифицированные, образованные из лигнина компоненты, полученные на стадии (2), также можно поместить в условия проведения "крекинга" в соответствии с его определением, хотя термин "крекинг" предпочтительно и обычно означает "окислительный крекинг" или "восстановительный крекинг", определенный выше. Поэтому "крекинг" выделенной фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов, например, крафт-лигнина или лигносульфонатов, предпочтительно означает реакцию, основанную на разложении на стадии (3) (a) или (b).

Кинетика крекинга и продукты этой реакции обычно зависят от используемой температуры и/или катализаторов. Кроме того, набор продуктов, полученных в результате крекинга, зависит от природы образованной из лигнина фракции, используемой в качестве исходного материала для реакции разложения. Соответственно, фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов, например, крафт-лигнин или лигносульфонат, можно направить на стадии (3) на каталитическую реакцию при температуре, значительно более низкой, чем температура пиролиза, или на реакцию при воздействии электрического тока, предпочтительно электроокисление.

"Окисление" участвует в реакции разложения на стадии (3(a)). При использовании в настоящем изобретении "окисление" означает любую реакцию, которая включает потерю электронов. Точнее, термин означает введение кислородсодержащих функциональных групп, например, гидроксигрупп. В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, ароматические кольцевые системы обычно функционализированы кислородсодержащей функциональной группой и/или путем замещения гидроксигруппы оксогруппой. Окисление обычно обеспечивается окислительным реагентом. Окислительный реагент может представлять собой, чаще соответствует любым химическим соединениям, которые удаляют электрон(ы) из других соединений. Точнее, он переносит (электроотрицательный) кислород к субстрату.

"Катализ" участвует в стадии (3(a)) и (3(b)). Он обычно позволяет повысить скорость химической реакции вследствие наличия катализатора, снижающего энергию активации.

Предпочтительными катализаторами для окисления (модифицированных) образованных из лигнина компонентов на стадии (3(a)) являются катализаторы, включающие ионы металлов, такие как соли с каталитически активными катионами, или координационные (металла или металлоида) комплексы. Обычно "координационный комплекс" в химии состоит из центрального атома, который может быть атомом металла или металлоида, например, иона металла или металлоида. Его называют координационным центром. Окружающая сфера присоединенных молекул или ионов известна, как лиганды или комплексообразующие реагенты. Альтернативно, катализаторы могут обладать металлоидным характером, включая координационные комплексы с атомом металлоида в качестве координационного центра, таким как бор. В частности, катализаторы, используемые на стадии (3(a)), являются гомогенными катализаторами, но могут быть и гетерогенными катализаторами. Обычно гомогенный катализ основан на каталитических реакциях, в которых катализатор находится в той же фазе, что и реагент(ы). Точнее, для катализа гомо-

генный катализатор растворяют в растворе.

(а) Окислительный крекинг модифицированных образованных из лигнина компонентов

Предпочтительно, если стадия (3) включает (а) окислительный крекинг модифицированных образованных из лигнина компонентов.

Предпочтительно, если стадия (3(а)) может включать окисление модифицированных образованных из лигнина компонентов, предпочтительно в присутствии гетерогенного или гомогенного катализатора или комбинации катализаторов. Стадию (3(а)) обычно проводят в присутствии окислительного реагента, такого как воздух, O_2 или H_2O_2 и предпочтительно катализатора или смеси катализаторов, который/которые предпочтительно обладает/обладают гетерогенной природой, например, для реакции крекинга, но могут обладать и гомогенной природой.

Гетерогенные катализаторы, представляющие интерес стадии (3) (а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают TiO_2 , Pt/TiO_2 , $Fe(III)/TiO_2$, Pd/Al_2O_3 , Ni/MgO , CH_3ReO_3 , $Cu - Ni$, $Cu - Mn$, $Cu - Co - Mn$, $Cu - Fe - Mn$, $Cu - Ni - Ce/Al_2O_3$, $Cu - Mn/Al_2O_3$.

Гомогенные катализаторы, представляющие интерес для стадии (3) (а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно выбрать из числа следующих неограничивающих примеров подходящих катализаторов.

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, могут включать металлопорфирины, включая катализаторы, полученные металлизацией порфирина солями переходных металлов. Металлопорфирины, представляющие интерес в качестве катализаторов на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают $Mn(TSPc)Cl$, $Fe(TSPc)C$, $Fe(TF_3PP)Cl$, $CoTSPc$, $FeTSPc$, $Rh(TSPP)$, $Fe(TF_3PP)Cl$ и $Mn(TSPP)Cl$. Crestini и Tagliatesta представили обширный обзор по окислению лигнина с использованием комплексов металлопорфиринов (см. Crestini and Tagliatesta. The Porphyrin Handbook; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, CA, 2003; vol. 11, p 161).

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают катализаторы - Шиффовы основания, в особенности металлосаленовые катализаторы. Ими являются все более перспективные катализаторы окисления лигнина и модифицированных образованных из лигнина компонентов. Термин "сален" означает $[N,N'$ -бис(салицилиден)этан-1,2-диаминат]. Металлосаленовые катализаторы, представляющие интерес в качестве катализаторов на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают $Co(сален)$, $[(pyr)Co(сален)]$, Cu -, Fe - и Mn -трифенилфосфонийсодержащие комплексы салена, Co -сульфосален, $Co(сален)/SBA-15$, и $[Co(N-Me\ salpr)]$.

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают непорфириновые катализаторы или катализаторы - Шиффовы основания, включая металло-TAML (тетраамидный макроциклический лиганд), -DTNE (1,2-бис-(4,7-диметил-1,4,7-триазаиклонон-1-ил)этан) и -TACN (1,4,7-триметил-1,4,7-триазаиклонон-1-ил) катализаторы. Металл, например, можно выбрать из группы, включающей железо или марганец. Катализаторы, применимые на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают $Mn(IV) - Me_4DTNE$ и $Mn(IV) - Me_4TACN$.

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают полиоксометалаты (POMs), подробный обзор которых приведен в публикации Gaspar et al. Green Chem. 2007, 9, 717. Полиоксометалаты содержат и первичные, и вторичные гетероатомы, причем первые обычно определяют структуру, а последние, обычно ионы переходных металлов, могут быть замещены без изменения структуры. Таким образом вторичные гетероатомы можно заменить на ионы, придающие желательные окислительно-восстановительные характеристики. POMs, представляющие интерес в качестве катализаторов на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают $SiW_{11}Mn(III)$, $BW_{11}Co(III)$, $PW_{11}Ru(IV)$, гетерополианион-5- $Mn(II)$, альфа- $[SiVW_{10}O_{40}]^{5-}$, $Na_{5(+1,9)}[SiV_{1(-0,1)}MoW_{10(+0,1)}]$, $LaMnO_3$, $LaCoO_3$, H_2MoO_4 и $Fe_2(MoO_4)_3$. POMs можно использовать в качестве катализаторов вместе с O_2 или H_2O_2 в качестве окислителей.

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают простые катализаторы на основе солей металлов. Их обычно можно использовать вместе с O_2 в качестве окислителя. Катализаторы на основе солей металлов, представляющие интерес в качестве катализаторов на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают $Co(OAc)_2/Mn(OAc)_2$, $Co(OAc)_2/Mn(OAc)_2/HBr$, $Co(OAc)_2/Zr(OAc)_4/HBr$, $Mn(OAc)_2$, $CuSO_4$, $CuSO_4/FeCl_3$, $Cu(OH)_2/FeCl_3$, Fe_2O_3 , $NaBr$ 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксильный радикал (TEMPO), CuO и CoO .

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, дополнительно включают различные катализаторы, включая гексацианорутенат(II), $Ru(CN)_6^{4+}$, трис-(4,4'-диметил-2,2'-бипиридин)железо(II) и $[Cu(phen)(OH)_2]$.

В принципе, стадию (3)(а) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно провести с использованием любого из указанных выше гомогенных катализаторов.

Предпочтительно, если использующийся катализатор может включать ион металла, предпочтительно выбранный из группы, включающей $Co(II)$, $Cu(II)$, $Fe(II)$ и $Fe(III)$, более предпочтительно $Fe(III)$. Аль-

тернативно, катализатор может включать металлоидный элемент. "Металлоидный элемент" и/или ион металла предпочтительно используется в виде координационного комплекса или, альтернативно, в виде соли. В таком координационном комплексе металлоидный элемент или ион металла образует координационный центр. Обычно "металлоид" представляет собой химический элемент, обладающий характеристиками металла и неметалла. Металлоидом может быть любой элемент, выбранный из группы, включающей бор, кремний, германий, мышьяк, сурьму, теллур, алюминий и селен. Металлоид может обладать внешним видом металла, он обычно хрупкий и лишь умеренно проводит электричество. С химической точки зрения он может вести себя в основном, как неметалл. Включающие металлоид реагенты являются особенно подходящими для использования в качестве катализаторов. Предпочтительно, если катализатор на основе металлоида включает металлоиды B(III), Si(IV) и/или Al(III). Катализатор на основе металлоида предпочтительно может представлять собой катализатор на основе бора, предпочтительно включающий B(III). В качестве примера: При использовании катализатора на основе бора стадия (3(a)) может представлять собой реакцию гидроборирования-окисления, которая предпочтительно представляет собой двустадийную органическую реакцию. Она превращает, например, алкен в нейтральный спирт путем суммарного присоединения воды к двойной связи. Водород гидроксигруппы предпочтительно присоединяется в син-положении и образуется спирт в цис-конфигурации. Гидроборирование-окисление обычно соответствует анти-реакции Марковникова, когда гидроксигруппа присоединяется к атому углерода, содержащему меньше заместителей.

Более предпочтительно, если гомогенный катализатор на стадии (3(a)) выбран из группы, включающей соль, координационный комплекс, цеолит, полиоксометаллат и комбинацию любых из них. Любые такие катализаторы предпочтительно включают ион металла, выбранный из группы, включающей Co(II), Cu(II), Fe(II) и Fe(III), наиболее предпочтительно Fe(III).

(Синтетические) цеолиты обычно представляют собой микропористые алюмосиликатные минералы, которые известны, как адсорбенты и катализаторы. Цеолиты широко используют в качестве катализаторов в нефтехимической промышленности, например при флюид-каталитическом крекинге и гидрокрекинге. Цеолиты также можно использовать в качестве активных каталитических твердофазных кислот для применения в других областях техники, кроме нефтехимии. Следовательно, цеолиты могут облегчить протекание многочисленных катализируемых кислотой реакций, поэтому можно предвидеть их применение для настоящего изобретения. Их можно использовать в качестве катализаторов для реакции окислительного крекинга (крекинга и окисления), например, на стадии (3(a)) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Катализаторы содержащие полиоксометаллат(ы) (POM(s)), включают многоатомные ионы, обычно анионы, которые могут состоять из трех или большего количества оксианионов переходных металлов, которые связаны друг с другом общими атомами кислорода с образованием замкнутой 3-мерной сетки. POMs можно с успехом использовать для окисления органических соединений, в частности, для окисления фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов, выделенной на стадии (2).

Предпочтительно, если окислительный крекинг на стадии (3(a)) можно проводить в присутствии катализатора на основе металла, в частности, содержащего Cu(II) или Fe(III) катализатора. Альтернативно, можно использовать включающий Co(II) катализатор. Катализатором предпочтительно является гетерогенный катализатор, но им может быть и гомогенный катализатор. Катализатор на основе металла, в частности, содержащий Cu(II) или Fe(III) катализатор, предпочтительно представляет собой соль (металла или металлоида). Реакцию окислительного крекинга предпочтительно проводят при повышенных температуре и/или давлении.

Реакцию на стадии (3(a)) можно провести при температуре, равной от 30 до 400°C, предпочтительно от 100 до 350°C. Температуру для этой реакции выбирают так, чтобы она была намного ниже температуры пиролиза, например ниже 1000°C или 800°C или ниже 500°C. При такой низкой температуре реакции продукты реакции обычно менее разнообразны, чем при чисто пиролитической реакции (или пиролитическом разложении).

Например, раствор, включающий фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов, полученных на стадии (2), например, лигносульфонат, делают щелочным, предпочтительно путем установления значения pH, равным не менее 9. В другом предпочтительном варианте осуществления среда может быть кислой. Затем к раствору можно добавить катализатор на основе металла и/или металлоида, в частности, содержащий Fe(III) катализатор. Указанный содержащий катализатор раствор можно нагреть до температуры, равной не ниже 150°C, предпочтительно до температуры, равной от 150 до 300°C, более предпочтительно 160-170°C. Давление можно установить избыточным, равным не ниже 5 атм, предпочтительно от 10 до 12 атм. При использовании таких температуры и давления происходит крекинг и окисление обычно может протекать одновременно вследствие наличия кислорода воздуха в качестве окислительного реагента

В отличие от использования воздуха в качестве окислительного реагента, стадию (3(a)), на которой используют катализатор на основе металла и/или металлоида, в частности, содержащий Cu(II) катализатор, можно провести в обогащенной кислородом среде, более предпочтительно при повышенном давлении, в частности, повышенном парциальном давлении кислорода. Указанное давление, предпочтительно

в щелочной среде, может равняться не менее 3 бар $p(\text{O}_2)$, более предпочтительно от 4 до 5 бар $p(\text{O}_2)$. В кислой среде, $p(\text{O}_2)$ предпочтительно может равняться не менее 10 бар, иногда не менее 20 бар. Также предпочтительно спирт, предпочтительно метанол, можно добавить к реакционной смеси для исключения повторной полимеризации образованных из лигнина компонентов.

Спирт, предпочтительно метанол, можно добавить в количестве, равном не менее 5%, предпочтительно не менее 10%, более предпочтительно не менее 20%, еще более предпочтительно не менее 30%, еще более предпочтительно не менее 40%, еще более предпочтительно не менее 50%, еще более предпочтительно не менее 60%, еще более предпочтительно не менее 70%, наиболее предпочтительно не менее 80% в пересчете на полный объем реакционной смеси.

Спирт, предпочтительно метанол, можно регенерировать до или после выделения/очистки целевого соединения на стадии (4) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. На стадии извлечения спирт, предпочтительно метанол, предпочтительно регенерируют путем нагревания и выпаривания. Стадию регенерации предпочтительно проводят после стадии выделения (4) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Окислительный крекинг предпочтительно проводят в одном реакционном сосуде, предпочтительно одновременно. Температура предпочтительно равна не ниже 150°C , более предпочтительно не ниже 170°C при непрерывном перемешивании, например, со скоростью, равной выше 500, 600, 700, 800, 900 или 1000 об/мин. Указанное окисление в присутствии содержащей кислород среды можно провести в реакторе с псевдоожиженным слоем, предпочтительно в реакторе, включающий слой песка, или в реакторе идеального вытеснения, причем применение реактора идеального вытеснения может быть предпочтительным. При таких условиях температуру можно установить равной не ниже 250°C , предпочтительно равной не ниже 300°C . Таким образом можно эффективно увеличить скорость окисления. При использовании реактора с псевдоожиженным слоем менее желательные или нежелательные побочные продукты, не представляющие собой целевые ароматические или фенольные соединения, предпочтительно наблюдаются реже, что предпочтительно для стадии (3) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

В соответствии с указанным выше стадию (3)(а) - окислительный крекинг модифицированных образованных из лигнина компонентов предпочтительно проводят в присутствии окислительного реагента и гетерогенного или гомогенного катализатора, включающего (а) ион металла, выбранный из группы, включающей Co(II) , Cu(II) , Fe(II) и Fe(III) ; или (b) металлоидный компонент, выбранный из группы, включающей B(III) , Si(IV) и Al(III) , предпочтительно при температуре, равной $30-400^\circ\text{C}$, более предпочтительно $100-350^\circ\text{C}$. Предпочтительные гомогенные катализаторы, используемые на стадии (3)(а), включают выбранные из группы, включающей соль, координационный комплекс, цеолит и полиоксометаллат, включающий ион металла, выбранный из группы, включающей Co(II) , Cu(II) , Fe(II) и Fe(III) .

(b) Восстановительный крекинг модифицированных образованных из лигнина компонентов

В качестве альтернативы разложение на стадии (3) можно провести с помощью восстановительного крекинга фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов, выделенных на стадии (2), которую обычно проводят в присутствии восстановительного реагента (альтернатива (b)) и подходящего катализатора. Поэтому в случае альтернативной стадии (3(b)) фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов восстанавливают, обычно путем добавления восстановительного реагента. "Восстановительный реагент" означает реагент, который "передает" электрон(ы) другим химическим частицам (донор электрона).

Восстановительным реагентом предпочтительно является водород или спирт в качестве донора H. Для таких реакций в восстановительных условиях обычно также требуется подходящий катализатор.

Гетерогенные катализаторы, применимые для восстановительного крекинга на стадии (3)(b) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают, без наложения ограничений, Cu , CrO , Ni Ренея, Rh , Pd , FeS , $\text{Co} - \text{Mo}$, $\text{Ni} - \text{Mo}$, $\text{Co} - \text{Mo} - \text{P}$, Fe_2O_3 , Mo , $\text{Ni} - \text{Mo} - \text{P}$, Mo_2N , $\text{Ni} - \text{W}$, $\text{Rh} - \text{Co}$, $\text{Ni} - \text{Cu}$, $\text{NiO} - \text{MoO}_3$, MoO_3Ru , M или $\text{M} - \text{Mo}$ (где M выбран из группы, включающей Co , Cu , Ir , Ru , Pd , Fe , Rh , Pt или Ni). Подложку (т.е. материал, на котором закреплен катализатор) необязательно можно выбрать из группы, включающей углерод, Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , CeO_2 , цеолит, MgO или не использовать подложку.

Однако альтернативно можно использовать гомогенный катализатор. Подходящие гомогенные катализаторы включают димер (1,5-гексадиен) RhCl , коллоидный родий, $[(1,5-\text{C}_6\text{H}_{10})\text{RhCl}]_2$, наночастицы родия, $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}_4\text{H}_4]\text{Cl}_2$, $[(\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{TPPDS}))_2]$, $\text{NaBH}_4 + \text{I}_2$ и $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Предпочтительно, если гетерогенный катализатор, включающий, например, металл, выбранный из группы, включающей никель, платину, палладий, рутений, рений и золото. Катализатор предпочтительно находится на поверхности материала подложки, предпочтительно выбранного из группы, включающей активированный уголь, диоксид кремния, диоксид титана и/или оксид алюминия. Таким образом, образованные из лигнина компоненты можно направить, например, на основанный на водороде "лизис" путем расщепления ординарных связей углерод-углерод или углерод-гетероатом (гидрогенолиз).

Катализатором, обычно используемым на стадии (3(b)), является гетерогенный катализатор, который определен в качестве катализатора, предоставляемого в другой фазе, обычно в твердой или газовой фазе, чем реагент(ы), который обычно предоставлен в растворе. Однако альтернативно можно ис-

пользовать гомогенный катализатор. Для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, модифицированные образованные из лигнина компоненты обычно предоставляются в растворе и катализатор обычно предоставляется в виде твердого вещества. Обычно гетерогенный катализ обеспечивает такое преимущество, что продукты реакции можно легко отделить от компонента катализатора. Благоприятно, что гетерогенные катализаторы обычно более стабильны и разлагаются медленнее, чем гомогенные катализаторы. Их можно рециркулировать.

Например, восстановительный крекинг фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов, выделенных на стадии (2), можно провести с помощью катализатора, включающего никель, например, нанесенного на активированный уголь (Ni/C). Таким образом можно провести процедуру фрагментации-гидрогенолиза модифицированного лигнина с образованием обладающих меньшей молекулярной массой образованных из лигнина целевых соединений, например, ди- или мономерных фенольных целевых соединений, в спиртовых растворителях на катализаторах на основе никеля. Эта реакция включает гидрогенолиз модифицированных лигниновых компонентов с образованием ди- или мономерных фенольных соединений на никелевых катализаторах, где спирт предпочтительно является источником активного водорода в качестве восстановительного реагента.

В альтернативном примере фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов, полученных на стадии (2), предпочтительно можно подвергнуть крекингу и восстановить в присутствии рутения, осажденного на углеродном катализаторе (Ru/C), предпочтительно в органическом растворителе, таком как метанол, в восстановительной атмосфере, такой как атмосфера H_2 , предпочтительно при повышенных температурах. Такая реакция предпочтительно кроме остаточной углеводной пульпы дает лигниновое масло. Полученное обогащенное фенолом лигниновое масло обычно содержит более 50% (мас./мас.) фенольных мономеров в качестве целевых соединений, предлагаемых в настоящем изобретении (в основном) и от 10 до 25%, предпочтительно менее 20% (мас./мас.) фенольных димеров. Целевые соединения, получаемые по этой реакции (или альтернативным реакциям) представляют собой один или большее количество из следующих: сиригол, в частности, 4-н-пропилсиригол, 4-этилфенол и гваякол, в частности, 4-этилгваякол и 4-н-пропилгваякол.

Альтернативно, стадии (1) (деструкция) и (3) (разложение) можно объединить, что предпочтительно не требует стадии (2). Объединенный режим реакции деструкции/разложения (стадии (1) и (3) объединяют) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно можно, но не обязательно провести путем использования стадии (3(b)) в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. При этом натуральный лигноцеллюлозный материал, предоставленный на стадии (1), можно делигнифицировать путем одновременного сольволиза и каталитического гидрогенолиза лигнина в одну стадию. Объединенный сольволиз и каталитический гидрогенолиз предпочтительно можно провести в присутствии рутения, предпочтительно осажденного на углеродном катализаторе (Ru/C), предпочтительно в органическом растворителе, таком как метанол, в восстановительной атмосфере, такой как атмосфера H_2 . Реакцию предпочтительно проводят при повышенных температурах. Полученный продукт объединенного сольволиза и каталитического гидрогенолиза можно дополнительно обработать, как это описано в настоящем изобретении, и получить очищенную фракцию обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина (моно- или димерных) соединений.

В соответствии с изложенным выше, стадию (3) (b) восстановительного крекинга модифицированных образованных из лигнина компонентов предпочтительно проводят в присутствии восстановительного реагента, предпочтительно водорода или спирта в качестве донора водорода, и гетерогенного катализатора, включающего металл, выбранный из группы, включающей никель, платину, палладий, рутений, рений и золото, предпочтительно находящегося на поверхности материала подложки, предпочтительно выбранного из группы, включающей активированный уголь, диоксид кремния, диоксид титана и оксид алюминия.

Также предпочтительно к реакционной смеси можно добавить спирт, предпочтительно метанол, для исключения повторной полимеризации образованных из лигнина компонентов.

(с) Электроокисление модифицированных, образованных из лигнина компонентов

Кроме того, разложение на стадии (3) можно провести с помощью электроокисления (альтернатива (с)).

Для стадии (3)(с) "электроокисление" означает окисление на поверхности электрода и/или в электрическом (электрохимическом) элементе. Точнее, "электроокисление" определяется, как электрохимический процесс, в котором реакция окисления происходит в случае приложения электрического поля между двумя электродами, например, рабочим электродом и противoeлектродом, чтобы произошла реакция окисления. Предпочтительно, если любой такой гальванический элемент, использующийся на стадии (3)(с), представляет собой один гальванический элемент или проточный элемент. Проточный элемент характеризуется ионным раствором (электролитом), непрерывно или периодически проходящим через элемент. Ионный раствор обычно хранят в отдельных резервуарах для хранения.

