



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.26

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

(21) Номер заявки
201892234

(22) Дата подачи заявки
2017.04.07

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЛАДАЮЩИХ НИЗКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ АРОМАТИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ ЛИГНИНА СОЕДИНЕНИЙ

(31) РСТ/EP2016/000575;
РСТ/EP2017/000198

(32) 2016.04.07; 2017.02.13

(33) EP

(43) 2019.04.30

(86) РСТ/EP2017/000462

(87) WO 2017/174207 2017.10.12

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

(72) Изобретатель:
**Кравчик Настанан, Мёллер
Александр, Гайгле Петер (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
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.

B. MOODLEY ET AL.: "THE ELECTRO-
OXIDATION OF LIGNIN IN SAPPI SAICCOR
DISSOLVING PULP MILL EFFLUENT", WATER SA,
vol. 37, no. 1 31 January 2011 (2011-01-31