"Рабочий электрод" (электрод электрохимической системы, на котором происходит рассматриваемая реакция) является катодом или анодом соответственно в зависимости от того, является ли реакция на электроде восстановлением или окислением. Обычно рабочие электроды могут включать инертные ме-

таллы, такие как золото, серебро или платину, или инертный углерод, такой как стеклообразный углерод или пиролитический углерод, или ртутный капельный и пленочный электроды. Рабочий электрод, использующийся в настоящем изобретении, альтернативно также может быть изготовлен из никеля или сплава никеля. Противозлектрод может быть платиновым электродом, в особенности если рабочий электрод является никелевым электродом. Электроды могут быть, например, спеченными электродами, которые предпочтительно характеризуются увеличенным сроком службы и обладают большей способностью к окислению, чем другие технологии. Электроокисление может быть благоприятным, поскольку оно обеспечивает мгновенную операцию по требованию ("включено/выключено"). Кроме того, не требуются агрессивные химикаты и температуры реакции можно поддерживать низкими. Поскольку исключается образование самых различных побочных продуктов, оно позволяет эффективно получать обладающие меньшей молекулярной массой ароматические, образованные из лигнина целевые соединения. По сравнению с методиками термического разложения уменьшается потребление энергии.

Реакцию электроокисления предпочтительно можно проводить в сильнощелочном растворе при pH не менее 10 и предпочтительно с использованием постоянного тока. Предпочтительным является электроокисление, проводимое гальваностатически при pH от 10 до 14. Предпочтительно, если раствор, включающий модифицированные образованные из лигнина компоненты, например, лигносульфонат, действует, как анолит, и обычно раствор NaOH, как католит. Обычно анолит является частью электролита, который при электролизе находится под прямым воздействием анода. Соответственно, католит является частью электролита, который при электролизе находится под прямым воздействием катода. Альтернативно, электроокисление предпочтительно также можно проводить в кислой среде. Кроме того, модифицированные образованные из лигнина компоненты в растворе могут выступать в качестве анолита и католита одновременно. Соответственно, (полупроницаемая) мембрана не требуется для способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Что касается электролита, не требуется специальный электролит, если реакцию проводят в кислой или щелочной среде. Альтернативно или дополнительно, к электролиту можно добавить соль или разные соли, предпочтительно соль щелочного металла, например, натриевую соль, предпочтительно сульфат натрия.

В соответствии с указанным выше, стадию (3) альтернатива (с) электроокисления предпочтительно проводят гальваностатически, предпочтительно при pH от 1 до 14.

Электроокисление может прямо давать целевые соединения (например, хиноны). В таких случаях стадию выделения/очистки (4) можно исключить.

(d) Другие методики

Химическое разложение на стадии (3) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, также можно провести с использованием других методик, описанных в настоящем изобретении.

Ферментативное разложение на стадии (3) (d) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно провести путем взаимодействия модифицированных образованных из лигнина компонентов с подходящими ферментами (или вырабатывающими их микроорганизмами, в частности, грибами) при подходящих условиях. Ферменты, представляющие интерес в связи с этим, включают, в частности, оксидазы, пероксидазы и гидролитические ферментов, например, полученные из *Phanerochaete chrysosporium* или *Rusporogus cinnabarinus*.

Фотоокисление на стадии (3) альтернатива (d) может включать облучение модифицированных образованных из лигнина компонентов видимым или ультрафиолетовым излучением, обычно при длине волны, равной до 500 нм.

Альтернативно, стадия (3)(d) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, может включать химическое разложение в ионных жидкостях. Ионные жидкости состоят из ионных органических/неорганических солей, которые являются жидкими при низкой температуре (<100°C). Они обычно обладают низким давлением пара, химически и термически стабильны и могут растворяться в широком диапазоне соединений. Различные реакции разложения можно провести в ионных жидкостях, например ацелирование, кислотный гидролиз, термическую обработку, ацилирование продуктов ферментативную обработку, описанных выше. Ионные жидкости, которые можно использовать для разложения образованных из лигнина компонентов, предлагаемых в настоящем изобретении, включают содержащие алкилсульфонаты, лактаты, ацетаты, хлориды или фосфаты в виде анионов. Одним из наиболее важных преимуществ некоторых ионных жидкостей (например, 1-Н-3-метилимидазолийхлорида, 1-этил-3-имидазолийхлорида) является их способность реагировать в качестве и кислотного катализатора, и растворителя. Такие ионные жидкости могут быть особенно предпочтительными. Ионные жидкости можно использовать вместе с подходящими катализаторами на основе переходных металлов (например, 1-этил-3-метилимидазолийдиэтилфосфат и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1-этил-3-метилимидазолийтрифторметилсульфонат и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), которые могут стимулировать разложение модифицированных образованных из лигнина компонентов.

Указанные выше альтернативы необязательно можно объединить друг с другом. Например, можно использовать синергетическую комбинацию фото-электрокатализа с применением трехэлектродной системы из оксида иридия в сочетании с УФ-излучением. Комбинация подходов на основе ферментов и

ионной жидкости описана выше.

Стадия (4): Выделение и необязательная модификация и очистка соединений-предшественников

Кроме того, на стадии (4) НММ (ароматические) образованные из лигнина соединения-предшественники, полученные на стадии химического разложения (3) направляют на стадию выделения (подстадия (4.1)). Как показано выше, любую из методик, соответствующих (3)(а)-(с) (или (d)), можно использовать для химического разложения модифицированных исходных материалов. Химическое разложение в соответствии с (3)(а)-(с) предпочтительно дает НММ (ароматические) образованные из лигнина соединения-предшественники, которые очищают на стадии (4) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Таким образом, образованные из лигнина НММ (ароматические) соединения-предшественники можно отделить, например, от обладающих молекулярной массой ароматических лигниновых компонентов и/или предпочтительно от других не образованных из лигнина остаточных компонентов, включая, например, неорганические реакционноспособные реагенты. На стадии (4) желательные образованные из лигнина соединения-предшественники таким образом отделяют от (остаточных) обладающих большей молекулярной массой ароматических образованных из лигнина компонентов и/или других не образованных из лигнина остаточных компонентов, которые не разложились или разложились в значительно меньшей степени, или которые нежелательно повторно полимеризовались (подстадия (4.1)). НММ ароматические образованные из лигнина соединения можно дополнительно направить на реакции аннелирования (подстадия (4.2)), реакции окисления (подстадия (4.3)) и одну или большее количество стадий очистки (подстадия (4.4)), и/или реакции дериватизации (подстадия (4.5)) в котором подстадии (4.1)-(4.5) можно провести в любом подходящем порядке.

Таким образом, стадия (4) дает соединения-предшественники, которые затем модифицируют и получают сульфированные окислительно-восстановительно активные целевые соединения, особенно подходящие для использования в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

Полученные соединения-предшественники необязательно можно дополнительно направить на реакции аннелирования и/или окисления и затем модифицировать на стадии (5) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Соединения-предшественники

Образованные из лигнина НММ (ароматические) соединения-предшественники, выделенные на стадии (4.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно представляют собой мономеры, включающие одну (обычно моноциклическую) ароматическую кольцевую систему, или димеры, включающие обычно два (неаннелированных, обычно моноциклических) ароматических кольца, которые предпочтительно могут быть связаны мостиковым фрагментом, предпочтительно алифатическим мостиком, или связью. Соединения-предшественники, полученные на стадии (4) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, таким образом, предпочтительно считают "ароматическими" соединениями.

Термин "ароматическое" означает соединение, которое соответствует критерию ароматичности, такому, как он обычно определяется в данной области техники. В настоящем изобретении термин "ароматическое" обычно используют для описания циклической, т.е. обладающей кольцевой формой и плоской системы, которая обладает повышенной стабильностью по сравнению с линейными, т.е. обладающими линейной формой молекулами с таким же количеством атомов. Вследствие своей повышенной стабильности ароматическая система менее склонна вступать в реакции при обычных условиях. С точки зрения электронной природы молекулы ароматичность описывает сопряженную систему, обычно описывающуюся чередующимися ординарными и двойными связями в кольцевой системе. Эта конфигурация обычно обеспечивает делокализацию электронов π -системы молекулы по кольцу, что увеличивает стабильность молекул. Наиболее часто встречающейся в органической химии ароматической системой является бензол и его производные. Модельное описание бензола обычно включает две резонансные формы, которые соответствуют двойным и ординарным связям, налагающимся с образованием шести полукруглых связей. Бензол является более стабильным, чем следует ожидать, вследствие делокализации заряда. Некарбоциклические и/или негексациклические ароматические системы также считаются ароматическими, если они соответствуют правилам ароматичности, такие как гетероциклические ароматические соединения, ди- три- и тетрациклические соединения и соединения, содержащие любые n -членные кольца, такие как 5-членные кольца. Любую ароматическую функциональную группу можно обозначить, как "арильную группу". Ароматические соединения в данной области техники обычно выделяют из нефти или рафинированных фракций.

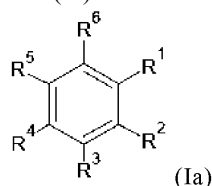
Образованное из лигнина НММ (ароматическое) соединение-предшественник, предназначенное для выделения на стадии (4) обычно обладает молекулярной массой, равной менее 1000 Да, предпочтительно менее 700 Да, более предпочтительно менее 500 Да, наиболее предпочтительно примерно от 100 до 500 Да, например, от 200 до 400 Да. Оно обычно обладает размером порядка 10^{-9} м или менее. Предпочтительно, если такое соединение-предшественник основано на мономере или, альтернативно, гомо- или гетеродимере полимерного натурального лигнина, который можно было модифицировать в процессе

варки на стадии (1.2) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. "Мономеры" в основном соответствуют (повторяющимся) структурным блокам полимерного натурального лигнина. "Мономером" может быть любой структурный блок натурального полимера лигнина, который можно модифицировать на стадии (1). "Мономеры" натурального полимера лигнина обычно обладают ароматической природой (например, содержат ароматическую кольцевую систему), но могут обладать другим специфическим химическим характером. Обычно соединения-предшественники являются моноциклическими производными фенола или включают два таких мономерных фрагмента, каждый из которых содержит индивидуальные (неаннелированные) фенольные кольцевые системы, соответственно. Точнее, соединение-предшественник может включать одну образованную из бензола (замещенную) ароматическую кольцевую систему.

В димерном соединении-предшественнике кольцевые системы могут быть непосредственно соединены связью. Альтернативно, два мономерных фрагмента, содержащих ароматическую кольцевую систему, могут быть связаны мостиковой группой, например, алифатической мостиковой группой, с образованием гомо- или гетеродимера, обычно гетеродимера. Гетеродимер включает две ароматические кольцевые системы с отдельными (разными) схемами замещения. В некоторых вариантах осуществления может быть предпочтительно, чтобы димер представлял собой базовую химическую структуру из двух замещенных ароматических кольцевых систем, непосредственно связанных связью с образованием бифенильной кольцевой системы. Таким образом, соединения-предшественники, включающие две ароматические кольцевые системы могут предпочтительно образовать бифенильный фрагмент. Предпочтительно, если одно или большее количество карбоциклических колец в соединениях-предшественниках могут быть карбоциклическими. Соединения-предшественники, полученные способом, предлагаемым в настоящем изобретении, таким образом, могут включать карбоциклический бензол или его бензольные производные, такие как фенольные производные. Хотя соединения, в основном содержащие образованные из бензола ароматические кольцевые системы и их производные, являются предпочтительными, ароматические целевые соединения, включающие бифенильные, би- и полициклические (аннелированные) ароматические системы, также могут быть подходящими.

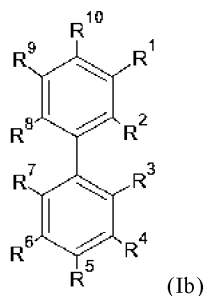
Ароматическое кольцо (кольца) образованного из лигнина соединения-предшественника, предпочтительно замещено/замещены по меньшей мере в одном, предпочтительно по меньшей мере в двух положениях функциональной группой, где по меньшей мере одна функциональная группа предпочтительно представляет собой алкоксигруппу или гидроксигруппу. Тогда моноциклическое соединение-предшественник обычно замещено по меньшей мере в двух положениях функциональной группой, где функциональная группа предпочтительно представляет собой алкоксигруппу или гидроксигруппу. Соединение-предшественник, содержащее две кольцевые системы, в частности, бифенильное соединение, обычно замещено по меньшей мере в одном положении ароматической кольцевой функциональной группой. Предпочтительно, если каждая кольцевая система обладает своей собственной схемой замещения, отличающейся от другой схемы замещения другой кольцевой системы. Предпочтительно, если по меньшей мере одна функциональная группа представляет собой алкоксигруппу или гидроксигруппу.

В частности, по меньшей мере одно образованное из лигнина НММ ароматическое соединение-предшественник можно описать общей формулой (Ia)



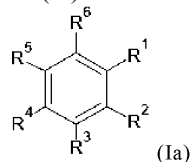
в которой каждый из R^1 - R^5 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; и R^6 выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -карбоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу и линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу.

Альтернативно, по меньшей мере одно образованное из лигнина НММ ароматическое соединение-предшественник можно описать общей формулой (Ib):

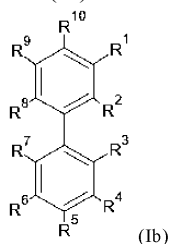


каждый из R^1 - R^9 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; в которой R^5 предпочтительно обозначает гидроксигруппу или необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу; и R^{10} выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -карбоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу и линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу.

Альтернативно, по меньшей мере одно образованное из лигнина НММ ароматическое соединение-предшественник можно описать общей формулой (Ia)



в которой каждый из R^1 - R^5 независимо выбран из группы, включающей H, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; в которой по меньшей мере один из R^1 , R^3 или R^5 обозначает гидроксигруппу или необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу; и R^6 выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -карбоксигруппу, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -альдегидную группу и линейную или разветвленную C_1 - C_6 -спиртовую группу, или общей формулой (Ib)



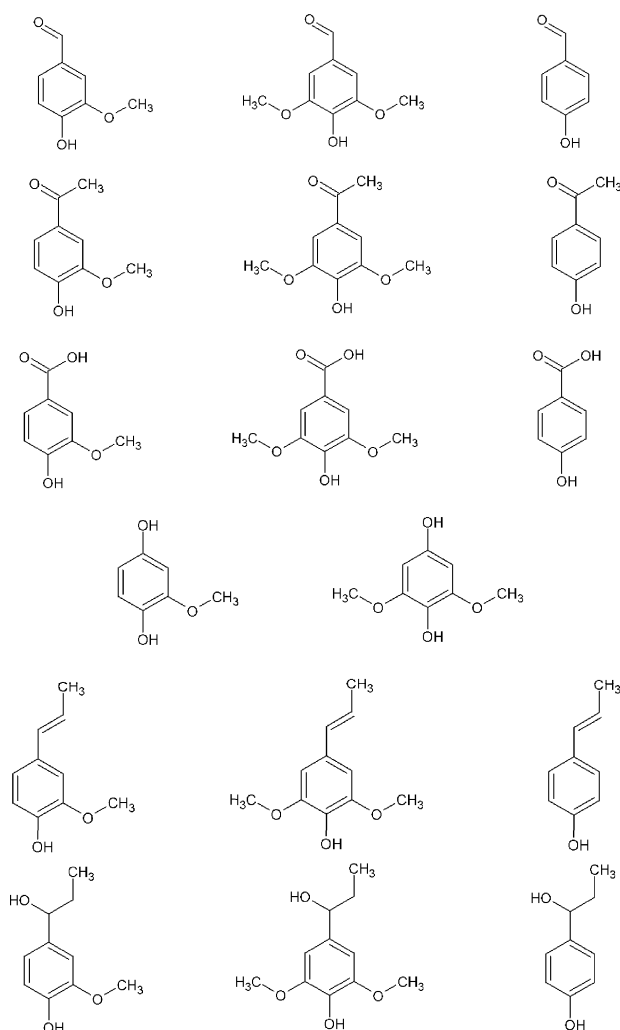
каждый из R^1 - R^9 независимо выбран из группы, включающей H, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; в которой R предпочтительно обозначает гидроксигруппу или необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу; и R^{10} выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -карбоксигруппу, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -альдегидную группу и линейную или разветвленную C_1 - C_6 -спиртовую группу.

При использовании в настоящем изобретении "водород" означает H. "Гидроксигруппа" или "гидроксил" означает -ОН. "Карбоксигруппа" или "карбоксил" предпочтительно означает -COOH. Типичным ионом карбоксигруппы является -COO^- . Термин "алкил" означает насыщенные алифатические группы, включая линейные (обладающие линейной цепью) и разветвленные алкильные группы, циклоалкильные (алициклические) группы, алкилзамещенные циклоалкильные группы и циклоалкилзамещенные алкильные группы. Термин "алкенил" означает ненасыщенные алифатические группы, по длине и возможному замещению аналогичные алкилам, описанным выше, но содержащие по меньшей мере одну двойную связь C-C. Термин "алкоксигруппа" или "алкоксил" означает алкильную группу, определенную выше, содержащую присоединенный к ней кислородный радикал. Типичные алкоксильные группы включают метоксигруппу, этоксигруппу, пропилзоксигруппу, трет-бутоксигруппу и т.п. "Алкоксигруппа", таким образом, предпочтительно означает группу формулы -OR, в которой R предпочтительно обозначает алкильную группу, определенную в настоящем изобретении. Термин "альдегид" означает группу формулы

-RCHO, в которой R предпочтительно выбран из группы, включающей Н или алкильную группу, определенно выше. "Галоген" означает фтор, хлор, бром или йод. Термины "амин" и "аминогруппа" означают незамещенные и замещенные амины, т.е. группы формулы $-NR^1R^2$, в которой R^1 , R^2 и R^3 независимо выбраны из группы, включающей Н и алкильную группу или другую функциональную группу. Термин включает "аминогруппу" ($-NH_2$). Типичным ионом аминогруппы является $-NH_3^+$. Термин также включает первичные амины, в которых один из R^1 , R^2 и R^3 обозначает алкильную группу или другую функциональную группу. Термин также включает вторичные амины, в которых два R^1 , R^2 и R^3 независимо выбраны из группы, включающей алкильную группу или другую функциональную группу. Термин также включает третичные амины, в которых все R^1 , R^2 и R^3 независимо выбраны из группы, включающей алкильную группу или другую функциональную группу. Термин "амид" означает группу формулы $-RC(O)NR^1R^2$, в которой R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, включающей Н, алкил или алкенил. "Нитрогруппа" означает $-NO_2$. "Оксогруппа" означает $=O$. Термин "карбонил" означает группу формулы $-R^1C(O)R^2$, в которой R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, включающей отсутствие заместителя, связь, Н, О, S, алкил или алкенил. "Фосфорил" означает $-PO_3H_2$. Типичными ионами фосфила являются $-PO_3H^-$ и $-PO_3^{2-}$. "Фосфонил" означает $-PO_3R_2$, в которой каждый R независимо обозначает Н или алкил, определенный в настоящем изобретении. Типичным ионом фосфила является $-PO_3K$. "Цианид" означает $-CN$. "Сульфонил" означает $-SO_3H$. Типичным ионом сульфонила является $-SO_3^-$.

Предпочтительно, если по меньшей мере одно образованное из лигнина НММ ароматическое соединение-предшественник выбрано из группы, включающей фенольные производные бифенила, бензилового спирта, бензальдегидов и бензойной кислоты, предпочтительно производные п-гидроксибензилового спирта, п-гидроксибензальдегидов и п-гидроксибензойной кислоты, или более предпочтительно ванилин, гваякол, эвгенол, сирингол, фенол, сиреневый альдегид и/или производное любого из указанных выше, и/или комбинацию указанных выше.

Предпочтительными являются обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения, которые описываются приведенными ниже структурами, и соответствующие сложные эфиры:



Мономерные образованные из лигнина соединения-предшественники, содержащие одно ароматическое кольцо, обычно получают из мономера модифицированного, образованного из лигнина компо-

нента. Димерные образованные из лигнина соединения-предшественники содержащие два ароматических кольца, которые образуют бифенильную систему, получают путем выбора подходящего исходного лигноцеллюлозного материала, который включает такие фрагменты, например, из еловой древесины. Такая бифенильная система обычно включает фенилбензол или 1,1'-бифенил в качестве существенной химической структуры. Бифенильные фрагменты обычно образуются с помощью 5-5-связи мономеров натурального лигнина. Такая связь чаще образуется в древесине мягких пород, чем в древесине твердых пород. Например, еловая древесина может включать более 15%, предпочтительно более 20%, еще более предпочтительно более 25% бифенильных фрагментов среди его фенилпропановых звеньев, образующих ее натуральный лигнин. Если бифенильные целевые соединения являются подходящими, то может быть предпочтительно использовать еловую древесину в качестве исходного лигноцеллюлозного материала на стадии (1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Бифенильные обладающие низкой молекулярной массой соединения можно дополнительно обработать с помощью химических реакций, например, последующих реакций окисления, для получения например, окислительно-восстановительно активных соединений, предназначенных для многочисленных полезных целей.

Подстадия (4.1): Выделение композиций-предшественников и соединений-предшественников

Подстадия выделения (4.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, представляет собой другую стадию выделения, которая предпочтительно может включать направление продукта, полученного на стадии химического разложения (3) на фильтрование и/или экстракцию, предпочтительно фильтрование, и получение образованных из лигнина НММ (ароматических) соединений-предшественников, определенных выше (или композиций, включающих их или (в основном) состоящих из них). Указанные соединения-предшественники отделяют на подстадии (4.1) от других компонентов, полученных разложением на стадии (3), например, фрагментов, не являющихся мономерными или димерными соединениями-предшественниками, с помощью подходящих методик.

Фрагменты" модифицированных образованных из лигнина компонентов обычно обладают большей молекулярной массой, чем мономерные или димерные целевые соединения, но обычно обладают меньшей молекулярной массой, чем модифицированные образованные из лигнина компоненты, полученные на стадии (2) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Такие фрагменты обычно не считаются обладающими низкой молекулярной массой соединениями-предшественниками способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Напротив, они могут включать или они представляют собой три- или n-меры структурных блоков модифицированных образованных из лигнина компонентов. Такие фрагменты, полученные на стадии разложения, обычно представляют собой олигомеры, обладающие меньшей молекулярной массой, чем модифицированные образованные из лигнина компоненты, получаемые в процессе варки на подстадии (1.2). Однако такие фрагменты могут значительно различаться по размеру и по своей молекулярной массе, как различаются образованные из лигнина компоненты.

Фильтрование можно выбрать из группы, включающей ультрафильтрование и нанофильтрование, которое можно провести с помощью ячейки ультрафильтрования и/или нанофильтрования, предпочтительно включающей секцию предварительного фильтрования для повышения эффективности стадии фильтрования (например, исключения блокирования мембраны, например, обладающими большей молекулярной массой образованными из лигнина компонентами). Также можно использовать ячейки ультрафильтрования с перемешиванием, описанные в публикации Duval et al. (Holzforschung 2015, 69, 127-134). Предпочтительно, если ячейка ультрафильтрования и/или нанофильтрования включает по меньшей мере одну секцию с отсечкой по молекулярной массе, предпочтительно по меньшей мере две секции с отсечкой по молекулярной массе, позволяющие выделить целевые соединения в диапазоне молекулярных масс, который отражает молекулярные массы мономерных или димерных целевых соединений, например, составляющем от 150 до 1000 Да или от 150 до 500 Да. Предпочтительно, если каскад блоков отсечки (например, начиная с одной или большего количества ячеек ультрафильтрования и одной или большего количества последующих ячеек нанофильтрования, предпочтительно с уменьшением значений отсечки, можно использовать для фракционирования полученных образованных из лигнина продуктов разложения, полученных на стадии (3). Продукты разложения, полученные на стадии (3), обычно можно фракционировать в растворе или можно выделить в виде высушенного вещества и затем при необходимости повторно растворить.

Предпочтительно, если подстадия выделения (4.1) таким образом, включает фильтрование и/или экстракцию, предпочтительно ультрафильтрование и/или нанофильтрование с помощью ячейки ультрафильтрования и/или нанофильтрования, предпочтительно обладающей секцией предварительного фильтрования. Фильтрование на подстадии (4.1) предпочтительно проводят с помощью ячейки ультрафильтрования и/или нанофильтрования, включающей по меньшей мере одну секцию с отсечкой по молекулярной массе, предпочтительно по меньшей мере две секции с отсечкой по молекулярной массе, где по меньшей мере одна секция с отсечкой по молекулярной массе обладает величиной отсечки, предпочтительно равной от 1 до 1,5 кДа.

Предпочтительно, если после ультра- и/или нанофильтрования можно провести дополнительные стадии очистки (стадия 4.4) для повышения чистоты образованных из лигнина НММ (ароматических) соединений-предшественников. Например, диафильтрование относительно воды можно использовать

для удаления остаточного сахара и реакционноспособных реагентов из обладающей низкой молекулярной массой фракции целевого соединения. Альтернативно, обладающее низкой молекулярной массой целевые соединения можно выделить с помощью экстракции, необязательно с последующей фракционной дистилляцией.

Реакции разложения, которые характеризуются условиями проведения реакции, приводящими к опасности повторной полимеризации разложившегося образованного из лигнина материала, предпочтительно исключают с помощью стадии (4) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Тем не менее, любые такие повторно полимеризованные побочные продукты могут образовываться на стадии (4), которую необходимо исключить в последующей части способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Компоненты, не представляющие собой соединения-предшественники, отбрасывают, например, для сжигания или рециркулируют на другую стадию разложения (например, вторую реакцию разложения на стадии (3)).

На стадии (4.1) мономерные или димерные образованные из лигнина соединения-предшественники (полученные в реакции разложения, например, лигносульфоната, на стадии (3)) отделяют от остальных фрагментов стадии разложения (3). Таким образом получают образованные из лигнина соединения-предшественники, описанные выше. Указанные образованные из лигнина соединения-предшественники можно выделить в виде (предшественника) композиции, включающей указанные соединения-предшественники или, предпочтительно (в основном), состоящей из них, которые (в основном) не содержат обладающие более высокой молекулярной массой (ароматические) лигниновые компоненты, и/или предпочтительно от других не образованных из лигнина остаточных компонентов, включая, например, неорганические реакционноспособные реагенты. Особенно предпочтительно, что образованная из лигнина (предшественник) композиция, полученная на стадии (4), включает разные соединения (т.е. смесь) мономерных или димерных образованных из лигнина НММ (ароматических) соединений-предшественников, определенных выше. Соответственно, композиция, прямо полученная на подстадии (4.1) или на подстадии (4.2) или (4.3) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, может включать по меньшей мере одно образованное из лигнина НММ (ароматическое) соединение-предшественник, которое включает одно или два ароматических (карбоциклических) кольца, разделенных мостиком или непосредственно соединенных связью (бифенильное соединение). Соединение, включающее два ароматических кольца обычно образуется из двух ковалентно связанных мономеров (димера) модифицированного лигнинового компонента-предшественника в качестве промежуточного продукта способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Мономерные или димерные соединения-предшественники, выделенные на подстадии (4.1), можно дополнительно модифицировать в контексте настоящего изобретения. Их можно, например, окислить или химически модифицировать по другим реакциям, которые могут привести к модифицированным схемам замещения или модифицированным кольцевым структурам, например, дать аннелированные кольцевые системы (такие как образованные из нафталина или антрацена соединения). Таким образом, образованные из лигнина соединения-предшественники, выделенные на подстадии (4.1) можно направить на другие химические реакции (подстадии (4.2, 4.3) и таким образом можно включать функциональные группы или ароматические кольцевые системы, не содержащиеся в модифицированных образованных из лигнина компонентах, полученных на стадии (2). Они могут, например, находиться в более высоком или более низком состоянии окисления, они могут содержать функциональные группы, совсем не содержащиеся в натуральном лигнине и/или они могут представлять собой би-, три-, тетра- или пентациклические (аннелированные) ароматические кольцевые системы. Соединение, включающее два ароматических кольца, обычно образуют из двух ковалентно связанных мономеров (димера) модифицированного образованного из лигнина компонента в качестве промежуточного продукта способа, предлагаемого в настоящем изобретении. В частности, образованные из лигнина соединения-предшественники, полученные на стадии (4), предназначены для последующего сульфирования на стадии (5) для получения сульфированных окислительно-восстановительно активных целевых соединений, особенно подходящих для использования в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

Подстадия (4.2): Аннелирование

Моноциклическое соединение-предшественник, полученное на любой одной из подстадии (4.1), (4.3), (4.4) или (4.5), можно использовать без обработки или, предпочтительно, дополнительно ввести в реакцию на подстадии (4.2) и получить аннелированное ароматическое соединение, включающее по меньшей мере два аннелированных ароматических кольца (в настоящем изобретении также называемое "полициклическим" соединением) и которое предпочтительно может быть би-, три-, тетра- или пентациклическими. Аннелированные бициклические или пентациклические соединения могут быть особенно предпочтительными. Их можно очистить и дополнительно обработать в соответствии с настоящим изобретением.

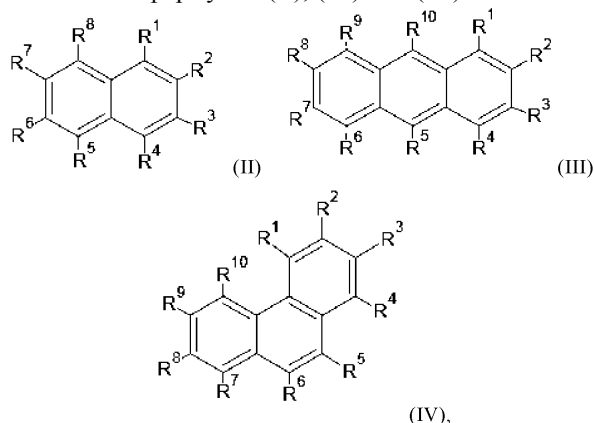
Такое ароматическое аннелированное соединение, включающее более одного кольца, является особенно ценным в качестве предшественника для окисления (подстадия (4.3)).

Указанный тип реакции обычно известен, как аннелирование, которое служит в органической хи-

мии в качестве химической реакции, которая позволяет аннелировать две ароматические (моно-, ди- или н-ароматические) кольцевые системы. Предпочтительно, если две или большее количество молекул-предшественников реакции аннелирования обе или все представляют собой, например, мономерные или димерные целевые соединения. Аннелирование, например, проводят с помощью реакции Дильса-Альдера или ацилирования по Фриделю-Крафтсу.

Может быть предпочтительно, если образованные из лигнина соединения-предшественники, полученные на подстадии (4.1), включающие одно ароматическое кольцо, дополнительно обрабатываются на подстадии (4.2), где указанное образованное из лигнина соединение-предшественник, включающее одно ароматическое кольцо, направляют на реакцию аннелирования, предпочтительно реакцию Дильса-Альдера или ацилирование по Фриделю-Крафтсу, где продуктом реакции аннелирования может быть образованное из лигнина НММ ароматическое би- или трициклическое или полициклическое аннелированное соединение-предшественник, где указанное соединение можно описать общей формулой (II), (III) или (IV).

Способ по п.22 формулы изобретения, в котором по меньшей мере одно соединение-предшественник включает одно ароматическое кольцо и его дополнительно обрабатывают на подстадии (4.2), в котором указанное соединение-предшественник, включающее одно ароматическое кольцо, направляют на реакцию аннелирования, предпочтительно реакцию Дильса-Альдера или ацилирование по Фриделю-Крафтсу, в котором продуктом реакции аннелирования является обладающее низкой молекулярной массой ароматическое би- или трициклическое аннелированное ароматическое соединение, в котором указанное соединение описывается формулой (II), (III) или (IV)

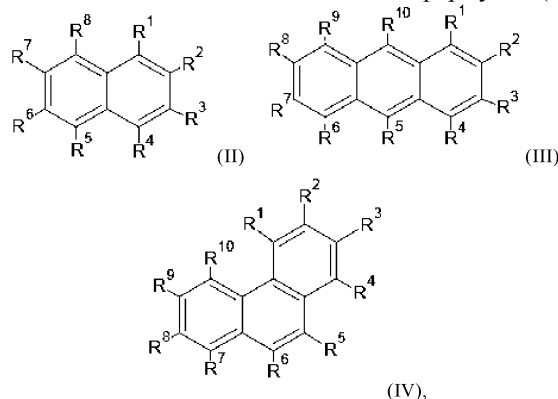


в которой каждый из R², R³, R⁵-R⁸ формулы (II) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил, в которой предпочтительно по меньшей мере один из R², R³, R⁵-R⁸ обозначает гидроксигруппу или C₁-C₃-алкоксигруппу и R¹ и R⁴ формулы (II) выбраны из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-карбоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу и линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу, каждый из R¹-R¹⁰ формулы (III) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил, в которой предпочтительно по меньшей мере один из R², R⁵, R⁶ и R⁸ обозначает гидроксигруппу или C₁-C₃-алкоксигруппу и

R¹, R⁴, R⁹ и R¹⁰ формулы (III) предпочтительно выбраны из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-карбоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу и линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу, каждый из R², R³ и R⁷-R¹⁰ формулы (IV) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую

группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил, в которой предпочтительно по меньшей мере один из R², R³ и R⁷-R¹⁰ обозначает гидроксигруппу или C₁-C₃-алкоксигруппу и R¹, R⁴, R⁵ и R⁶ формулы (IV) выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-карбоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу и линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу.

Альтернативно, указанное соединение можно описать общей формулой (II), (III) или (IV)



в которой каждый из R²-R⁷ формулы (II) независимо выбран из группы, включающей R, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, фосфорил, фосфонил, в которой по меньшей мере один из R², R⁴, R⁵ и R⁷ обозначает гидроксигруппу или C₁-C₃-алкоксигруппу и R¹ и/или R⁸ формулы (II) выбраны из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-карбоксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-альдегидную группу, линейную или разветвленную C₁-C₆-кетогруппу и линейную или разветвленную C₁-C₆-спиртовую группу, каждый из R²-R⁸ формулы (III) независимо выбран из группы, включающей H, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, фосфорил, фосфонил, в которой по меньшей мере один из R², R⁴, R⁵, R⁶ и R⁸ обозначает гидроксигруппу или C₁-C₃-алкоксигруппу и R¹, R⁹ и/или R¹⁰ формулы (III) выбраны из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-карбоксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-альдегидную группу, линейную или разветвленную C₁-C₆-кетогруппу и линейную или разветвленную C₁-C₆-спиртовую группу, каждый из R²-R⁹ формулы (IV) независимо выбран из группы, включающей H, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, фосфорил, фосфонил, в которой по меньшей мере один из R², R⁴, R⁷ и R⁹ обозначает гидроксигруппу или C₁-C₃-алкоксигруппу и R¹ и/или R¹⁰ формулы (IV) выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-карбоксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-альдегидную группу и линейную или разветвленную C₁-C₆-спиртовую группу.

(a) Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

Предпочтительно, если реакцией аннелирования является ацилирование по Фриделю-Крафтсу. Это особенно неожиданно, поскольку такие реакции ацилирования ранее предпочтительно использовались в нефтехимии применительно к реакциям аннелирования. Перенос указанной реакции аннелирования на соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, полученные из возобновляемых источников открывает новые возможности для синтеза.

Ацилирование по Фриделю-Крафтсу представляет собой ацилирование ароматических колец ацилхлоридом с использованием сильной кислоты Льюиса в качестве катализатора. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу также возможно ангидридами кислот. Эта реакция обычно включает ацилирование ароматического кольца алкилгалогенидом с использованием сильной кислоты Льюиса в качестве катализатора, например безводного хлорида железа(III) в качестве катализатора.

(b) Реакция Дильса-Альдера

В контексте настоящего изобретения, реакция Дильса-Альдера означает органическую химическую реакцию, обычно [4+2] циклоприсоединение, между сопряженным диеном и замещенным алкеном, обычно называемым диенофилом, с образованием замещенной циклогексеновой системы. Указанная образовавшаяся циклогексеновая система предпочтительно является ароматической. Реакция Дильса-Альдера особенно полезна в синтетической органической химии в качестве надежной методики образования 6-членных систем с эффективным регулированием регио- и стереохимических характеристик.

Например, путем проведения реакции Дильса-Альдера моноциклическое соединение, полученное на подстадии (4.1), предлагаемой в настоящем изобретении, можно расширить и получить бициклическое, трициклическое, тетрациклическое или даже более крупное n-циклическое соединение. Если не ограничиваться теорией, то можно полгать, что соединения с увеличенной степенью аннелирования являются благоприятными в качестве дополнительно обработанных окислительно-восстановительно активных соединений. Например, производные антрацена, которые могут быть предшественниками производных антрахинона, являются предпочтительными в контексте настоящего изобретения, поскольку они показывают, что окислительно-восстановительные потенциалы снижаются при увеличении степени аннелирования и, таким образом, в большей степени аннелированные производные более стабильны. Это особенно важно для соединений, которые в соответствии с дополнительным объектом настоящего изобретения предпочтительно окисляются с образованием окислительно-восстановительно активного соединения, предназначенного для разных случаев применения, а для практического применения такого соединения благоприятен более длительный срок службы. Получение окислительно-восстановительно активных соединений, обладающих повышенной стабильностью, удовлетворяет эту практическую потребность.

При подходящем выборе диена можно превратить менее стабильные бензохиноновые структуры в нафтацены, антрацен и/или фенантроны. Слияние бензольного кольца с имеющимся моноциклическим соединением в настоящем изобретении, предпочтительно окисленным соединением, таким как хинон, можно провести с кольцом, у которого два соседних положения являются незамещенными или замещенными. Однако незамещенные положения обычно предпочтительны вследствие более высоких выходов. Следовательно, в контексте настоящего изобретения предпочтительно, чтобы, когда необходимо соединение, содержащее более одного ароматического кольца, соединения предпочтительно направляют на последующие реакции замещения только после проведения реакции аннелирования. В крупномасштабных реакциях также можно предпочтительно добавить один или большее количество ингибиторов полимеризации, известных в данной области техники. Реакцию Дильса-Альдера можно катализировать любым подходящим катализатором, известным в данной области техники, предпочтительно одним или большим количеством хлоридов металлов и/или цеолитами. Последующая стадия окисления может быть или не быть необходимой. Если все еще присутствует уменьшенное количество катализатора после предыдущих стадий реакции, то новое аннелированное кольцо можно сразу окислить и ароматизировать и получить полициклический хинон. Альтернативно, можно использовать, например, азрацию в щелочном растворе и получить производное антрахинона.

Конденсацию предпочтительно проводят до необязательного последующего окисления и получают окислительно-восстановительно активное соединение, или до дериватизации для исключения, например, стерических затруднений, и обусловленных ими более низких выходов конденсированного и дериватизированного продукта.

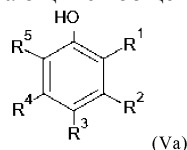
Подстадия (4.3): Окисление соединений-предшественников

Предпочтительно, если моноциклические или аннелированные соединения-предшественники, полученные на любой из подстадий (4.1), (4.2), (4.4) или (4.5) соответственно, модифицируют на подстадии (4.3) путем окисления в присутствии (i) окислительного реагента, выбранного из группы, включающей H_2O_2 , O_2 и воздух, и (ii) гетерогенного катализатора, включающего ион металла или металлоида, или проведения гомогенного катализа в присутствии NaOH (в этом случае обычно не требуется катализатор, включающий ион металла или металлоида). Предпочтительно, если указанная реакция окисления дает по меньшей мере один хинон и/или гидрохинон, или включающую его композицию.

Предпочтительно, если можно использовать комплексы Co(II), поскольку они обладают высокой селективностью по отношению к хинонам. Например, можно использовать (pyr)Co(II)сален в присутствии O_2 при избыточном давлении, равном, например, не менее 3 бар. такую реакцию предпочтительно можно провести при комнатной температуре в органическом растворителе, таком как MeOH. Другими предпочтительными катализаторами являются Co(3-метоксисален) и Co(N-N-Me salpr). В последнем случае предпочтительным органическим растворителем может быть CH_2Cl_2 . Указанное окисление дает окисленное образованное из лигнина НММ ароматическое соединение-предшественник, которое в настоящем изобретении обычно означает гидрохинон, предлагаемый в настоящем изобретении, и/или после дополнительного окисления хинон, предлагаемый в настоящем изобретении.

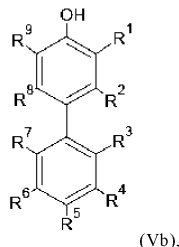
(a) Окисление моноциклических соединений-предшественников в гидрохиноны

Окисление моноциклических соединений-предшественников предпочтительно дает по меньшей мере один гидрохинон (стадия (4.3)(a)), описывающийся общей формулой (Va)



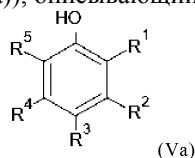
в которой каждый из R^1 - R^5 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или

разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиялкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил, и в которой один из R^1 , R^3 и R^5 обозначает гидроксигруппу; или общей формулой (Vb)

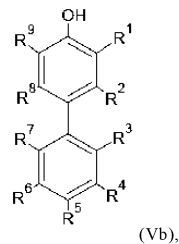


в которой каждый из R^1 - R^9 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиялкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; и в которой R^5 предпочтительно обозначает гидроксигруппу.

Альтернативно, окисление моноциклических соединений-предшественников может давать по меньшей мере один гидрохинон (стадия (4.3)(a)), описывающийся общей формулой (Va)



в которой каждый из R^1 - R^5 независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил, и в которой один из R^1 , R^3 и R^5 обозначает гидроксигруппу; или общей формулой (Vb)

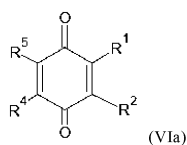


в которой каждый из R^1 - R^9 независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; и в которой R^5 обозначает гидроксигруппу.

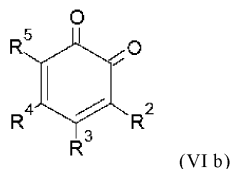
Указанный гидрохинон предпочтительно является окислительно-восстановительно активным соединением, которое может быть полезно в различных случаях. В частности, указанный гидрохинон можно дополнительно окислить (например, на стадии (3)(b)) и/или направить на реакцию сульфирования на стадию (5) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, где полученный сульфированный окислительно-восстановительно активный (гидро)хинон используют в качестве электролита для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

(b) Окисление моноциклических соединений-предшественников в хиноны

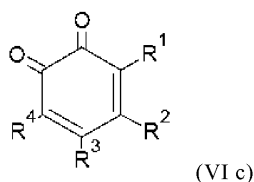
Особенно предпочтительно, чтобы стадия (4.3), при более жестких условиях окисления, чем на стадии (4.3(a)), дала по меньшей мере один хинон (стадия 4.3(b)), описывающийся любой из общих формул (VIa)-(VIb)



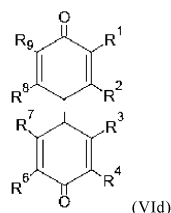
в которых каждый из R^1 - R^2 и R^4 - R^5 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; или



в которой каждый из R^2 - R^5 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; или

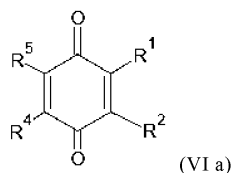


в которой каждый из R^1 - R^4 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; или

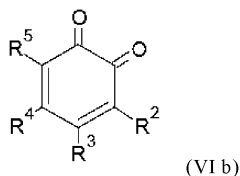


в которой каждый из R^1 - R^4 и R^6 - R^9 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил.

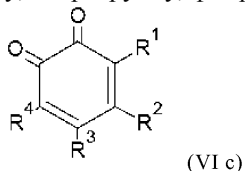
Альтернативно, стадия (4.3) при более жестких условиях окисления, чем на стадии (4.3(a)), дает по меньшей мере один хинон (стадия 4.3(b)), может дать соединение, описываемое любой из общих формул (VIa)-(VIb)



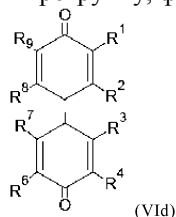
в которых каждый из R^1 - R^2 и R^4 - R^5 независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; или



в которой каждый из R^2 - R^5 независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; или



в которой каждый из R^1 - R^4 независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; или



в которой каждый из R^1 - R^4 и R^6 - R^9 независимо выбран из группы, включающей H, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, карбоксигруппу, фосфорил и фосфонил.

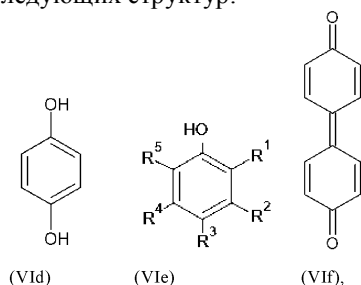
Хиноны, описываемые любой из формул (VIa)-(VI d), также можно получить путем окисления по меньшей мере одного гидрохинона, полученного на стадии (4.3(a)), например, в батарее элементов аккумулятора или с помощью окислителя, необязательно в присутствии гетерогенного катализатора. Обычно это достаточно для получения гидрохинона, и это соединение является окислительно-восстановительно активным и его можно окислить или часть полного количества используемых молекул указанного гидрохинона может стать окисленной.

Может быть предпочтительно одновременно провести и химическое разложение модифицированных образованных из лигнина компонентов (стадия (3)), и окисление образованных из лигнина соединений-предшественников (необязательно гидрохинона) (подстадия 4.3 (a)-(c)). При этом, например, происходит (крекинг и) окисление модифицированного образованного из лигнина компонента (обычно альтернатива (3(a)) или (3(c)) и мгновенно или одновременно компонент окисляется в (гидро)хинон, предлагаемый в настоящем изобретении. Кроме того, стадия может включать реакцию присоединения для введения дополнительных заместителей, представляющие интерес, при подходящих условиях проведения реакции.

Благоприятно, что указанная комбинация может приводить к экономии времени и ресурсов, т.е. реагентов, реакционноспособных реагентов и/или уменьшению количества технологического оборудования и аппаратных средств. Соответственно, такая комбинация приводит к значительно более экономичному и простому способу получения окислительно-восстановительно активных соединений возобновляемого происхождения, таких как (гидро)хиноны, предлагаемые в настоящем изобретении. Такая объединенная стадия способа предпочтительно облегчается при использовании электроокисления на стадии (3(c)) способа, но также можно использовать облегченное катализатором окисление на стадии (3(a)). Предпочтительным является электроокисление, при котором прямое окисление модифицированного лигнина, такого как лигносульфонат, в гидрохинон и/или хинон регулируется соответствующим набором электрохимических условий. Предпочтительно, если модифицированный лигнин разбавляют до концентрации ниже 20% (мас./мас.), предпочтительно ниже 10% (мас./мас.), более предпочтительно ниже 5% (мас./мас.), еще более предпочтительно ниже 2% (мас./мас.). Раствор может обладать значением pH, равным от 1 до 14. Предпочтительным является электроокисление в кислой среде. Альтернативно, в щелочной среде предпочтительное значение pH равно не менее 11, более предпочтительно не менее 13. Электроокисление предпочтительно проводят в проточном элементе, где составляет не менее 1 мл/мин, предпочтительно 10 мл/мин или 50 мл/мин, более предпочтительно не менее 200 мл/мин, но может быть увеличен до значительно более высоких значений. Электролиз обычно можно проводить гальваностатически, предпочтительно в течение не менее 10 мин, предпочтительно не менее 30 мин, альтернативно гальваностатический не менее 1 ч, предпочтительно гальваностатический не менее 4 ч. Наиболее предпочтительным является проведение электролиза, например, в течение не менее 30 мин для экономии времени и

ресурсов. Предпочтительно, если электролиз проводят при приложении тока, предпочтительно равного не менее $0,5 \text{ мА/см}^2$, более предпочтительно 1 мА/см^2 , еще более предпочтительно не менее 5, 10 или 100 мА/см^2 .

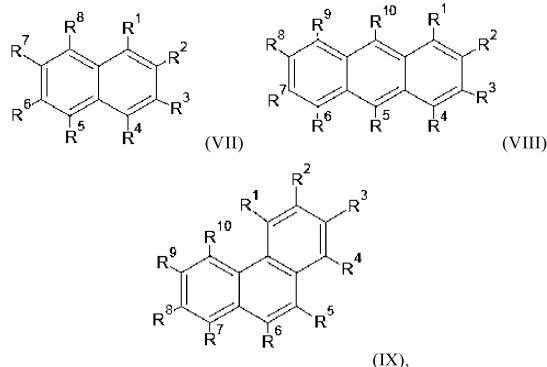
Окисление гидрохинона, полученного на подстадии (4.3(a)), может, например, дать соединение, описываемое одной или обеими из следующих структур:



в которых в соединении формулы (VIa-f), R^1 , R^3 , R^5 независимо выбраны из группы, включающей H, OH или C_1 - C_6 -метоксигруппу, предпочтительно метоксигруппу.

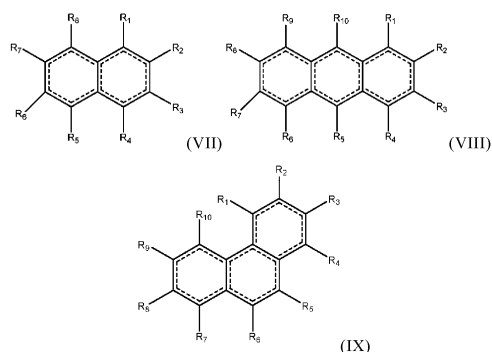
(с) Окисление аннелированных полициклических соединений-предшественников с получением (гидро)хинонов

Также предпочтительно, если (аннелированные) полициклические соединения-предшественники, полученные на подстадии (4.2) (в частности, образованные из лигнина обладающие низкой молекулярной массой би- или трициклические ароматические соединения-предшественники), дополнительно модифицируют на подстадии (4.3(c)) путем окисления указанных соединений-предшественников в присутствии (i) окислительного реагента, выбранного из группы, включающей H_2O_2 , O_2 и воздух, и (ii) гетерогенного катализатора, включающего ион металла или металлоида, или путем проведения гомогенного катализа в присутствии NaOH (и в этом случае обычно не требуется катализатор, включающий ион металла или металлоида) с получением по меньшей мере одного хинона и/или гидрохинона, где указанное соединение описывается любой из общих формул (VII), (VIII) и/или (IX):



где каждый из R^1 - R^8 в формуле (VII) и/или каждый из R^1 - R^{10} в формуле (VIII) и (IX) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; где по меньшей мере один из R^8 и R^5 или R^1 и R^4 формулы (VII) обозначает гидроксигруппу или оксогруппу, или по меньшей мере один из R^9 и R^6 , R^{10} и R^5 или R^1 и R^4 формулы (VIII) обозначает гидроксигруппу или оксогруппу, или по меньшей мере один из R^{10} и R^7 или R^1 и R^4 формулы (IX) обозначает гидроксигруппу или оксогруппу.

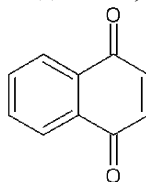
Альтернативно, указанное соединение можно описать любой из общих формул (VII), (VIII) и/или (IX):



где каждый из R¹-R⁸ в формуле (VII) и/или каждый из R¹-R¹⁰ в формуле (VII) и (IX) независимо выбран из группы, включающей H, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, карбоксигруппу, фосфорил, фосфонил;

где по меньшей мере один из R⁸ и R⁵ или R¹ и R⁴ формулы (VII) обозначает гидроксигруппу или оксогруппу, или по меньшей мере один из R⁹ и R⁶, R¹⁰ и R⁵ или R¹ и R⁴ формулы (VIII) обозначает гидроксигруппу или оксогруппу, или по меньшей мере один из R¹⁰ и R⁷ или R¹ и R⁴ формулы (IX) обозначает гидроксигруппу или оксогруппу.

Например, подстадия (4.3(c)) может давать соединение, описывающееся следующей структурой:



Подстадия (4.4): Очистка

Также предпочтительно, если по меньшей мере одно образованное из лигнина соединение-предшественник (предпочтительно хинон и/или гидрохинон), полученный на подстадии (4.3)(a)-(c), предпочтительно можно направить на подстадию очистки (4.4) для отделения указанных соединений (или включающей его композиции) от остаточных (например, не являющихся (гидро)хиноном) соединений по подходящей методике, предпочтительно путем осаждения, перекристаллизации, дистилляции, сублимации, твердофазной экстракции или жидкостно-жидкостной экстракции, как это обычно известно в данной области техники, наиболее предпочтительно путем осаждения.

Указанный по меньшей мере один очищают (гидро)хинон обычно представляет собой окислительно-восстановительно активное соединение. По меньшей мере один очищенный (гидро)хинон затем направляют на стадию сульфирования (5) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, для получения сульфированных (и необязательно дополнительно дериватизированных) окислительно-восстановительно активных соединений (или композиции, включающие их или (в основном) состоящие из них), которые обладают превосходными окислительно-восстановительными характеристиками и поэтому являются подходящими для использования в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

Подстадия (4.5): Дериватизация

Образованные из лигнина соединения-предшественники, полученные на стадии (4), предпочтительно можно направить на дополнительную стадию дериватизации. При этом образованные из лигнина соединения-предшественники, предпочтительно описывающиеся любой из структурных формул (I)-(IX) модифицируют для введения по меньшей мере одной или большего количества групп, выбранных из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил (например, -CH₃), линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-карбоксиалкил, алкоксигруппу, в частности линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, галоген, аминогруппу (например, -NH₂), группу amino-, амидную группу, нитрогруппу, оксогруппу, карбонил, фосфорил, фосфонил или цианидную группу, в соединения-предшественники в положение арильной структуры кроме содержащих оксогруппу или гидроксигруппу, где указанная группа (группы) непосредственно связана/связаны с арильной структурой или связана алкильным мостиком с арильной структурой, предпочтительно метильным мостиком. Также можно ввести любую другую подходящую органическую группу. Благоприятно, что указанные группы могут придать благоприятные характеристики с точки зрения окислительно-восстановительных свойств или растворимости полученного соединения. Нитрогруппы (NO₂) можно ввести, но это может быть менее предпочтительным с точки зрения стабильности полученных

соединений.

Реакции дериватизации можно провести, используя бензохиноны, бензогидрохиноны и их производные, и нафтохиноны, нафтогидрохиноны и их производные в качестве исходных веществ, а также смеси исходных материалов. Каждый исходный материал, промежуточный продукт или продукт можно превратить в соответствующую ему форму хинона или гидрохинона с помощью окисления или восстановления. Подходящие окислительные реагенты можно выбрать из группы, включающей воздух, кислород или пероксид водорода, в комбинации с катализаторами или без них. Катализаторы можно выбрать из группы, включающей катализаторы на основе металлов (предпочтительно включающий медь и алюминий), йод, неорганические и органические кислоты или другие хиноны. Подходящими восстановительными реагентами могут быть водород, дитионат натрия, борогидрид натрия, железо, хлорид олова(II) или цинк, в комбинации с катализаторами или без них, причем водород и дитионат натрия являются предпочтительными. Катализаторы могут быть основаны на металле, предпочтительно палладии или никеле.

Хиноны и гидрохиноны можно модифицировать или дериватизировать с помощью реакций замещения и присоединения, или перегруппировок, предпочтительно реакций замещения для гидрохинонов и реакций присоединения для хинонов (см. схемы реакции 1 и 2). Реакции замещения включают любую реакцию, в которой протон ароматического кольца заменяется на другую группу, например, путем электрофильного замещения. Подходящие электрофилы можно выбрать из группы, включающей триоксид серы, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, лактон, карбоновые кислоты, ангидриды, имин, диоксид углерода, хлорсульфоновую кислоту, ацилгалогениды, галогены, NO_2 и эпоксиды, предпочтительно диоксид углерода, ангидриды, имины и ацилгалогениды.

Реакции присоединения включают любую реакцию, с помощью которой в ароматическое кольцо вводится новая группа, кроме протонов, предпочтительно путем нуклеофильного замещения по ароматическому кольцу с последующей таутомерной перегруппировкой. Подходящие нуклеофилы включают аммиак, амины, азотсодержащие гетероциклы, тиолы, спирты, цианиды и азиды, предпочтительно амины, спирты и азотсодержащие гетероциклы.

Реакции можно провести ступенчато или в несколько стадий с помощью одnoreакторной процедуры. Модифицированные целевые соединения могут обладать благоприятными окислительно-восстановительными характеристиками, что делает их применимыми в различных случаях использования.

Схема 1:

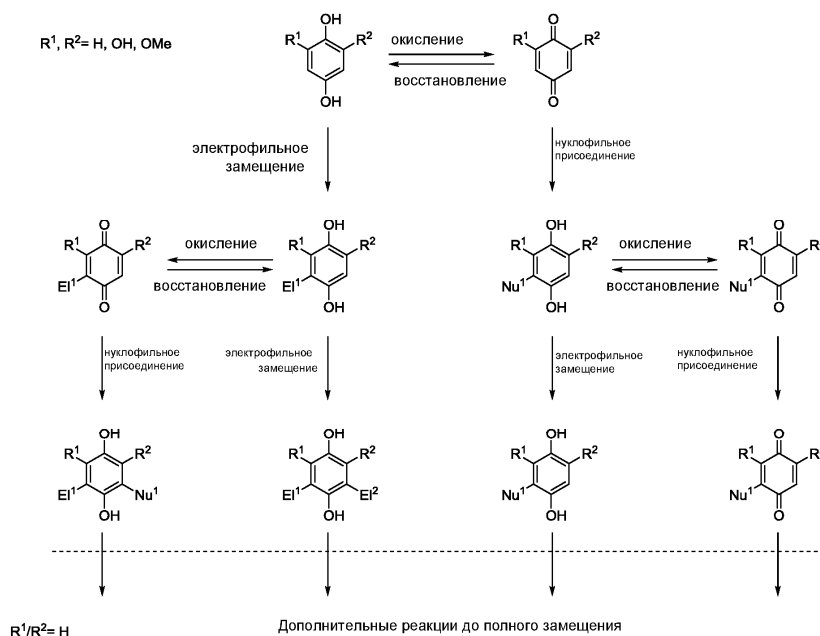
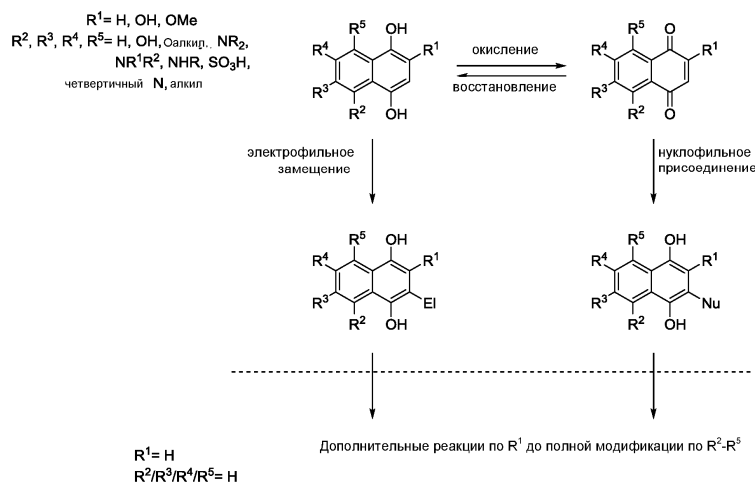


Схема 2:



В нафтохиноны и нафтогидрохиноны после реакции модификации по R^2-R^5 (схема 2) можно ввести другие заместители. Типичные (другие) заместители R^2-R^5 включают водород, метоксигруппу, этокси-группу, первичную, вторичную, третичную и четвертичную аминогруппы, карбоксиалкил, аминоалкил, карбоксигруппы, сложноэфирные, амидные, цианидные и алкильные группы.

Антрахиноны и антрагидрохиноны можно модифицировать с помощью окисления и восстановления, описанного выше в контексте других (гидро)хинонов. Затем заместители можно ввести в R^2-R^{10} с помощью подходящих реакций замещения, которые обычно не включают электрофильное замещение.

Сульфирование (гидро)хинонов (в частности, бензо-, нафто- и антрахинонов) является реакцией модификации, представляющей особый интерес в контексте настоящего изобретения.

Стадия (5): Сульфирование

Затем образованные из лигнина (необязательно дериватизированные) соединения-предшественники (или композицию, включающую указанные соединения-предшественники или (в основном) состоящую из них), полученную на любой из подстадий (4.1)-(4.5) предыдущей стадии (4), дополнительно направляют на стадию сульфирования (5) и получают целевые соединения (или включающую их композицию), предлагаемые в настоящем изобретении. Сульфирование предназначено для улучшения растворимости и/или электрохимических характеристик, и/или стабильности полученных целевых соединений.

Путем использования стадии сульфирования (5) по меньшей мере одну сульфонильную (SO_3H) группу (группы) вводят в образованные из лигнина соединения-предшественники, предпочтительно описываемые любой из структурных формул (I)-(IX) в положение арильной структуры кроме содержащих оксогруппу или гидроксигруппу, в которых указанная группа (группы) непосредственно связана/связаны с арильной структурой. Полученные целевые соединения - т.е. сульфированные образованные НММ ароматические целевые соединения, определенные в настоящем изобретении, применимы в качестве окислительно-восстановительно активных соединений в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах. Примечательно, что целевые соединения необязательно можно направить на дополнительную стадию дериватизации после сульфирования.

Для получения образованной из лигнина композиции, предлагаемой в настоящем изобретении (и/или содержащей сульфированные образованные из лигнина целевые соединения), образованные из лигнина соединения-предшественники (или композиции, включающие их или (в основном) состоящие из них) направляют на реакцию сульфирования. Обычно сульфирование можно провести в присутствии концентрированного водного раствора серной кислоты. Альтернативно, триоксид серы можно смешать с инертным газом, таким как воздух, N_2 и/или CO_2 , или образовать комплекс с комплексообразующим реагентом, таким как пиридин, диоксан, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ или ДМФ (диметилформамид). Обычно сульфирование предпочтительно проводят при повышенных температурах вследствие повышения выходов. При этом повышенная температура означает равную не ниже 50°C , предпочтительно 100°C . Однако температура предпочтительно должна быть такой, чтобы не приводить к разложению модифицированного соединения при пиролизе. Соответственно, температура предпочтительно должна быть ниже 200°C .

Выделение сульфированного соединения затем можно провести, например, фильтрованием или высаливанием, описанным в настоящем изобретении.

Сульфирование (гидро)хинонов, например, бензо- и нафта(гидро)хинонов, можно провести, как показано выше на схеме 1 и 2 для подстадии дериватизации (4.5). Термины "сульфирование" и "реакция сульфирования" используются в настоящем изобретении для обозначения реакции дериватизации, при которой в соединение вводят по меньшей мере одну сульфонильную группу.

Стадия сульфирования в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, обычно включает в качестве подстадии (i) обработку образованных из лигнина соединений-предшественников (или включающих их композиций), предпочтительно (гидро)хинона (включая бензо-, нафта- и антрахиноны) с помо-

щью SO_3 в виде олеума или газообразного SO_3 , как показано на фиг. 1 и фиг. 2. Реакцию предпочтительно проводят при атмосферном давлении или повышенном давлении в концентрированной серной кислоте при температуре, равной 40-300°C, предпочтительно 60-120°C для бензогидрохинонов и 160-180°C для антрахинонов. Реакция протекает за 1-6 ч, предпочтительно за 3 ч для бензохинонов и за 4 ч для антрахинонов.

После завершения реакции концентрированную серную кислоту предпочтительно можно вылить в воду и частично нейтрализовать (подстадия (ii)). Предпочтительным нейтрализующим реагентом является гидроксид кальция, конечная концентрация серной кислоты равна 5-30%, предпочтительно 10-20%. После частичной нейтрализации серной кислоты осадившийся сульфат можно отфильтровывают (подстадия (iiiа)). Затем полученную смесь можно прямо сконцентрировать (подстадия (ivа)), предпочтительно при пониженном давлении и получить раствор 0,4-1,5 моль/л активного материала и 10-40% серной кислоты (фиг. 1). Альтернативно, раствор полностью нейтрализуют (подстадия (iiiб)) тем же или другим нейтрализующим реагентом и затем выпаривают воду при пониженном давлении (подстадия (ivб)) (фиг. 2). Дополнительные сульфаты, которые в конечном счете осаждаются, отфильтровывают (подстадия (vб)), так что продукт осаждается. Затем оставшуюся воду выпаривают (подстадия (vib)) и твердое вещество сушат и получают смесь, содержащую 30-90% сульфированного продукта в смеси с сульфатами. Любой процесс обычно дает неочищенную смесь разным образом сульфированных образованных из лигнина НММ ароматических целевых соединений (таких как сульфированные гидрохиноны, нафтохиноны или антрахиноны). Примечательно, что авторы настоящего изобретения установили, что этот раствор можно использовать сразу или после концентрирования в качестве электролита в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах. Таким образом, стадия (5) (и необязательно стадия (6)) дают образованную из лигнина композицию, включающую по меньшей мере одно сульфированное образованное из лигнина НММ (ароматическое) целевое соединение, которое применимо в качестве электролита для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

Предпочтительные сульфированные (необязательно образованные из лигнина) НММ (ароматические) целевые соединения описаны в разделе "Окислительно-восстановительно активные соединения и композиции" и выше в табл. 1-3. Предпочтительные композиции могут включать 1,4-бензохинон-2,5-дисульфоновую кислоту, 1,4-бензохинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 1,4-бензохинон-2-сульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2,7-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-5,7-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-5-сульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2-сульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2,7-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-1,5-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-1-сульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2-сульфоновую кислоту или их производные, или смесь, или (в основном) состоять из них.

Стадия (6): Дополнительная дериватизация

Сульфированные образованные из лигнина целевые соединения, полученные на стадии (5), можно направить на дополнительную стадию дериватизации. На ней сульфированные образованные из лигнина целевые соединения, предпочтительно описывающиеся любой из структурных формул (X) - (XV), модифицируют с введением по меньшей мере одной или большего количества групп, выбранных из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, галоген, аминогруппу, группу amino-, амидную группу, нитрогруппу, оксогруппу, карбонил, фосфорил, фосфонил, цианогруппу и сульфонильную группу, и получают сульфированные в положение арильной структуры целевые соединения, кроме содержащих оксогруппу или гидроксигруппу, или сульфонильную группу. Указанная группа (группы) непосредственно связана/связаны с арильной структурой или связана алкильным мостиком с арильной структурой, предпочтительно металльным мостиком. (Необязательную) дериватизацию на стадии (6) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно можно провести, как это описано выше в контексте (необязательной) подстадии (4.5). Можно использовать одну из подстадии (4.5) и стадию (6), или обе.

Сульфированные (и необязательно дополнительно дериватизированные) окислительно-восстановительно активные целевые соединения, полученные на стадии (5) (и как рассмотрено выше) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно использовать в качестве электролитов. Сульфированные окисленные анелированные соединения предпочтительно представляют собой превосходные окислительно-восстановительно активные соединения, применимые для различных целей. Особенно важно, что их можно получить из возобновляемых источников и одновременно способствовать повышению стоимости продуктов, которые в противном случае являются побочными продуктами целлюлозной промышленности.

Стадия (7): Очистка

В способ, предлагаемый в настоящем изобретении, необязательно можно включать дополнительную стадию очистки (7). Таким образом полученное сульфированное (и необязательно дополнительно дериватизированное) образованное из лигнина целевое соединение, полученное на стадии (5) или стадии (6) способа, предлагаемого в настоящем изобретении (или включающую его композицию) отделяют от остаточного например, не являющегося (гидрохиноном и/или несulfированного и разложившегося материала. Очистку предпочтительно можно провести путем использования методик экстракции, предпочтительно осаждения, перекристаллизации, дистилляции, возгонки, твердофазной экстракции или жидкостно-жидкостной экстракции, которые обычно известны в данной области техники.

Стадия (8): Получение электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, предпочтительно может включать, необязательно после стадии (5), (6) или (7), описанной в настоящем изобретении, стадию (8) предоставления полученных окислительно-восстановительно активных соединений или включающих их композиций в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. Стадия (8) описана в настоящем изобретении в качестве части способа, предлагаемого в настоящем изобретении, повышения стоимости лигнина путем получения из них сульфированных целевых соединений, но в равной степени применима к методикам, в которых в качестве исходного материала используется сырая нефть, уголь или чистые органические вещества.

Конкретные структурные характеристики соединений, использующихся (необязательно в виде композиций) в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, предлагаемых в настоящем изобретении, описаны выше в разделе "Окислительно-восстановительно активные соединения и композиции". Термин "электролит (для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора)" при использовании в настоящем изобретении означает вещество, которое может проводить электрический ток путем переноса электронов в проточном окислительно-восстановительном аккумуляторе. Электролиты, которые растворяют в подходящей среде для применения в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах (например, воде), в настоящем изобретении называются "растворами электролита".

Сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения (т.е. предпочтительно сульфированные (гидро)хиноны, описанные ниже) и композиции, включающие их или (в основном) состоящие из них, являются предпочтительными электролитами для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, предлагаемыми в настоящем изобретении.

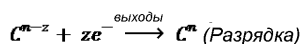
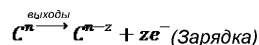
При использовании в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения (т.е. предпочтительно сульфированные (гидро)хиноны, описанные в настоящем изобретении) обычно содержатся в растворе электролита. Указанный "раствор электролита", таким образом, включает по меньшей мере один электролит и растворитель. Электролит предпочтительно представляет собой по меньшей мере одно сульфированное (необязательно образованное из лигнина) целевое соединение (предпочтительно сульфированный (гидро)хинон, описанный в настоящем изобретении) или композицию, которую растворяют или суспендируют в подходящем растворителе. Растворитель обычно выбран из группы, включающей воду, метанол, этанол, диметилсульфоксид, ацетонитрил, ацетон и гликоль. Раствор электролита может включать дополнительные добавки, включая кислоты, основания, буферы, ионные жидкости, стабилизаторы и т.п.

Сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения или композиции, раскрытые в настоящем изобретении можно использовать в качестве катодитов и/или анолитов. Термин "катодиты" означает часть или порцию электролита, которая находится на катодной стороне полуэлемента проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, а термин "анолит" означает часть или порцию электролита, которая находится на анодной стороне полуэлемента проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. Целевые соединения предлагаемые в настоящем изобретении (необязательно образованные из лигнина), можно использовать в качестве и катодитов, и анолитов в каждом полуэлементе (т.е. на анодной стороне и катодной стороне) одного и того же проточного окислительно-восстановительного аккумулятора и таким образом получить "полностью органический" проточный окислительно-восстановительный аккумулятор. Однако сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения или композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, также можно использовать в качестве катодитов или анолитов в "полуорганическом" проточном окислительно-восстановительном аккумуляторе. При этом сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения или композиции используют в качестве и анолитов (катодитов), тогда как катодит (анолит) включает неорганические окислительно-восстановительно активные соединения. Примеры таких неорганических окислительно-восстановительно активных соединений включают ионы переходных металлов и ионы галогенов, такие как VCl_3/VCl_2 , $Br/ClBr_2$, Cl_2/Cl^- , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cr^{3+}/Cr^{2+} , Ti^{3+}/Ti^{2+} , V^{3+}/V^{2+} , Zn/Zn^{2+} , Br_2/Br^- , I^3-/I^- , VBr_3/VBr_2 , Ce^{3+}/Ce^{4+} , Mn^{2+}/Mn^{3+} , Ti^{3+}/Ti^{4+} , Cu/Cu^+ , Cu^+/Cu^{2+} и другие.

Обычно катодит заряжается, когда окислительно-восстановительная пара окислена до более высо-

кого из двух состояний окисления, и разряжается, когда она восстанавливается до более низкого из двух состояний окисления:

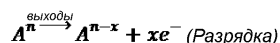
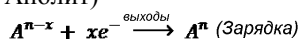
Катод (положительный электрод):



(С: Катодит)

В отличие от этого анолит заряжается, когда окислительно-восстановительная пара восстанавливается в более низкое из двух состояний окисления, и разряжается, когда она окислена до более высокого из двух состояний окисления:

Анод (отрицательный электрод): (А: Анолит)



Стандартный (проточного окислительно-восстановительного аккумулятора) потенциал гальванического элемента (E°_{cell}) представляет собой разность стандартных электродных потенциалов (относительно стандартного водородного электрода (SHE)) реакций католита и анолита в двух полуэлементах.

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cat}} - E^{\circ}_{\text{an}}$$

уравнение 1

(E°_{cell} = потенциал гальванического элемента (проточного окислительно-восстановительного аккумулятора) при стандартных условиях,

E°_{cat} : стандартный потенциал восстановления для полуреакции восстановления, протекающей на катоде,

E°_{an} : стандартный потенциал восстановления полуреакции окисления, протекающей на аноде).

Уравнение Нернста (уравнение 2) позволяет определить потенциал гальванического элемента при нестандартных условиях. Оно связывает измеренный потенциал гальванического элемента с коэффициентом реакции и позволяет точно определить константы равновесия (включая константы растворимости).

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - (RT/nF)\ln Q$$

уравнение 2

(E°_{cell} = потенциал гальванического элемента (проточного окислительно-восстановительного аккумулятора) при нестандартных условиях, n = количество электронов, переносимых в реакции, F = константа Фарадея (96500 кал/моль), T = температура и Q = коэффициент окислительно-восстановительной реакции).

Таким образом потенциал гальванического элемента проточного окислительно-восстановительного аккумулятора зависит от концентрации и типов реагентов (которые определяют количество переносимых электронов и коэффициент реакции). Следует понимать, что проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, в котором используются сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения или композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, в качестве католита и/или анолита, предпочтительно обладает большими (стандартными) потенциалами гальванического элемента. Предпочтительно, если проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, в котором используются (а) сульфированное образованное из лигнина целевое соединение (соединения) в качестве католита и/или анолита, обладает потенциалом гальванического элемента, равным не менее +0,5 В, предпочтительно не менее +0,8 В, более предпочтительно не менее +1,0 В или более, обычно от +0,5 до +1,5 В, предпочтительно от +0,8 до +1,2 В для напряжения разомкнутой цепи (OCV) в полностью заряженном состоянии. Подходящие стабилизаторы могут увеличить потенциал гальванического элемента до находящегося в диапазоне, обычно составляющем от +0,5 В до +2,5 В относительно SHE.

Таким образом, сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения, предназначенные для использования в качестве катодитов (акцепторов электронов в реакции восстановления), предпочтительно обладают стандартными потенциалами восстановления (относительно SHE) E°_{cat} , которые более положительны (менее отрицательны), чем стандартный потенциал восстановления используемого анолита (E°_{an}). Предпочтительно, если сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения, предназначенные для использования в качестве катодитов, обладают положительными стандартными потенциалами восстановления E°_{cat} равными более 0 В, более предпочтительно равными не менее +0,5 В, наиболее предпочтительно не менее +0,7 В относительно SHE.

Таким образом, сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения, предназначенные для использования в качестве анолитов (доноров электронов в реакции окисления), предпочтительно обладают стандартными потенциалами восстановления (относительно SHE) E°_{an} , которые более отрицательны (менее положительны), чем стандартный потенциал восстановления используемого католита (E°_{cat}). Предпочтительно, если сульфированные образованные целевые соединения, предназначенные для использования в качестве анолитов, обладают отрицательными стандартными по-

тенциалами восстановления, равными менее +0,3 В, предпочтительно +0,1 В или менее относительно SHE.

Стандартный потенциал восстановления окислительно-восстановительной пары является характеристичным для молекулы и ее конкретной замещающей группы и, в частности, связан с электронной энергией молекулярных орбиталей. Добавление сульфогрупп предпочтительно повышает стандартный потенциал восстановления, что согласуется со снижением энергий молекулярных орбиталей электроноакцепторными группами.

Тогда как равновесные потенциалы электролитов в катодных и анодных полуэлементах определяют напряжение элемента, его емкость зависит от эффективной концентрации электролита, которая представляет собой растворимость, умноженную на количество электронов, переносимых в окислительно-восстановительных реакциях. Поэтому хорошо растворимые электролиты предпочтительно увеличивают энергетическую емкость проточного окислительно-восстановительного аккумулятора и поэтому являются предпочтительными.

Благоприятно, что (дополнительные) сульфонильные группы могут увеличивать растворимость сульфированного соединения (соединений) в воде, что предпочтительно обеспечивает раствор электролита, применяющийся в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах, обладающих высокой емкостью. Сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно растворимы в концентрациях, равных не менее 0,3 М, предпочтительно не менее 0,6 М, более предпочтительно не менее 1,0 М при 25°C.

Таким образом способы, предлагаемые в настоящем изобретении (в частности, способ, использующийся для получения образованных из лигнина целевых соединений, предлагаемых в настоящем изобретении), включает стадию сульфирования (например, стадию (5)), где по меньшей мере одну сульфонильную группу вводят в соединения-предшественники (предпочтительно (гидро)хиноны), полученные на предыдущей стадии (например, стадии (4)).

Таким образом, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, предпочтительно может давать сульфированные (необязательно образованные из лигнина) хиноны (включая бензо-, антра- и нафтохиноны, подробнее описанные ниже), которые являются особенно привлекательными целевыми соединениями в соответствии с настоящим изобретением вследствие протекающих в них обратимых и быстрых (необязательно связанных с протонами) процессов переноса электронов. В водном растворе хиноны обычно подвергаются быстрому двухэлектронному восстановлению с переносом или без переноса протона в зависимости от pH. Таким образом, в кислой среде хиноны обычно восстанавливаются в гидрохиноны, при этом по меньшей мере одна оксогруппа, связанная с ароматическим кольцом хинона, превращается в гидроксигруппу.

Сульфированные (необязательно образованные из лигнина) окислительно-восстановительно активные целевые соединения, описанные в настоящем изобретении, а также включающие их композиции применимы в качестве электролитов. Предпочтительно, если такие соединения или композиции таким образом используются в виде раствора электролита для использования в проточном окислительно-восстановительном аккумуляторе. Поэтому (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения или включающие их композиции предпочтительно растворяют (или суспендируют) в подходящем растворителе (например, воде) и получают раствор электролита для использования в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах. Соответственно, композиции можно получить в твердой или жидкой форме. Обычно жидкие композиции можно использовать в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах без предварительного растворения, однако обычно жидкую композицию растворяют в подходящем растворителе и получают раствор электролита, который предназначен для использования в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах.

Способ

В соответствии с приведенным выше типичный способ получения сульфированных целевых соединений, предлагаемых в настоящем изобретении, может включать стадии, описанные ниже, с использованием лигноцеллюлозного материала в качестве исходного материала. Способ можно провести с применением любого подходящего исходного материала, описанного в настоящем изобретении. Однако применение лигноцеллюлозного материала может обладать тем преимуществом, что соединения-предшественники, получаемые на стадии (4) (на любой из подстадий (4.1)-(4.5)), предпочтительно уже содержат C₁-C₆-алкоксигруппы в качестве заместителей (в частности, метоксигруппы или этоксигруппы), которые могут дополнительно придавать желательные характеристики, в частности, когда целевые соединения предназначены для использования в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. Соединения, полученные на стадии (4), которые дополнительно сульфировать на стадии (5) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, таким образом, благоприятно могут содержать C₁-C₆-алкоксигруппы в качестве заместителей. Стадию дериватизации (6) можно использовать для введения дополнительных заместителей, представляющие интерес. Однако также можно затем ввести C₁-C₆-алкоксигруппы в соединения-предшественники, полученные из исходных материалов, не являющихся лигноцеллюлозным материалом (например, с использованием реакции дериватизации, описанной в настоящем изобретении).

Соответственно, на первой стадии (1) можно получить лигноцеллюлозный материал (подстадия (1.1)) и направить на варку (подстадия (1.2)). Лигноцеллюлозный материал может находиться в рубленой форме (например, в виде древесной щепы) и может быть получен, например, из древесины с низким содержанием диоксида кремния и смолы, такой как буковая древесина (или любая другая древесина, описанная выше).

На подстадии (1.2) лигноцеллюлозный материал можно направить на процесс варки, описанный в настоящем изобретении. Обычно указанный процесс варки может представлять собой крафт-процесс или сульфитный процесс, описанный выше. В крафт-процессе лигноцеллюлозный материал обычно смачивают и предварительно нагревают паром и варят (например, при давлении не ниже 4 бар в течение 3-5 ч при температуре, равной 150°C, или более высокой, например, от 170 до 180°C) в водном растворе щелочи (например, гидроксида натрия), включающем подходящий реакционноспособный реагент для крафт-варки (такой как сульфид, сульфгидрил, и дополнительно к сульфату можно добавить полисульфид). Таким раствором может быть "белый щелок", содержащий гидроксид натрия и сульфид натрия. Крафт-процесс обычно дает "крафт-лигнин", который можно дополнительно сульфировать и получить "сульфированный крафт-лигнин". Однако также можно использовать другие процессы варки, описанные в настоящем изобретении. В частности, можно использовать сульфитный процесс. В сульфитном процессе лигноцеллюлозный материал обычно смачивают и предварительно нагревают паром и варят (например, при давлении не ниже 4 бар в течение 4-6 ч при температуре, равной от 120 до 170°C, например 130-160°C) в водном, обычно кислом растворе с низким pH (например, pH 1-5), включающем сульфитный или бисульфитный реагент.

В процессе варки древесина предпочтительно разлагается на свои компоненты лигнин, целлюлозу и гемицеллюлозу, которые можно отделить на последующей стадии.

На подстадии (1.3) пульпу выделяют из технологического потока для получения по меньшей мере одного технологического потока, который в основном не содержит целлюлозу и включает модифицированные образованные из лигнина компоненты, гемицеллюлозу и т.п. Выделение обычно можно провести с помощью выдувания, просеивания, фильтрования и одной или большего количества стадий промывки.

Затем на стадии (2) модифицированные, образованные из лигнина компоненты можно отделить от других компонентов технологического потока (потоков), например, с помощью ультра- и/или нанофильтрации с подходящими значениями отсечки по молекулярной массе (такими как примерно 5 кДа для ультрафильтрации и 0,1-5 кДа для нанофильтрации).

Затем выделенные модифицированные образованные из лигнина компоненты направляют на химическое разложение на стадии (3), например, с помощью реакции окислительного крекинга (крекинга и окисления) (хотя также применимы другие методики химического разложения, описанные в настоящем изобретении) для разложения или диссоциации более крупных молекул на меньшие фрагменты путем диссоциации ковалентных связей более крупных молекул. Окислительный крекинг (крекинг и окисление) можно провести в присутствии подходящего окислительного реагента, такого как воздух, и подходящего катализатора. Катализатором может быть гомогенный катализатор, например, соль металла, включающая ион металла, такой как Cu(II) или Fe(III), или включающая металлоидный компонент, такой как B(III), Si(IV) и Al(III). Химическое разложение можно провести при повышенных температурах (т.е. > 30°C, например, 150°C), но обычно его проводят при температурах, которые не приводят к пиролизу обрабатываемых материалов (т.е. < 350°C).

На последующей стадии (4) обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина компоненты отделяют от обладающих более высокой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина компонентов и/или других не образованных из лигнина остаточных компонентов, например, путем ультра- или нанофильтрации (подстадия (4.1)). Используемые ультра- или нанофильтры могут обладать значениями отсечки по молекулярной массе, равными от 0,15 до 1 кДа или менее, например 0,5 кДа.

Обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения предпочтительно могут быть ароматическими и включать одно или два (неаннелированных) ароматических кольца, необязательно связанных алифатическим мостиком. Типичные обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения, получаемые способом, предлагаемым в настоящем изобретении, включают фенольные производные бифенила, бензилового спирта, бензальдегидов и бензойной кислоты, предпочтительно производные п-гидроксibenзилового спирта, п-гидроксibenзальдегидов и п-гидроксibenзойной кислоты, или более предпочтительно ванилин, гваякол, эвгенол, сирингол, фенол, сиреневый альдегид или их производные.

На подстадии (4.2) моноциклические соединения можно направить на ацилирование по Фриделю-Крафтсу (или другую подходящую реакцию аннелирования) для получения аннелированных би- или трициклических соединений (или тетра- или пентациклические, или даже более крупных п-циклических соединений).

На подстадии (4.3) (необязательно аннелированные) обладающие низкой молекулярной массой образованные из лигнина соединения можно окислить в присутствии окислительного реагента, такого как

H_2O_2 или O_2 , и подходящего катализатора. В этом контексте подходящие катализаторы включают, например, комплексы Co(II) , такие как $(\text{rug})\text{Co(II)сален}$, $\text{Co(3-метоксисален)}$ и Co(N-N-Me salpr) . Таким образом предпочтительно получают гидрохиноны (такие как бензогидрохиноны, нафтогидрохиноны или антрагидрохиноны).

Стадия (4) может дополнительно включать очистку указанных обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина соединений (подстадия (4.4)), например, с помощью диафильтрования или экстракции, необязательно с последующей фракционированной дистилляцией. Обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения можно дополнительно дериватизировать (подстадия (4.5) для введения химических групп, представляющих интерес. Примечательно, что порядок подстадии (4.1)-(4.5) можно изменять любым подходящим образом.

Стадия (4) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно дает (необязательно дериватизированные) (гидро)хиноны, которые затем направляют на стадию сульфирования (5) для введения по меньшей мере одной сульфонильной (SO_3H -) группы и получить сульфированные целевые соединения, предлагаемые в настоящем изобретении. Указанные сульфированные соединения необязательно можно направить на дополнительные стадии дериватизации (стадия (6)) и/или стадии очистки (стадия (7)). Кроме того, можно получить электролит для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, включающий сульфированные целевые соединения или состоящий из них (стадия (8)).

Сульфированные образованные из лигнина целевые соединения

Другим объектом настоящего изобретения являются сульфированные (необязательно образованные из лигнина) обладающие низкой молекулярной массой ароматические соединения и композиция, включающая их или (в основном) состоящая из них, необязательно полученная или получаемая способом, предлагаемым в настоящем изобретении.

Такие целевые соединения (которые необязательно могут быть получены или получаемы на стадии (5) (или необязательно на стадии (6), (7) или (8)) способа, предлагаемого в настоящем изобретении) предпочтительно включают одно, два или три ароматических (карбоциклических) кольца. Ароматическое кольцо (кольца) образованного из лигнина обладающего низкой молекулярной массой ароматического соединения замещено/замещены по меньшей мере в одном, предпочтительно по меньшей мере в двух или большем количестве положений функциональной группой, где двумя функциональными группами предпочтительно являются гидроксигруппа или оксогруппа, где по меньшей мере одной функциональной группой является сульфонил. Предпочтительные образованные из лигнина целевые соединения описаны выше в разделе под названием "Окислительно-восстановительно активные соединения и композиции".

Особенно предпочтительные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения в соответствии с настоящим изобретением включают хиноны или гидрохиноны. Конкретные хиноны или гидрохиноны в окисленной форме для использования в любом объекте настоящего изобретения включают 1,4-бензохинон-2,5-дисульфоновую кислоту, 1,4-бензохинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 1,4-бензохинон-2-сульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2,7-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-5,7-дисульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-5-сульфоновую кислоту, 1,4-нафтохинон-2-сульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2,6-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2,7-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-1,5-дисульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-1-сульфоновую кислоту, 9,10-антрахинон-2-сульфоновую кислоту, или их производные или смесь.

Необязательно образованные из лигнина целевые соединения и включающие их композиции предпочтительно являются окислительно-восстановительно активными (как определено выше) и таким образом особенно подходящими для использования в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

Проточный окислительно-восстановительный аккумулятор

Другим объектом настоящего изобретения является проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, включающий по меньшей мере одно сульфированное (необязательно образованное из лигнина) целевое соединение (или композицию, включающую его или (в основном) состоящую из него), определенную в настоящем изобретении, в качестве электролита для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

Проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы обычно включают два параллельных электрода, разделенные ионообменной мембраной, образующие два полуэлемента. Предпочтительно, если проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы, предлагаемые в настоящем изобретении, таким образом, включают (1) первый полуэлемент, включающий первый или отрицательный электрод в контакте с первым (необязательно водным) раствором электролита, включающим первый электролит; (2) второй полуэлемент, включающий второй или положительный электрод в контакте со вторым (необязательно водным) раствором электролита, включающим второй электролит; и (3) разделитель (или "барьер"), расположенный между первым и вторым электролитами.

(Полу)элементы проточного окислительно-восстановительного аккумулятора

Элемент проточного окислительно-восстановительного аккумулятора обычно включает первый по-

луэлемент, содержащий положительный электрод в контакте с первым раствором электролита ("раствором католита") и отделенный от него подходящим барьером, второй полуэлемент содержащий отрицательный электрод в контакте со вторым раствором электролита ("раствором анолита"). Предпочтительно, если полуэлементы устроены, как отдельные резервуары (или камеры) в элементе проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, через которые первый и/или второй растворы электролита протекают так, что контактируют с соответствующими электродами, находящимися в растворе электролита, и разделителем. Таким образом, каждый контейнер и соответствующий ему электрод и раствор электролита образует его соответствующий проточный окислительно-восстановительный полуэлемент. Электрохимические окислительно-восстановительные реакции использующихся электролитов протекают в полуэлементах.

Точнее, настоящее изобретение, в частности, относится к проточному окислительно-восстановительному аккумулятору, включающему: первый (необязательно водный) раствор электролита, включающий первый (окислительно-восстановительно активный) электролит; первый электрод в контакте с указанным первым (необязательно водным) раствором электролита; второй (необязательно водный) раствор электролита, включающий второй (окислительно-восстановительно активный) электролит; второй электрод в контакте с указанным вторым (необязательно водным) раствором электролита; где один или оба первый и второй (окислительно-восстановительно активный) электролиты включают по меньшей мере одно сульфированное (необязательно образованное из лигнина) целевое соединение, определенное в настоящем изобретении (предпочтительно по меньшей мере один сульфированный (необязательно образованный из лигнина) (гидро)хинон) или композицию, включающую его или (в основном) состоящую из него, определенную в настоящем изобретении.

Эти проточные окислительно-восстановительные полуэлементы могут состоять из любого, предпочтительно химически инертного, материала, подходящего для удерживания соответствующих растворов электролита. Указанные полуэлементы соединены с источником питания. Кроме того, каждая камера проточного окислительно-восстановительного полуэлемента может быть соединена, предпочтительно с помощью подходящих каналов, по меньшей мере с одним отдельным баком для хранения, содержащим соответствующий раствор электролита, протекающий через указанную камеру полуэлемента. Баки для хранения содержат положительные и отрицательные активные материалы; от объема бака зависит количество энергии, хранимой в системе, которую можно измерить в кВт-ч. Каналы могут включать средства транспортировки (например, насосы) для транспортировки растворов электролита из баков для хранения в соответствующую камеру полуэлемента.

Элемент проточного окислительно-восстановительного аккумулятора может дополнительно включать управляющее программное обеспечение, аппаратные средства и необязательно системы защиты, которые предпочтительно включают датчики, компенсирующее оборудование и другие электронные/аппаратные системы управления и предохранительные устройства для обеспечения безопасной, автономной и эффективной работы проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. Такие системы известны специалистам с общей подготовкой в данной области техники.

Обычно первый полуэлемент проточного окислительно-восстановительного аккумулятора отделяют от второго полуэлемента проточного окислительно-восстановительного аккумулятора разделителем (в настоящем изобретении также называемым "мембраной"). Указанный разделитель предпочтительно действует для (1) (постоянного) предупреждения смешивания первого и второго электролита; (2) уменьшения или предупреждения короткого замыкания положительного и отрицательного электродов и (3) обеспечения переноса ионов между камерами положительного и отрицательного электролита, таким образом уравнивая перенос электронов во время циклов зарядки и разрядки.

Разделитель, например, можно выбрать из группы, включающей ионопроводящую мембрану или эксклюзионную мембрану.

Разделители обычно разделяют на твердые и пористые. Твердые разделители могут включать ионообменную мембрану, где иономер облегчает перенос подвижных ионов через массу полимера, который образует мембрану. Легкость, с которой ионы проходят через мембрану, можно охарактеризовать сопротивлением, обычно поверхностным сопротивлением, выражаемым в единицах Ом-см². Поверхностное сопротивление зависит от собственной проводимости мембраны и толщины мембраны. Тонкие мембраны желательны для уменьшения неэффективности, обусловленной ионной проводимостью, и поэтому могут служить для повышения коэффициента полезного действия по напряжению элемента проточного окислительно-восстановительного аккумулятора. Скорости оборота активного материала также зависят от толщины мембраны и обычно уменьшаются при увеличении толщины мембраны.оборот характеризуется уменьшением коэффициента полезного действия по току, что необходимо скомпенсировать увеличением коэффициента полезного действия по напряжению путем использования тонкой мембраны.

Такие ионообменные мембраны также могут включать мембраны или состоять из них, которые иногда называют полимерными электролитными мембранами (ПЭМ) или ионно проводящими мембранами (ИПМ). Мембраны, предлагаемые в настоящем изобретении, могут включать любой подходящий полимер, обычно ионообменную смолу, например, включающий полимерную анионо- или катионообменную мембрану или их комбинацию. Подвижная фаза такой мембраны может включать и/или обеспе-

чивать первичный или предпочтительный перенос (во время работы аккумулятора) по меньшей мере одного моно-, ди-, три- или многовалентного катиона и/или моно-, ди-, три-, или многовалентного аниона, кроме протонов и гидроксидных ионов.

Дополнительно также можно использовать в основном нефторированные мембраны, которые модифицированы сульфогруппами (или катионообменными сульфонатными группами). Такие мембраны включают содержащие в основном ароматические основные цепи, например полистирол, полифенилен, бифенилсульфон (BPSH) или термопластики, такие как простые полиэфиркетоны или простые полиэфирсульфоны. Примеры ионообменных мембран включают Nafion.

Пористые разделители могут представлять собой непроводящие мембраны, которые допускают перенос заряда между двумя электродами по открытым каналам, заполненным проводящим раствором электролита. Пористые мембраны обычно проницаемы для жидких или газообразных химикатов. Эта проницаемость повышает вероятность прохождения химикатов (например, электролитов) через пористую мембрану от одного электрода до другого, приводящего к взаимному загрязнению и/или уменьшению коэффициента полезного действия по энергии элемента. Степень этого взаимного загрязнения зависит, в частности, от размера (эффективного диаметра и длины канала) и характера (гидрофобность/гидрофильность) пор, природы электролита и степени смачивания пор раствором электролита. Поскольку они не обладают собственной ионной проводимостью, такие мембраны для их функционирования обычно пропитывают добавками. Эти мембраны обычно состоят из смеси полимера и неорганического наполнителя и обладают открытой пористостью. Подходящие полимеры включают химически совместимые с электролитами и растворами электролита, описанными в настоящем изобретении, включая полиэтилен высокой плотности, полипропилен, поливинилидендифторид (PVDF) или политетрафторэтилен (PTFE). Подходящие неорганические наполнители включают матричный материал карбид кремния, диоксид титана, диоксид кремния, фосфид цинка и диоксид церия и структуры можно снабдить внутренней подложкой из в основном неиономерной структуры, включая сетчатые структуры, такие как известные для применения с такой целью в данной области техники.

Разделители, предлагаемые в настоящем изобретении, могут обладать толщиной, равной примерно 500 мкм или менее, примерно 300 мкм или менее, примерно 250 мкм или менее, примерно 200 мкм или менее, примерно 100 мкм или менее, примерно 75 мкм или менее, примерно 50 мкм или менее, примерно 30 мкм или менее, примерно 25 мкм или менее, примерно 20 мкм или менее, примерно 15 мкм или менее, или примерно 10 мкм или менее, например, равной до примерно 5 мкм.

Отрицательный и положительный электроды проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, предлагаемого в настоящем изобретении, образуют поверхность для электрохимических реакций во время зарядки и разрядки. При использовании в настоящем изобретении термины "отрицательный электрод" и "положительный электрод" означают электроды, определенные друг по отношению к другу, так что отрицательный электрод действует или устроен для или предназначен для действия при потенциале, более отрицательном, чем положительный электрод (и наоборот), независимо от фактических потенциалов, при которых они действуют, в циклах и зарядки, и разрядки. Отрицательный электрод может или в действительности не может действовать или устроен для или предназначен для действия при отрицательном потенциале относительно обратимого водородного электрода. Отрицательный электрод связан с первым водным электролитом и положительный электрод связан со вторым электролитом, описанным в настоящем изобретении.

Один или оба электрода, на которых происходят электрохимические реакции, могут включать углерод или любой другой подходящий материал, например, сажу, углеродные нанотрубки, графен, графит.

Растворы электролита

Проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, предлагаемый в настоящем изобретении, таким образом, может включать (1) первый полуэлемент, включающий первый (окислительно-восстановительно активный) электролит, необязательно растворенный или суспендированный в подходящем растворе, в контакте с первым электродом, и (2) второй полуэлемент, включающий сульфированное (необязательно образованное из лигнина) целевое соединение (предпочтительно сульфированный (гидро)хинон) в качестве второго (окислительно-восстановительно активного) электролита, предпочтительно растворенного или суспендированного в водном растворе, в контакте со вторым электродом. Первый окислительно-восстановительно активный электролит может альтернативно включать хлор, бром, йод, кислород, ванадий, хром, кобальт, железо, марганец, кобальт, никель, медь или свинец, предпочтительно, бром или оксид марганца, оксид кобальта или оксид свинца, а второй окислительно-восстановительно активный электролит выбран из группы, включающей сульфированное (необязательно образованное из лигнина) целевое соединение, описанное в настоящем изобретении, предпочтительно сульфированный (гидро)хинон, описанный в настоящем изобретении. Также возможно, что и первый, и второй электролит представляет собой сульфированное (необязательно образованное из лигнина) целевое соединение (предпочтительно сульфированный (гидро)хинон, описанный в настоящем изобретении). Первый (окислительно-восстановительно активный) электролит может действовать как анолит, и второй (окислительно-восстановительно активный) электролит может действовать, как католит, или наоборот.

Первый и/или второй электролит предпочтительно используют в виде раствора электролита. Таким

образом, первый и/или второй электролит (по меньшей мере один, выбранный из группы, включающей сульфированное (необязательно образованное из лигнина) целевое соединение или включающую его композицию, описанную в настоящем изобретении) предпочтительно растворен (или суспендирован) в подходящем растворителе, таком как вода, метанол, этанол, диметилсульфоксид, ацетонитрил, ацетон и гликоль.

Таким образом, проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, предлагаемый в настоящем изобретении, предпочтительно включает по меньшей мере в одном из своих полуэлементов раствор электролита (предпочтительно включающий по меньшей мере одно целевое соединение или композицию, описанную в настоящем изобретении), которая включает водную систему растворителей. Термин "водная система растворителей" означает систему растворителей, включающую предпочтительно не менее примерно 20 мас.% воды в пересчете на полную массу растворителя. В некоторых случаях применения также с успехом могут содержаться растворимые, смешивающиеся или частично смешивающиеся (эмульгированные с помощью поверхностно-активных веществ или иным образом) соразтворители, которые, например, расширяют диапазон текучести воды (например, спирты/гликоли). В дополнение к окислительно-восстановительно активным электролитам, описанным в настоящем изобретении, растворы электролита могут содержать дополнительные буферные реагенты, поддерживающие электролиты, модификаторы вязкости, смачивающие реагенты и т.п., которые могут быть частью системы растворителей.

Таким образом, термин "водная система растворителей" может обычно включать растворители, содержащие не менее примерно 55%, не менее примерно 60 мас.%, не менее примерно 70 мас.%, не менее примерно 75 мас.%, не менее примерно 80%, не менее примерно 85 мас.%, не менее примерно 90 мас.%, не менее примерно 95 мас.%, или не менее примерно 98 мас.% воды в пересчете на полную массу растворителя. Иногда водный растворитель может в основном состоять из воды и в основном не содержать или совсем не содержать соразтворители или (нецелевые соединения) соединения. Система растворителей может содержать не менее примерно 90 мас.%, не менее примерно 95 мас.% или не менее примерно 98 мас.% воды, или может не содержать соразтворители или другие (нецелевые соединения) соединения.

Один или оба раствора электролита можно охарактеризовать, как обладающие pH, равным от примерно <0 до примерно >14. pH Раствора электролита можно поддерживать буфером. Типичные буферы включают фосфаты, бораты, карбонаты, силикаты, соли трисаминометана (Tris), 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты (HEPES), пиперазин-N,N'-бис(этансульфоновой кислоты) (PIPES) и их комбинации. При желании потребитель может добавить кислоту (например, HCl, HNO₃, H₂SO₄ и т.п.), основание NaOH, KOH и т.п.) или из оба для регулирования pH данного раствора электролита.

pH Первого и второго растворов электролита могут быть одинаковыми или в основном сходными; или pH двух электролитов различаются на значение, находящееся в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 2 единиц pH, от примерно 1 до примерно 10 единиц pH, от примерно 5 до примерно 12 единиц pH, от примерно 1 до примерно 5 единиц pH, от примерно 0,1 до примерно 1,5 единиц pH, от примерно 0,1 до примерно 1 единиц pH, или от примерно 0,1 до примерно 0,5 единиц pH. В этом контексте термин "в основном сходные" без дополнительных оговорок дополнительно означает, что разность pH двух электролитов равна примерно 1 единицу pH или менее, например, примерно 0,4 или менее, примерно 0,3 или менее, примерно 0,2 или менее, или примерно 0,1 единиц pH или менее.

Раскрытый проточный окислительно-восстановительный аккумулятор также можно охарактеризовать с помощью его полуэлемента. Отрицательный и положительный электрод предпочтительно обладают стандартным потенциалом восстановления полуэлемента. Элемент проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, предлагаемый в настоящем изобретении, может обладать потенциалом полуэлемента для отрицательного электрода, равным менее примерно +0,3 В относительно SHE, предпочтительно менее примерно +0,1 В относительно SHE. Элемент проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, предлагаемый в настоящем изобретении, в частности, при использовании сульфированных (гидро-)хинонов, описанных в настоящем изобретении в качестве электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, может обладать потенциалом полуэлемента для положительного электрода, равным не менее примерно +0 В относительно SHE, предпочтительно не менее +0,5 В относительно SHE, наиболее предпочтительно не менее примерно 0,7 В относительно SHE.

Раскрытые проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы также можно охарактеризовать с помощью их плотности энергии. Проточные аккумуляторы, предлагаемые в настоящем изобретении, могут работать при плотности энергии, равной не менее от примерно 10 Вт·ч/л на сторону до примерно 20 Вт·ч/л на сторону, предпочтительно от примерно 20 Вт·ч/л на сторону до примерно 50 Вт·ч/л на сторону, наиболее предпочтительно от примерно 50 Вт·ч/л на сторону до примерно 100 Вт·ч/л на сторону.

Работа

В цикле зарядки в систему подается электрическая энергия. В результате окислительно-восстановительно активный электролит, содержащийся в одном ((например, втором)) растворе электро-

лита, подвергается одно- или многоэлектронному окислению и окислительно-восстановительно активный электролит в другом (например, первом) растворе электролита одно- или многоэлектронному восстановлению. Аналогичным образом, в цикле разрядки один (например, второй) электролит восстанавливается и другой (например, первый) электролит окисляется с образованием электрической энергии.

Как показано выше, можно использовать разные сульфированные (необязательно образованные из лигнина) соединения (предпочтительно сульфированные (гидро)хиноны) в качестве первого и второго электролита в проточных окислительно-восстановительных аккумуляторах, предлагаемых в настоящем изобретении. Соответственно, таким образом, настоящее изобретение относится к проточному окислительно-восстановительному аккумулятору, включающему первый и второй электроды, разделенные разделителем, где в своем заряженном состоянии проточный окислительно-восстановительный аккумулятор включает сульфированный хинон в первом электроде и сульфированный гидрохинон во втором электроде, где во время разрядки сульфированный хинон восстанавливается и сульфированный гидрохинон окисляется. В частности, сульфированный хинон и/или гидрохинон можно растворить или суспендировать в водном растворе.

Батареи проточных окислительно-восстановительных аккумуляторов

В некоторых случаях потребитель может пожелать обеспечить более значительные напряжения зарядки или разрядки, чем это возможно для одного аккумулятора. В таких случаях и в некоторых вариантах осуществления несколько аккумуляторов соединяют последовательно, так что напряжения каждого элемента суммируются. Электропроводящий, но непористый материал (например, двухполосную пластину) можно использовать для соединения соседних элементов аккумулятора в двухполосную батарею, что обеспечивает перенос электронов, но исключает перенос жидкости или газа между соседними элементами. Камеры положительного электрода и камеры отрицательного электрода отдельных элементов надлежащим образом жидкостно соединены последовательно с помощью общих положительных и отрицательных жидкостных коллекторов. Таким образом отдельные электрохимические элементы можно соединить последовательно и обеспечить желательное рабочее напряжение.

Несколько проточных окислительно-восстановительных аккумуляторов можно соединить последовательно с помощью электропроводящего, предпочтительно непористого материала, который обеспечивает перенос электронов, но исключает перенос жидкости или газа между соседними элементами (например, двухполосной пластины) в батарее двухполосных проточных окислительно-восстановительных аккумуляторов. Камеры положительного и отрицательного электродов каждого элемента предпочтительно соединены последовательно с помощью общих положительных и отрицательных жидкостных коллекторов. Таким образом отдельные электрохимические элементы можно соединить последовательно и обеспечить желательное рабочее напряжение.

Термин "двухполосная пластина" означает электропроводящий, в основном непористый материал, который может служить для разделения электрохимических элементов в батарее элементов, так что элементы соединены последовательно и напряжения элементов в батарее элементов суммируются. Двухполосная пластина обладает двумя поверхностями, так что одна поверхность двухполосной пластины выступает в качестве субстрата для положительного электрода в одном элементе и отрицательного электрода в соседнем элементе. Двухполосная пластина обычно включает углерод и углеродсодержащие композиционные материалы.

Системы аккумулялирования энергии

Элементы проточных окислительно-восстановительных аккумуляторов, батареи элементов или проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы, описанные в настоящем изобретении, включающие сульфированные (необязательно образованные из лигнина) целевые соединения, можно включить в более крупные системы аккумулялирования энергии, предпочтительно включающие трубы и управляющие устройства, использующиеся при работе таких больших систем. Трубы, управляющие устройства и другое оборудование, подходящее для таких систем, известны в данной области техники и включают, например, трубы и насосы, находящиеся в жидкостном соединении с соответствующими камерами для электрохимических реакции для перемещения электролитов между соответствующими камерами и баками для хранения, предназначенными для размещения заряженных и разряженных электролитов.

Баки для хранения содержат окислительно-восстановительно активные материалы; объем бака определяет количество энергии, хранящейся в системе, которое можно измерить в кВт·ч. Управляющее программное обеспечение, аппаратные средства и необязательно системы защиты, которые предпочтительно включают датчики, компенсирующее оборудование и другие электронные/аппаратные системы управления и предохранительные устройства для обеспечения безопасной, автономной и эффективной работы системы аккумулялирования энергии на основе проточного аккумулятора. Такие системы известны специалистам с общей подготовкой в данной области техники. Энергопреобразующее оборудование можно использовать на переднем конце системы аккумулялирования энергии для преобразования входной и выходной энергии в потоки с напряжением и током, которые оптимальны для системы аккумулялирования энергии или использования. Например, система накопления энергии, соединенная с электрической сетью, в цикле зарядки энергопреобразующей установки будет преобразовывать постоянный ток в переменный с подходящими напряжением и током для электрохимической последовательной системы. В

цикле разрядки последовательная система вырабатывает постоянный электрический ток и энергопреобразующая установка превращает его в переменный ток с напряжением и частотой, подходящими для электрической сети.

Системы аккумулирования и генерации энергии, описанные в настоящем изобретении, также могут включать контуры циркуляции электролита, которые могут включать один или большее количество клапанов, один или большее количество насосов и необязательно линию выравнивания давления. Следовательно, система аккумулирования энергии, предлагаемая в настоящем изобретении, может включать по меньшей мере один проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, первую камеру, содержащую первый (предпочтительно водный) электролит, и вторую камеру, содержащую второй (предпочтительно водный) электролит; по меньшей мере один контур циркуляции электролита в жидкостной связи с камерой электролита, указанный по меньшей мере один контур циркуляции электролита, включающий баки для хранения и трубы для размещения и транспортировки электролитов; управляющие аппаратные средства, программное обеспечение (которые могут включать системы защиты); и необязательно энергопреобразующую установку.

Системы аккумулирования и генерации энергии, предлагаемые в настоящем изобретении, также могут включать рабочую систему управления. Рабочей системой управления может быть любое подходящее управляющее устройство, такое как компьютер или микропроцессор, и может содержать логические схемы, которые управляют всеми различными клапанами, насосами, контурами циркуляции и т.п.

Системы аккумулирования энергии, предлагаемые в настоящем изобретении, предпочтительно предназначены для продолжительных циклов зарядки или разрядки длительностью в несколько часов. Например, проточные окислительно-восстановительные аккумуляторы, включающие сульфированные (необязательно образованные из лигнина) соединения, предлагаемые в настоящем изобретении, могут быть способны сохранять не менее примерно 70% эффективности при проведении до 10 циклов зарядки/разрядки. Сами по себе системы, предлагаемые в настоящем изобретении, можно использовать для сглаживания профилей подачи/потребления энергии и образуют механизм для стабилизации прерывистой генерации энергии (например, от возобновляемых источников энергии). Следует понимать, что различные варианты осуществления настоящего изобретения включают такие случаи применения аккумулирования электрической энергии, когда важны такие длительные периоды зарядки или разрядки. Например, неограничивающие примеры таких случаев применения включают те, в которых системы, предлагаемые в настоящем изобретении, соединены с электрической сетью с обеспечением интеграции с возобновляемыми источниками энергии, устранения пиковых нагрузок, обеспечения стабильности сетей, базового потребления энергии, арбитража энергии, отсрочки передачи и распределения платежей, поддержания маломощных сетей и/или регулирования частоты. Элементы, группы или системы, предлагаемые в настоящем изобретении, можно использовать для обеспечения стабильной подачи энергии для случаев применения, когда отсутствует соединение с сетью или микросетью, например, в качестве источников энергии для удаленных участков, передовых оперативных баз, неэлектрифицированной сети связи или дистанционных датчиков.

Агрегат

В настоящем изобретении также раскрыт агрегат, который предназначен для проведения способа, предлагаемого в настоящем изобретении, и, в частности, стадий (1.3)-(5), который не является частью обычного целлюлозного и/или бумажного предприятия. На стадии (1.3) выделение пульпы из технологического потока, выходящего из процесса варки (стадия (1.2)), проводят, как основную операцию, и получают целевой продукт обычного целлюлозного и/или бумажного предприятия. Однако разделение технологического потока по меньшей мере на два парциальных технологических потока, как необязательно указано на стадии (1.3), не является частью работы известного целлюлозного и/или бумажного предприятия. Следовательно, агрегат, предлагаемый в настоящем изобретении, включает (i) необязательно разделитель потока, (ii) секцию выделения, (iii) секцию разложения и (iv) секцию разделения.

Получение технологического потока на стадии (1.3) для получения парциальных технологических потоков на стадии (1.3(b)) предпочтительно проводят в секции разделения потока, включающей механические и/или пневматические средства, известные в данной области техники. Выделение модифицированного лигнина можно провести в секции выделения, включающей, например, средства для проведения (ультра)фильтрации, экстракции и противопоток.

Предпочтительно, если разделитель потока агрегата облегчает деление в основном не содержащего пульпу технологического потока, полученного на стадии (1.3), по меньшей мере на два парциальных технологических потока. С помощью разделителя потока можно регулировать соотношение по меньшей мере двух парциальных технологических потоков и эти потоки можно подавать на разные устройства последующей обработки. Обычно фракцию модифицированных образованных из лигнина компонентов одного из парциальных технологических потоков не выделяют. Вместо этого поток, включающий исходное содержание модифицированного лигнина, направляют на сжигание и в секцию регенерации. Часть фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов используют в качестве внутреннего топлива для получения собственной энергии для передачи энергии на целлюлозное и/или бумажное предприятие. Дополнительно остаточные реакционноспособные реагенты извлекают, например, из чер-

ного или коричневого щелока или из органических растворителей. Эти реакционноспособные реагенты обычно представляют собой соли, которые выдерживают температуры, например, равные не ниже 500°C или даже не ниже 750°C, или даже не ниже 1000°C. Во время сжигания, например, сульфат натрия можно восстановить в сульфид натрия органическим углеродом с образованием смеси, которую можно повторно использовать в процессе варки. В отличие от этого органический материал, который служит в качестве внутреннего топлива, такой как модифицированный лигнин, гемицеллюлоза, остаточная целлюлоза и/или их фрагменты, сжигают при температурах, например, равных не ниже 500°C, или даже не ниже 750°C, или даже не ниже 1000°C.

Процесс сжигания и регенерации чаще используют на предприятиях, работающих в соответствии с крафт-процессом. При этом избыточный черный щелок обычно содержит примерно 15% (мас./мас.) твердых веществ и его можно сконцентрировать в многокорпусном испарителе. После указанного концентрирования черный щелок обычно обогащается до равного примерно 20-30% (мас./мас.) содержания твердых веществ. При такой концентрации твердых веществ содержащееся природное мыло, называемое канифольным мылом, поднимается на поверхность и снимается. Собранное мыло дополнительно перерабатывается в талловое масло. Удаление мыла улучшает операцию сжигания. Обедненный мылом черный щелок, содержащий примерно 20-30% (мас./мас.) твердых веществ называют легким черным щелоком. Его можно дополнительно выпарить до равного 65% или даже 80% содержания твердых веществ, и его можно назвать "тяжелым черным щелоком", и можно сжечь в регенерирующем котле для получения энергии и регенерации неорганических химикатов для повторного использования в процессе варки. Концентрированный черный щелок обычно ценится за его высокую теплотворную способность (примерно от 12000 до 13000 британских тепловых единиц/фунт в сухом состоянии). Выделяющееся при сжигании тепло используют для создания высокого давления и генерации энергии. Поэтому пар высокого давления можно направить в турбогенераторы для снижения высокого давления пара с целью его использования на предприятии и генерации электроэнергии. Часть выделившегося тепла и часть уменьшенного количества черного щелока используют для проведения операции регенерации реакционноспособного реагента на целлюлозном и/или бумажном предприятии.

Таким образом, фракция модифицированных образованных из лигнина компонентов технологического потока, поступающая со стадии (B) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, обычно является важным топливом для целлюлозного и бумажного предприятия, поскольку она вносит значительный вклад в самообеспечение энергией целлюлозного и/или бумажного предприятия. Кроме того, целлюлозно-бумажная промышленность традиционно обладает высокоэффективной инфраструктурой для роста, заготовки, транспортировки и обработки лесоматериалов. Например, операции крафт-процесса высоко интегрированы и зависят от (модифицированной) фракции лигнина из древесины в качестве топлива для работы чрезвычайно дорогостоящих котлов для химической регенерации, которые являются основой его работы. В последнее время направление этого источника топлива для других целей потребовало пополнять потребность операции варки в энергии путем приобретения природного газа или угля, что потенциально нарушает экономику предприятия. Поэтому крафт-процесс, в отличие от сульфитного процесса, в основном не предоставляет источник образованного из лигнина сырьевого материала.

Однако современные целлюлозные и/или бумажные предприятия, включая действующие на основе крафт-процесса, становятся все более и более энергетически эффективными. Кроме того, остатки коры и древесины можно сжечь в отдельном энергетическом котле для получения пара. Указанный избыток источников энергии, доступных на современном целлюлозном и/или бумажном предприятии, может обеспечивать достаточный "запас безопасности" для отвода образованного из лигнина горючего материала, когда предприятие остается самодостаточным с точки зрения поступления энергии.

"Запас безопасности" при избытке модифицированного лигнина, доступного на современных целлюлозных и/или бумажных предприятиях, может быть даже больше с учетом того факта, что большое содержание твердых веществ в концентрированном (черном) щелоке обладает тем типичным недостатком, что приводит к увеличенной вязкости и осаждению твердых веществ в каналах и секции сжигания и регенерации. Это осаждение приводит к нежелательному забиванию и загрязнению оборудования, чего предпочтительно следует избегать. Таким образом, регулирование выделения фракции модифицированных образованных из лигнина компонентов, например, также с помощью агрегата разделения потока, предлагаемого в настоящем изобретении, и таким образом уменьшение содержания модифицированного лигнина в технологическом потоке, подаваемом в секцию сжигания и регенерации, можно эффективно способствовать исключению такого нежелательного забивания и загрязнения оборудования.

В связи с этим агрегат, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает средства для балансирования между необходимостью поставки энергии в крафт-процесс, с одной стороны, и отвода лигнина и его производных, с другой стороны. Во-первых, гибкое управление средствами отвода позволяет направлять точно необходимую часть технологического потока для выработки электроэнергии и/или пара, которые действительно необходимы для работы целлюлозного и/или бумажного предприятия. Таким образом, модифицированные образованные из лигнина компоненты, не требующиеся для сжигания, можно полностью направить для использования в других целях, таких как дополнительная обработка модифицированного лигнина, предлагаемого в настоящем изобретении. Поэтому меньшее количество

модифицированного лигнина направляется в отходы в качестве топлива для дополнительной выработки электроэнергии и/или пара или он совсем не используется для этой цели. Во-вторых, любой модифицированный лигнин или образованное из лигнина соединение или его фрагменты, которые не дают целевое обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, можно рециркулировать обратно в технологический поток для подачи энергии на целлюлозное и/или бумажное предприятие. В третьих, как показано в настоящем изобретении, целлюлозные и/или бумажные предприятия становятся все более и более энергетически эффективными, поэтому необходимость в подаче модифицированного лигнина для выработки энергии сокращается. Альтернативно, потери энергии можно возместить путем использования лесосечных отходов и/или путем подачи на газификацию черного щелока. При таком подходе в промышленности можно вырабатывать необходимую энергию, но вследствие большей эффективности газовых турбин также можно получить отдельный поток синтез-газа для получения более ценных продуктов.

Для проведения стадии (3) агрегат включает секцию разложения, обеспечивающую средства для поддержания повышенной температуры и/или давления, и для получения необходимых реагентов в твердой, жидкой и/или газообразной форме, предпочтительно только в одном реакционном сосуде. Альтернативно, секция разложения агрегата обеспечивает подходящий гальванический элемент, такой как проточный элемент.

Для проведения стадии (4) агрегат включает секцию выделения, обеспечивающую средства для отделения обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина соединений, таких как мономеры и димеры, использующиеся в настоящем изобретении, от обладающих большей молекулярной массой образованных из лигнина компонентов и/или других материалов, использующихся в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. Предпочтительно, если указанные средства представляют собой секцию ультра- и/или нанофильтрации, или экстракции. Все каналы и/или детали, соприкасающиеся с продуктом и/или технологическим потоком, предпочтительно изготовлены из инертных материалов. Предпочтительные детали указанного агрегата описаны в настоящем изобретении для способа, который проводят в указанном агрегате. Например, клапаны и/или насосы или работающие на основе силы тяжести средства можно использовать для облегчения направления необходимого потока на следующую стадию способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Еще более предпочтительно, если указанный агрегат для проведения необходимых стадий включает (v) необязательно секцию аннелирования, (vi) секцию окисления, (vii) секцию дериватизации и (viii) необязательно секцию очистки. При этом обычно стадию (4.2) проводят в секции аннелирования, стадию (4.3 (a)-(c)) в секции окисления и стадию (5) и стадию (6) в секции дериватизации. Предпочтительные требования к таким секциям агрегата можно получить из условий и характеристик стадий способа, описанного в настоящем изобретении, который проводят в указанных секциях агрегата.

Предпочтительно, если указанный агрегат непосредственно соединен с обычным целлюлозным и/или бумажным предприятием. Однако в альтернативном варианте осуществления аппарат прямо не связан или не соединен с обычным целлюлозным и/или бумажным предприятием. Вместо этого технологический поток, выходящий со стадии (1), например, обычного целлюлозного и/или бумажного предприятия, собирают и затем переносят в другой аппарат, подходящий для проведения стадий (2)-(5) и необязательно (6). Кроме того, в контексте настоящего изобретения, прямая интеграция аппарата, подходящего для проведения стадий (2)-(5) и необязательно (6), является предпочтительной, поскольку такая прямая интеграция обеспечивает необходимое отделение образованных из лигнина соединений в технологическом потоке в зависимости от потребности в энергии и других параметров целлюлозного и/или бумажного предприятия.

Другим объектом настоящего изобретения является способ проведения процесса производства целлюлозы и/или бумаги с использованием процесса варки на предприятии, где предприятие снабжено агрегатом, предлагаемым в настоящем изобретении. Соответственно, указанный способ означает модификацию существующего целлюлозного и/или бумажного предприятия, работающего, например, в рамках крафт- или сульфитного процесса, где предприятие снабжено агрегатом, предлагаемым в настоящем изобретении. Это может быть особенно благоприятно, поскольку существующее предприятие таким образом реконструируется для возможного производства одновременно (i) обычной целлюлозы и/или бумаги, (ii) подачи энергии от сжигания лигнина для работы предприятия предпочтительным самоподдерживающимся образом и (iii) промежуточных продуктов тонкого органического синтеза, таких как окислительно-восстановительно активные соединения основе в противном случае являющихся побочным продуктом модифицированных лигнинов. Такое реконструированное предприятие может работать универсальным образом в зависимости от реальной потребности в пульпе, энергии или продуктах тонкого органического синтеза. Следовательно, этот способ значительно увеличивает универсальность и ценность имеющегося целлюлозного и/или бумажного предприятия.

Описание чертежей

На фиг. 1 и 2 представлены стадии (5) (сульфирования) и последующие стадии типичного способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Примеры

Примеры, приведенные ниже, являются только иллюстративными и дополнительно описывают настоящее изобретение. Эти примеры также не следует рассматривать в качестве ограничивающих настоящее изобретение. Приведенные ниже методики и примеры представлены для того, чтобы специалисты в данной области техники могли яснее понять и практически осуществить настоящее изобретение. Однако объем настоящего изобретения не ограничивается приведенными в качестве примеров вариантами осуществления, которые предназначены для иллюстрации только отдельных объектов настоящего изобретения, и способы, которые функционально эквивалентны, входят в объем настоящего изобретения. В действительности различные модификации настоящего изобретения в дополнение к описанным в настоящем изобретении должны быть очевидны для специалистов в данной области техники из предшествующего описания, прилагаемых чертежей и представленных ниже примеров. Все такие модификации входят в объем прилагаемой формулы изобретения.

Пример 1. Получение обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина соединений с помощью крекинга и восстановления с использованием никелевого катализатора

Восстановительный крекинг модифицированного образованного из лигнина компонента на стадии (E.2) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, например, можно провести с помощью катализатора, включающего никель, например, нанесенный на активированный уголь (Ni/C). Катализаторы обычно получают по методике пропитки по влагоемкости и дополнительно обрабатывают по методике карботермического восстановления, известной в данной области техники.

В этой методике используют гексагидрат нитрата никеля(II) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и необязательно добавляют в воду в стакане, известном в данной области техники. Затем раствор перемешивают, например, в течение не менее 30 мин и получают исходный раствор для пропитки. К раствору добавляют активированный уголь, обладающий водопоглощающей способностью, обычно составляющей более 1,8 мл/г, и затем стакан можно накрыть культуральной чашкой, чтобы образец находился во влажном состоянии в течение заданного времени, предпочтительно более 12 ч, более предпочтительно 24 ч. Затем образец сушат при температуре выше 80°C, например 120°C в течение ночи. Фактическое восстановление проводят в емкости, такой как предпочтительно горизонтальная печь с потоком инертного газа, такого как N_2 . Скорость потока составляет, например, 10 мл/мин или более, предпочтительно 30 мл/мин или более. Температура при восстановлении предпочтительно устанавливается равной не ниже 400°C, предпочтительно 450°C, например, в течение заданного периода времени, такого как равный не менее 30 мин, предпочтительно не менее 60 мин. Температуру при проведении восстановления поддерживают равной 450°C в течение не менее 1 ч, более предпочтительно в течение не менее 2 ч. Катализаторы Ni/SBA-15 восстанавливают при 550°C в течение 2 ч. Катализатор Ni/ Al_2O_3 восстанавливают при 700°C в течение 2 ч. Содержание металла в катализаторе на основе никеля и на основе меди равно 10 % (мас./мас.) в пересчете на массу подложки. В настоящем изобретении, березовые опилки выступают в качестве лигноцеллюлозного материала и их обрабатывают смесью этанол-бензол (об./об. отношение 1:2) в течение 12 ч. Обрабатываемые березовые опилки, растворитель (мас./об. 1:20) и катализатор (мас./мас. 20:1) помещают в автоклавный реактор. Реактор герметизируют и продувают с помощью Ar 4-6 раз для удаления воздуха. Затем реакцию восстановления проводят при 200°C при скорости перемешивания, равной не менее 300 об/мин, предпочтительно 500 об/мин. По истечении желательного времени реакции (обычно от 2 до 10 ч) реактор охлаждают до температуры окружающей среды и отбирают образец.

По данным стандартной газовой хроматографии обычно реакция дает 4-пропилгваякол и 4-пропилсирингол в качестве основных продуктов и небольшие количества замещенных алкеном 4-пропилгваякола и 4-пропилсирингола. Соединения выделяют на стадии (F), предпочтительно с помощью экстракции.

Пример 2. Получение мономерных ароматических образованных из лигнина молекул из лигносульфоната сульфитного процесса с помощью электроокисления

Лигносульфонат получают на стадии (D), предлагаемой в настоящем изобретении. При этом получают 1 М водный раствор NaOH, содержащий 1% (мас./мас.) лигносульфоната. Указанный раствор направляют на электроокисление на стадию (E.3). В ней раствор используют в качестве анолита. 1 М Водный раствор используют в качестве католита. Используют проточный элемент со скоростью потока, равной 250 мл/мин. Электролиз проводят гальваностатически в течение 8 ч с использованием тока 1 мА/см². Типичное результирующее напряжение равно 1,4 В. Зависимость для напряжения обычно асимптотическая и раствор предпочтительно меняет цвет от коричневого до темно-коричневого.

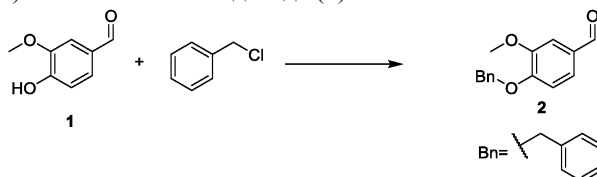
Образцы раствора отбирают ежечасно в течение 8 ч и затем исследуют фотометрически. С ее помощью определяют типичный профиль поглощения орто-бензохинона. Таким образом указанным способом получают обладающее меньшей молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, хинон.

Затем указанное соединение выделяют на стадии (F), предлагаемой в настоящем изобретении. Поэтому указанное соединение экстрагируют дихлорметаном и затем вводят в циклы процессов зарядки-разрядки в проточном элементе. Зависимость для напряжения показывает, что соединение является окислительно-восстановительно активным и его можно обратимо электролизовать.

Пример 3. Получение аннелированного хинона ацилированием по Фриделю-Крафтсу

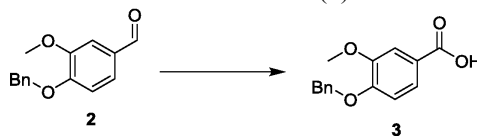
Ванилин в качестве обладающего низкой молекулярной массой ароматического образованного из лигнина соединения получают на стадии (F), предлагаемой в настоящем изобретении. Указанное соединение дополнительно аннелируют на стадии (G) и окисляют на стадии (H), предлагаемой в настоящем изобретении, с помощью 5 следующих стадий:

(i) Синтез 4-(бензилокси)-3-метоксибензальдегида (2)



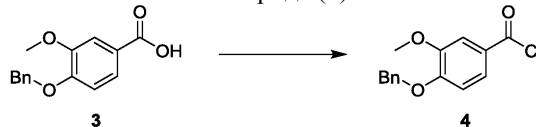
Ванилин (1) (1,0 экв.) и бензилхлорид (1,2 экв.) растворяют в N,N-диметилформамиде и добавляют йодид калия (0,5 мол.%). Затем добавляют карбонат калия и реакционную смесь перемешивают при температуре выше 60°C, предпочтительно от 60 до 120°C в течение не менее 1 ч, предпочтительно от 1 до 8 ч. После завершения реакции раствор разбавляют дистиллированной водой и экстрагируют подходящим растворителем. Органическую фазу промывают рассолом и продукт выделяют из органической фазы.

(ii) Синтез 4-(бензилокси)-3-метоксибензойной кислоты (3)



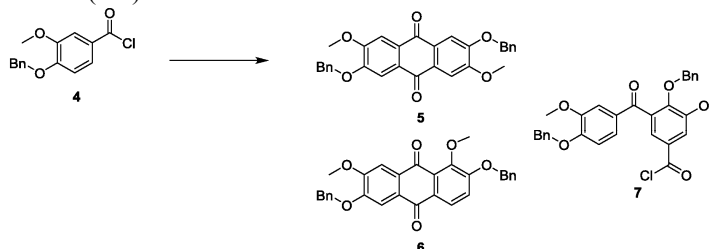
Смесь 1,2-диметоксиэтана и гидроксида калия (от 5 до 20 экв.) продувают кислородом и добавляют рассчитанное количество выделенного продукта 2 (1,0 экв.). После завершения поглощения кислорода смесь разбавляют дистиллированной водой и нейтральные органические продукты экстрагируют подходящим растворителем. Водный слой подкисляют и кислые органические продукты экстрагируют подходящим растворителем. Продукт 3 выделяют из органического слоя.

(iii) Синтез 4-(бензилокси)-3-метоксибензоилхлорида (4)



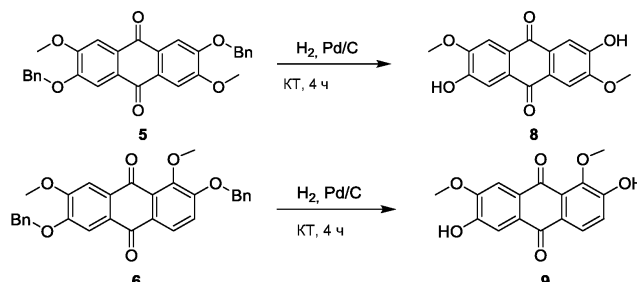
Выделенный продукт 3 (1,0 экв.) растворяют в тионилхлориде (5-20 экв.) и смесь перемешивают при температуре от 60 до 120°C в течение от 1 до 8 ч. После завершения реакции избыток тионилхлорида выпаривают и получают искомым ацилхлорид 4.

(iv) Синтез антрахинонов (5-7)



Трихлорид алюминия (0,1 экв.) добавляют к неочищенному ацилхлориду 4 и смесь перемешивают в течение от 30 до 300 мин при температуре от -20 до 60°C. После завершения реакции смесь осторожно нейтрализуют раствором бикарбоната. Продукт экстрагируют подходящим растворителем и органический слой промывают рассолом. Затем продукт выделяют из органической фазы.

(v) Синтез 2,6-дигидрокси-3,7-диметоксиантрацен-9,10-диона 8 и 2,6-дигидрокси-1,7-диметоксиантрацен-9,10-диона 9:



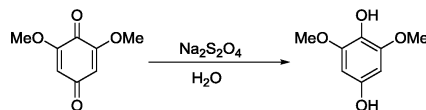
Антрахинон 5 или 6 растворяют в этилацетате, метаноле или этаноле и добавляют палладий на древесном угле (от 1 до 30 мас.%). Смесь перемешивают при комнатной температуре в атмосфере водорода

(1-10 бар). Катализатор отфильтровывают и продукт (9) выделяют из смеси.

Затем продукт характеризуют спектрографическими средствами и используют в качестве окислительно-восстановительно активного соединения, предлагаемого в настоящем изобретении.

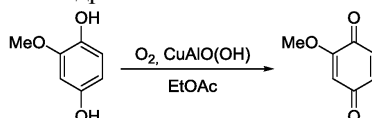
Пример 4. Дериватизация (гидро)хинонов

Пример 4.1. Восстановление диметоксибензохинона



23,2 г Дитионита натрия (0,134 моля, 1,32 экв.) добавляют к суспензии 17,0 г (0,101 моля, 1,0 экв.) 2,6-диметоксициклогекса-2,5-диен-1,4-диона в 100 мл H_2O . После перемешивания в течение 2 ч при комнатной температуре осадок отфильтровывают и сушат на воздухе и получают 15,85 г (0,093 моля, 92% выход) 2,6-диметоксибензол-1,4-диола в виде белого твердого вещества.

Пример 4.2. Окисление метоксибензогидрохинона



1,4 г катализатора $Cu/AlO(OH)$ добавляют к раствору 8,2 г (0,059 моля) 2-метокси-1,4-дигидроксибензола в 250 мл этилацетата и реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 147 ч в атмосфере O_2 . После того, как по данным ВЭЖХ степень превращения достигает 99%, реакционную смесь фильтруют и регенерированный катализатор промывают этилацетатом (100 мл $\times 3$). Фильтрат собирают и растворитель удаляют в вакууме и получают 7,66 г (0,055 моль, 95% выход) 2-метоксициклогекса-2,5-диен-1,4-диона в виде желто-коричневого твердого вещества.

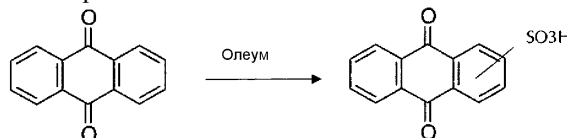
Пример 4.3. Ацетилирование метоксибензогидрохинона:

8,24 г (0,059 моль, 1,0 экв.) 2-Метоксибензол-1,4-диола отweighивают в реакционную колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником. Добавляют 60 мл дихлорэтана и 15 мл (0,159 моль, 2,7 экв.) уксусного ангидрида. Затем при комнатной температуре при перемешивании медленно добавляют 12 мл (0,096 моль, 1,63 экв.) эфирного раствора трифторида бора. Реакционную смесь нагревают при $90^\circ C$ в течение 20 ч. Смесь охлаждают до $60^\circ C$, добавляют 30 мл H_2O и затем 10 мл HCl (6 М). Полученную смесь нагревают при $100^\circ C$ в течение 30 мин, охлаждают и экстрагируют этилацетатом (150 мл $\times 3$). Объединенные экстракты последовательно промывают с помощью H_2O (100 мл), насыщенным раствором бикарбоната натрия (100 мл) и H_2O (100 мл) и затем сушат над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляют в вакууме и получают коричневый твердый остаток, который промывают метанолом и получают 7,49 г (0,041 моль, выход 70%) 1-(2,5-дигидрокси-4-метоксифенил)этан-1-она в виде бежевого твердого вещества.

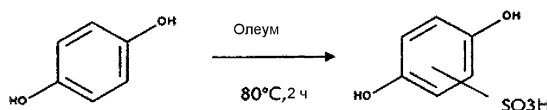
Пример 4.4. Добавление изоникотиновой кислоты к бензохинону:

2,16 г (0,02 моль, 1,0 экв.) п-Бензохинона суспендируют в 6,4 мл уксусной кислоты. Добавляют 2,46 г (0,02 моль, 1,0 экв.) никотиновой кислоты и смесь перемешивают в течение 2 ч при КТ. Полученную темную смесь разбавляют с помощью 3 мл воды и обрабатывают с помощью 6,6 мл HCl (6 М). После охлаждения осаждается твердое вещество, которое отфильтровывают и сушат в течение ночи при $60^\circ C$ и получают 3,13 г (0,012 моль, 59% выход) 3-карбокси-1-(2,5-дигидроксифенил)пиридин-1-хлорида в виде желтого твердого вещества.

Пример 4.5. Сульфирование антрахинона



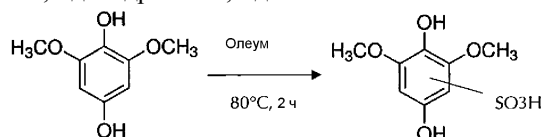
Раствор антрахинона нагревают ($180^\circ C$) в 20-40% растворе SO_3 в концентрированной серной кислоте (олеум) и получают смесь сульфированных антрахинонов. Неочищенную смесь выливают на лед и частично нейтрализуют гидроксидом кальция. Затем смесь фильтруют и концентрируют и получают конечный продукт.



Пример 4.6. Сульфирование гидрохинона (1,4-дигидроксибензола)

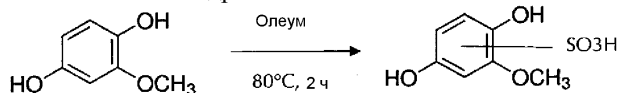
Раствор гидрохинона нагревают ($180^\circ C$) в 20-40% растворе SO_3 в концентрированной серной кислоте (олеум) и получают смесь сульфированных гидрохинонов. Неочищенную смесь выливают на лед и частично нейтрализуют гидроксидом кальция. Затем смесь фильтруют и концентрируют и получают конечный продукт.

Пример 4.7. Сульфирование 1,4-дигидрокси-2,6-диметоксибензола



Раствор гидрохинона нагревают (180°C) в 20-40% растворе SO_3 в концентрированной серной кислоте (олеум) и получают смесь сульфированных 1,4-дигидрокси-2,6-диметоксибензолов. Неочищенную смесь выливают на лед и частично нейтрализуют гидроксидом кальция. Затем смесь фильтруют и концентрируют и получают конечный продукт.

Пример 4.8. Сульфирование 2-метоксигидрохинона

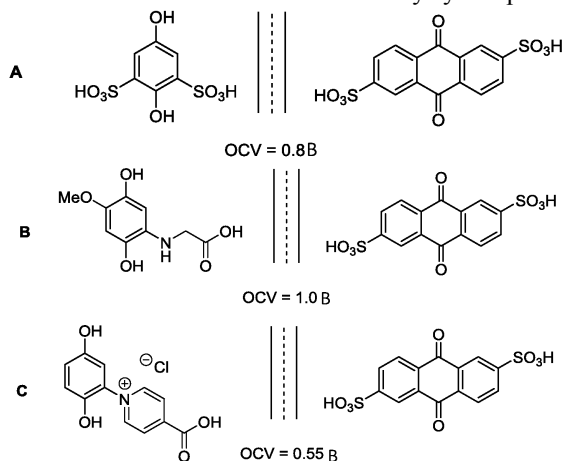


В концентрированной серной кислоте (олеум) SO_3 дает смесь сульфированных 2-метоксигидрохинонов. Неочищенную смесь выливают на лед и частично нейтрализуют гидроксидом кальция. Затем смесь фильтруют, концентрируют и получают конечный продукт.

Пример 5. Модельные соединения, полученные по модификации реакции бензохинонов, спаренных с сульфированными антрахинонами в органическом проточном окислительно-восстановительном аккумуляторе:

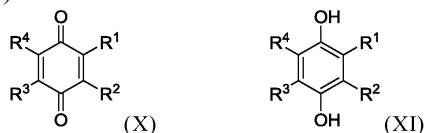
В табл. 4 приведены три примера спаривания, которые использовали в полностью органическом проточном окислительно-восстановительном аккумуляторе, которые были получены путем модификации хинонов. В примере А представлено спаривание сульфированного бензогидрохинона, который был получен с помощью реакции двойного замещения с триоксидом серы и сульфированного антрахинона, который также был получен с помощью реакции двойного замещения с триоксидом серы. В примере В приведен глицин, замещенный метоксигидрохиноном, который был получен путем нуклеофильного взаимодействия глицина с метоксигидрохиноном, спаренным с сульфированным антрахиноном. В примере С замещенный изоникотиновой кислотой бензогидрохинон спарен с этим же антрахиноном. Изоникотиновую кислоту также вводили путем нуклеофильного взаимодействия.

Таблица 4. Спаривание модифицированных продуктов в полностью органическом проточном окислительно-восстановительном аккумуляторе

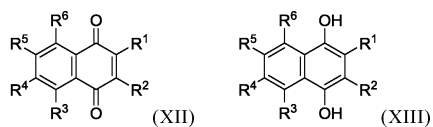


ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

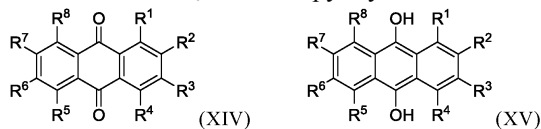
1. Сульфированное ароматическое соединение, где указанное соединение описывается формулой (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV) или (XV)



в которой каждый R^1 , R^2 , R^3 или R^4 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу и сульфонил (SO_3H), при условии, что по меньшей мере один из R^1 - R^4 обозначает SO_3H и по меньшей мере один из R^1 - R^4 обозначает C_1 - C_6 -алкоксигруппу



в которой каждый R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 или R^6 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу и сульфонил (SO_3H), при условии, что по меньшей мере один из R^1 - R^6 обозначает SO_3H и по меньшей мере один из R^1 - R^6 обозначает C_1 - C_6 -алкоксигруппу



в которой каждый R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 или R^8 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу и сульфонил (SO_3H), при условии, что по меньшей мере один из R^1 - R^8 обозначает SO_3H и по меньшей мере один из R^1 - R^8 обозначает C_1 - C_6 -алкоксигруппу.

2. Сульфированное ароматическое соединение по п.1, где указанное соединение описывается формулой (X) или (XI) и в которой R^1 и R^4 независимо выбраны из группы, включающей H или SO_3H , R^2 выбран из группы, включающей H, OH и C_1 - C_6 -алкоксигруппу, предпочтительно метоксигруппу, или SO_3H , R^3 выбран из группы, включающей H, OH и C_1 - C_6 -алкоксигруппу, предпочтительно метоксигруппу.

3. Сульфированное ароматическое соединение по п.1 или 2, где соединение отличается одним из следующих:

- a) R^4 обозначает SO_3H ;
 - b) R^4 обозначает SO_3H , R^3 обозначает метоксигруппу;
 - c) R^4 обозначает SO_3H , R^2 и R^3 обозначают метоксигруппу;
 - d) R^1 и R^4 обозначают SO_3H ;
 - e) R^1 и R^4 обозначают SO_3H , R^3 обозначает метоксигруппу;
 - f) R^1 и R^4 обозначают SO_3H , R^2 и R^3 обозначают метоксигруппу или
 - g) R^2 и R^4 обозначают SO_3H и R^3 обозначает метоксигруппу,
- где каждый из других R^1 - R^4 обозначает C_1 - C_6 -алкоксигруппу, OH или H, предпочтительно H.

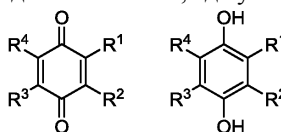
4. Сульфированное ароматическое соединение по п.1, где указанное соединение описывается формулой (XII) или (XIII), в которой R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, включающей H, OH и C_1 - C_6 -алкоксигруппу, предпочтительно метоксигруппу, и R^3 и R^6 независимо выбраны из группы, включающей H и SO_3H .

5. Сульфированное ароматическое соединение по п.1, где указанное соединение описывается формулой (XIV) или (XV) и в которой R^1 , R^2 и R^4 независимо выбраны из группы, включающей H, OH и C_1 - C_6 -алкоксигруппу, предпочтительно метоксигруппу, и R^3 , R^5 - R^8 независимо выбраны из группы, включающей H и SO_3H .

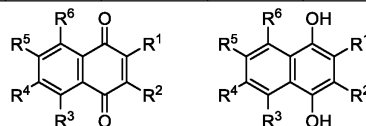
6. Сульфированное ароматическое соединение по п.1 или 5, где соединение отличается одним из следующих:

- a) R^1 обозначает SO_3H ;
 - b) R^2 обозначает SO_3H ; R^1 , R^3 и R^4 предпочтительно обозначают OH;
 - c) R^6 обозначает SO_3H ; R^1 и R^4 или R^1 , R^2 и R^4 предпочтительно обозначают OH;
 - d) R^2 и R^6 обозначают SO_3H ; R^1 и R^4 или R^1 , R^3 и R^4 предпочтительно обозначают OH;
 - e) R^3 и R^6 обозначают SO_3H ; R^1 , R^2 и R^4 предпочтительно обозначают OH;
 - f) R^2 и R^7 обозначают SO_3H или
 - g) R^1 и R^4 обозначают SO_3H ;
- где каждый из других R^1 - R^8 обозначает/обозначают OH, C_1 - C_6 -алкоксигруппу или H, предпочтительно H.

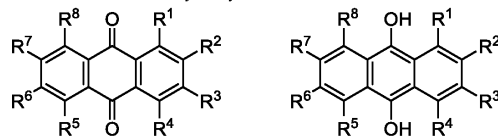
7. Сульфированное ароматическое соединение по п.1, где указанное соединение выбрано из



№	Заместители SO ₃ H		Заместители OH		Замещенная C ₁ -C ₆ -алкоксигруппа		Алкильные заместители	
	положе-ние	коли-чество	положе-ние	коли-чество	положе-ние	количество	положе-ние	количество
4	R ¹	Моно-	-	Отсут-ствуют	R ² -R ⁴	Моно-	-	Отсут-ствуют
6	R ¹	Моно-	-	Отсут-ствуют	R ² -R ⁴	Моно-	R ² -R ⁴	Моно-
7	R ¹	Моно-	-	Отсут-ствуют	R ² -R ³	Ди-	-	Отсут-ствуют
9	R ¹	Моно-	-	Отсут-ствуют	R ² -R ³	Ди-	R ² -R ⁴	Моно-
10	R ¹	Моно-	-	Отсут-ствуют	R ² -R ⁴	Моно-	R ² -R ⁴	Ди-
11	R ¹ -R ⁴	Ди-	-	Отсут-ствуют	R ² -R ⁴	Моно-	-	Отсут-ствуют
13	R ¹ -R ⁴	Ди-	-	Отсут-ствуют	R ² -R ³	Ди-	-	Отсут-ствуют
15	R ¹ -R ⁴	Три-	-	Отсут-ствуют	R ² -R ⁴	Моно-	-	Отсут-ствуют



№	Заместители SO ₃ H		Заместители OH		Замещенная C ₁ -C ₆ -алкоксигруппа		Алкильные заместители	
	положение	количество	положение	количество	положение	количество	положение	количество
22	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
24	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Моно-
26	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют
28	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	-	Отсутствуют
30	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
31	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-	-	Отсутствуют
33	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
34	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-
35	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Моно-
36	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Ди-
37	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Ди-
38	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют
40	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁶	Моно-
41	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Три-
42	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁶	Ди-
43	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Три-
44	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют
46	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Тетра-	R ¹ -R ⁶	Моно-
47	R ¹ , R ³ , R ⁴	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Тетра-
48	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
50	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Моно-
52	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют
54	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	-	Отсутствуют
56	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-
57	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Ди-	-	Отсутствуют
59	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Моно-
60	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Ди-
61	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Ди-
62	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют
64	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁶	Моно-
65	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Три-
66	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
68	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Моно-
70	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют
72	R ¹ -R ⁶	Три-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ² -R ⁴⁻⁵	Моно-	-	Отсутствуют
74	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁶	Моно-
75	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Ди-
76	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Три-	-	Отсутствуют
78	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют
80	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	R ¹ -R ⁶	Моно-
82	R ¹ -R ⁶	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Ди-	-	Отсутствуют
84	R ¹ -R ⁶	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁶	Моно-	-	Отсутствуют



№	Заместители SO ₃ H		Заместители OH		Замещенная C ₁ -C ₆ -алкоксигруппа		Алкильные заместители	
	положение	количество	положение	количество	положение	количество	положение	количество
92	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
94	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
96	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-

97	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
99	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
101	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
103	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
104	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
105	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
106	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
108	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-
109	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-
110	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
111	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
113	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-
114	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-
115	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-
116	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-
118	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
120	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
122	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
123	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
125	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
126	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-
127	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-
128	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
130	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Моно-
131	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-
132	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
133	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Моно-
134	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^8	Моно-
135	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
136	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Ди-
137	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Моно-
138	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Ди-
139	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^3, R^6	Три-	R^1-R^8	Ди-
140	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Три-
141	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Три-
143	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-
144	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^3, R^6	Три-
146	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Три-
147	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Три-
148	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Три-
149	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Ди-	R^3, R^6	Три-
151	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют
153	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
155	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Тетра-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
156	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
158	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-
159	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-
160	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Три-	-	Отсутствуют
162	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют
163	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Моно-
164	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^3, R^6	Тетра-	R^1-R^8	Моно-
165	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют
166	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Ди-
167	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Моно-
168	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Ди-
169	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Тетра-	R^1-R^8	Три-
170	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Тетра-	-	Отсутствуют
172	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Тетра-
173	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^3, R^6	Тетра-
175	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Тетра-
176	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Тетра-
177	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Тетра-
179	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Три-	R^1-R^8	Тетра-
181	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют
183	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Пента-	R^1-R^8	Моно-	-	Отсутствуют
185	R^1-R^2	Моно-	R^3, R^6	Пента-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Моно-
186	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Пента-	R^1-R^8	Ди-	-	Отсутствуют
188	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют
189	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-	R^1-R^8	Моно-
190	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Моно-	R^3, R^6	Пента-	R^1-R^8	Моно-
191	R^1-R^2	Моно-	R^1-R^8	Ди-	R^1-R^8	Пента-	-	Отсутствуют
192	R^1-R^2	Моно-	-	Отсутствуют	R^1-R^8	Пента-	R^1-R^8	Ди-

194	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Пента-
195	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ , R ⁶	Пента-
197	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Пента-
199	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Гекса-	-	Отсутствуют
201	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Гекса-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
203	R ¹ -R ²	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Гекса-	-	Отсутствуют
204	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Гекса-	R ¹ -R ⁸	Моно-
206	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Гекса-
208	R ¹ -R ²	Моно-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Гепта-	-	Отсутствуют
211	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
213	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
215	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
216	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
218	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
220	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
223	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
224	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
225	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
226	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
228	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
229	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
230	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
231	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
233	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
234	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
235	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
236	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
238	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три	-	Отсутствуют
240	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
242	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ³ , R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
243	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
245	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
246	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
247	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
248	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-
248	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
249	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
250	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
251	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
252	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-
253	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
254	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-
255	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-
257	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-
258	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Три-
260	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-
261	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-
262	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-
264	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
266	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
268	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ³ , R ⁶	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
269	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
271	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
272	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-
273	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-
274	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
275	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-
277	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Тетра-
278	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Тетра-
280	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Тетра-
282	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют
284	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
286	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют
287	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-
289	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Пента-
291	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Гекса-	-	Отсутствуют
294	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
296	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
298	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
299	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
301	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
303	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют

305	R ¹ -R ⁸	Три-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
306	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
307	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
308	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
310	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
311	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
312	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
313	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
315	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
316	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
317	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
319	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
321	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
324	R ¹ -R ⁸	Три-	R ³ , R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
325	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
327	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
328	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
329	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
330	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
331	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Ди-
333	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-
334	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ³ , R ⁶	Три-
336	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Три-
338	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
340	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
342	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
343	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-
345	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Тетра-
347	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют
349	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
351	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
353	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
354	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
356	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
358	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
360	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ³ , R ⁶	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
361	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
362	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
363	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
365	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
366	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
367	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
369	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Ди-
371	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
373	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
375	R ¹ -R ⁸	Тетра-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют
376	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	R ¹ -R ⁸	Моно-
378	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Три-
380	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Тетра-	-	Отсутствуют
383	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
385	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
387	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
388	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Моно-
390	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
392	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-	-	Отсутствуют
394	R ¹ -R ⁸	Пента-	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-	-	Отсутствуют
395	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Ди-	R ¹ -R ⁸	Моно-
397	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Моно-	R ¹ -R ⁸	Ди-
399	R ¹ -R ⁸	Пента-	-	Отсутствуют	R ¹ -R ⁸	Три-	-	Отсутствуют

8. Смесь для получения электролитов для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, включающая по меньшей мере два сульфированных ароматических соединения по любому из пп.1-7.

9. Смесь по п.8, включающая по меньшей мере два разных ароматических соединения, где по меньшей мере одно соединение находится в окисленном состоянии, описываемом формулой (X), (XII) или (XIV), и по меньшей мере одно соответствующее соединение находится в восстановленном состоянии, описываемом формулой (XI), (XIII) или (XV).

10. Смесь по п.8, в которой указанные по меньшей мере два сульфированных ароматических соединения отличаются следующим:

(а) по меньшей мере одно соединение формулы (X) и (XI), предпочтительно по п.2 или 3, предпочтительно по меньшей мере одно соединение формулы (X) и по меньшей мере одно соответствующее соединение формулы (XI);

(б) по меньшей мере одно соединение формулы (XII) и (XIII), предпочтительно по п.4, предпочтительно по меньшей мере одно соединение формулы (XII) и по меньшей мере одно соответствующее соединение формулы (XIII) и/или

(с) по меньшей мере одно соединение формулы (XIV) и (XV), необязательно по п.5 или 6, предпочтительно по меньшей мере одно соединение формулы (XIV) и по меньшей мере одно соответствующее соединение формулы (XV).

11. Смесь по п.10, указанная смесь включает:

(а) по меньшей мере два соединения формулы (X) и (XI), где указанные по меньшей мере два соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными;

(б) по меньшей мере два соединения формулы (XII) или (XIII), где указанные по меньшей мере два соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными; и/или

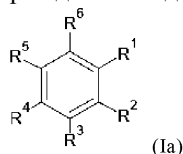
(с) по меньшей мере два соединения формулы (XIV) или (XV), где указанные по меньшей мере два

соединения являются разным образом сульфированными и/или замещенными.

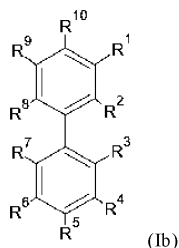
12. Смесь по п.11, в которой каждое из указанных по меньшей мере двух соединений включает по меньшей мере две группы SO_3H , предпочтительно две группы SO_3H .

13. Способ получения сульфированного ароматического соединения по любому из пп.1-7, включающий стадии:

(1) направление указанного по меньшей мере одного соединения-предшественника формулы (Ia)



в которой каждый из $\text{R}^1\text{-R}^5$ независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, линейную или разветвленную $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкоксигруппу, в которой по меньшей мере один из R^1 , R^3 или R^5 обозначает гидроксигруппу или линейную или разветвленную $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкоксигруппу; и R^6 выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу; или формулы (Ib)

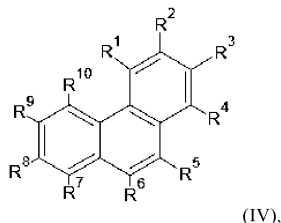
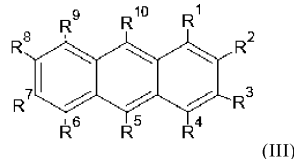
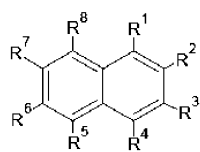


в которой каждый из $\text{R}^1\text{-R}^9$ независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, линейную или разветвленную $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкоксигруппу, в которой R^5 предпочтительно обозначает гидроксигруппу или линейную или разветвленную $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкоксигруппу; и R^{10} выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, на реакцию сульфирования, в которой в указанное по меньшей мере одно соединение-предшественник вводят одну или большее количество групп SO_3H ;

таким образом получение по меньшей мере одного сульфированного ароматического соединения.

14. Способ по п.13, в котором стадия (1) включает подстадии (1.1) выделение указанных соединений-предшественников и необязательно (1.2) направление указанных соединений-предшественников на реакцию аннелирования и/или (1.3) направление указанных соединений-предшественников на реакцию окисления.

15. Способ по п.14, в котором по меньшей мере одно соединение-предшественник включает одно ароматическое кольцо и его дополнительно обрабатывают на подстадии (1.2), где указанное соединение-предшественник, включающее одно ароматическое кольцо, направляют на реакцию аннелирования, предпочтительно реакцию Дильса-Альдера или ацилирование по Фриделю-Крафтсу, где продуктом реакции аннелирования является ароматическое би- или трициклическое аннелированное ароматическое соединение, где указанное соединение описывается формулой (II), (III) или (IV)

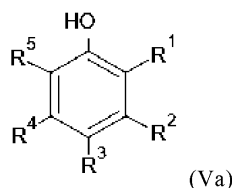


в которой каждый из R^2 , R^3 , $\text{R}^5\text{-R}^8$ формулы (II) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, линейную или разветвленную $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкоксигруппу, в которой предпочтительно по меньшей мере один из R^2 , R^3 , $\text{R}^5\text{-R}^8$ обозначает гидроксигруппу или $\text{C}_1\text{-C}_3$ -алкоксигруппу и R^1 и R^4 формулы (II) выбран/выбраны из группы, включающей водород, гидроксигруппу, каждый из $\text{R}^1\text{-R}^{10}$ формулы (III) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, линейную или разветвленную $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкоксигруппу, в которой предпочтительно по меньшей мере один из R^2 , R^5 , R^6 и R^8 обозначает гидроксигруппу или $\text{C}_1\text{-C}_3$ -алкоксигруппу, в которой предпочтительно R^1 , R^4 , R^9 и R^{10} формулы (III) вы-

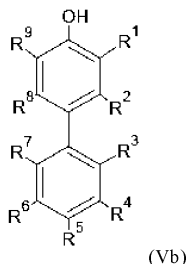
бран/выбраны из группы, включающей водород, гидроксигруппу, каждый из R^2 , R^3 и R^7 - R^{10} формулы (IV) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, в которой предпочтительно по меньшей мере один из R^2 , R^3 и R^7 - R^{10} обозначает гидроксигруппу или C_1 - C_3 -алкоксигруппу, и R^1 , R^4 , R^5 и R^6 формулы (IV) выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу.

16. Способ по любому из пп.14 или 15, в котором по меньшей мере одно моноциклическое или необязательно аннелированное би- или трициклическое соединение-предшественник, полученное на любой из подстадий (1.1) или (1.2), дополнительно модифицируют на подстадии (1.3) путем окисления указанного по меньшей мере одного соединения-предшественника в присутствии (i) окислительного реагента, выбранного из группы, включающей H_2O_2 , O_2 и воздух, и (ii) гомогенного или гетерогенного катализатора, предпочтительно включающего ион металла или металлоидный компонент.

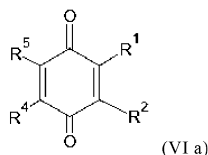
17. Способ по п.16, в котором по меньшей мере одно окисленное моноциклическое соединение-предшественник, полученное на любой из подстадий (1.1) или (1.3), включает по меньшей мере один гидрохинон, описываемый формулой (Va)



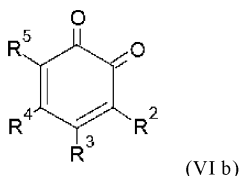
в которой каждый из R^1 - R^5 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу и в которой предпочтительно, если один из R^1 , R^3 и R^5 обозначает гидроксигруппу; или формулой (Vb)



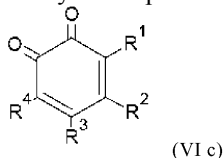
в которой каждый из R^1 - R^9 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, и в которой R^5 предпочтительно обозначает гидроксигруппу; и/или по меньшей мере один хинон, описываемый любой из формул (VIa)-(VIb)



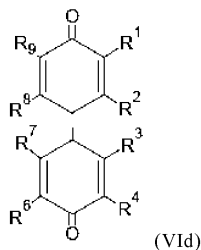
в которой каждый из R^1 - R^2 и R^4 - R^5 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу; или



в которой каждый из R^2 - R^5 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу; или

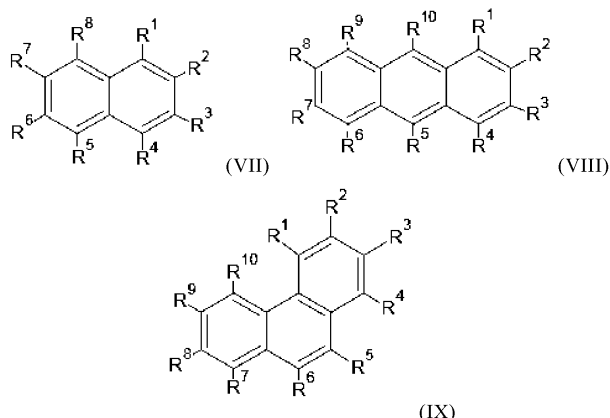


в которой каждый из R^1 - R^4 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу; или



в которой каждый из R^1 - R^4 и R^6 - R^9 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу.

18. Способ по п.16 или 17, в котором по меньшей мере одно окисленное (необязательно аннелированное) би- или трициклическое соединение-предшественник, полученное на любой из подстадий (1.1)-(1.3), включает по меньшей мере один хинон и/или гидрохинон, описываемый любой из формул (VII), (VIII) и/или (IX)



где каждый из R^1 - R^8 в формуле (VII) и/или каждый из R^1 - R^{10} в формуле (VIII) и (IX) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу;

где по меньшей мере один из R^8 и R^5 или R^1 и R^4 формулы (VII) обозначает гидроксигруппу, или по меньшей мере один из R^9 и R^6 , R^{10} и R^5 или R^1 и R^4 формулы (VIII) обозначает гидроксигруппу, или по меньшей мере один из R^{10} и R^7 или R^1 и R^4 формулы (IX) обозначает гидроксигруппу.

19. Способ по любому из пп.13-18, в котором стадия (1) дополнительно включает подстадию очистки (1.4) для отделения по меньшей мере одного соединения-предшественника, предпочтительно хинона или гидрохинона, от остаточных соединений по методике экстракции, предпочтительно с помощью твердофазной экстракции или жидкостно-жидкостной экстракции.

20. Способ по любому из пп.13-19, в котором по меньшей мере одно соединение-предшественник, предпочтительно хинон или гидрохинон, дополнительно направляют на стадию дериватизации (1.5), где один или большее количество из следующих: водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу вводят в соединение любой из формул (I)-(IX) в положение арильной структуры кроме содержащих оксогруппу или гидроксигруппу, где указанная группа (группы) непосредственно связана/связаны с арильной структурой.

21. Способ по любому из пп.13-20, в котором стадия (2) включает введение одной или большего количества групп SO_3H в соединение любой из формул (I)-(IX) в положение арильной структуры кроме содержащих оксогруппу или гидроксигруппу, где указанная группа (группы) непосредственно связана/связаны с арильной структурой.

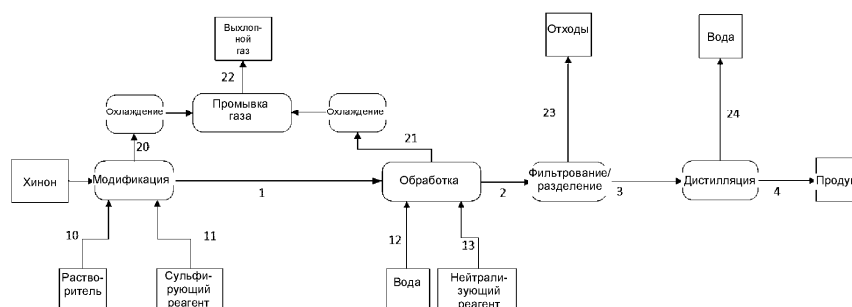
22. Способ по любому из пп.13-21, в котором по меньшей мере одно сульфированное ароматическое соединение, предпочтительно хинон или гидрохинон, дополнительно направляют на стадию дериватизации (3), где одну или большее количество групп, выбранных из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейный или разветвленный C_1 - C_6 -алкил, линейную или разветвленную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, вводят в указанное соединение, предпочтительно в положение арильной структуры кроме содержащих оксогруппу или гидроксигруппу, или сульфонильную группу, где указанная группа (группы) непосредственно связана/связаны с арильной структурой.

23. Способ по любому из пп.13-22, дополнительно включающий стадию (4) выделения указанного по меньшей мере одного сульфированного и необязательно дополнительно дериватизированного ароматического соединения.

24. Способ по любому из пп.13-23, дополнительно включающий после стадии (2), (3) или (4) стадию (5) предоставления указанного одного сульфированного, необязательно дополнительно дериватизированного ароматического соединения в качестве электролита для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.

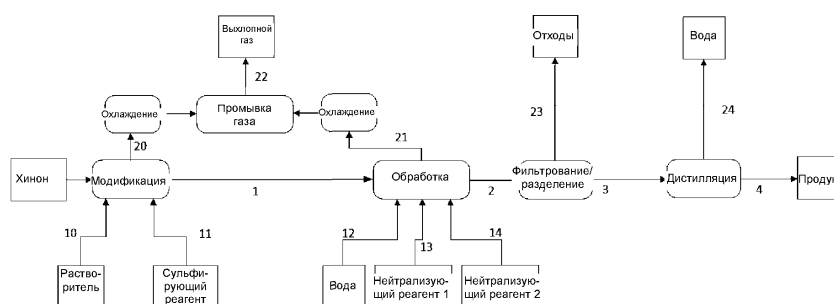
25. Сульфированное ароматическое соединение, получаемое способом по любому из пп.13-24.
26. Сульфированное и необязательно дополнительно дериватизированное ароматическое соединение по п.25, где указанное соединение описывается любой из формул (X)-(XV) по любому из пп.1-7.
27. Раствор электролита для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора, включающий сульфированное ароматическое соединение или смесь по любому из пп.1-12 или 25, или 26, растворенную или суспендированную в подходящем растворителе, указанный растворитель выбран из воды.
28. Применение сульфированного ароматического соединения или смеси по любому из пп.1-12 или 25, или 26 в качестве электролита для проточного окислительно-восстановительного аккумулятора.
29. Проточный окислительно-восстановительный аккумулятор, включающий сульфированное ароматическое соединение или смесь по любому из пп.1-12 или 25, или 26, или раствор электролита по п.27.
30. Проточный окислительно-восстановительный аккумулятор по п.29, где указанный проточный окислительно-восстановительный аккумулятор включает первый необязательно водный раствор электролита, включающий первый окислительно-восстановительно активный электролит; первый электрод в контакте с указанным первым необязательно водным раствором электролита; второй необязательно водный раствор электролита, включающий второй окислительно-восстановительно активный электролит; второй электрод в контакте с указанным вторым необязательно водным раствором электролита; где один или оба первый и второй окислительно-восстановительно активный электролиты включают по меньшей мере одно сульфированное и необязательно дополнительно дериватизированное ароматическое соединение, определенное в любом из предыдущих пунктов, предпочтительно по меньшей мере один сульфированный и необязательно дополнительно дериватизированный гидрохинон, или смесь, включающую его или в основном состоящую из него, определенную в любом из предыдущих пунктов.

Модификация



Фиг. 1

Модификация



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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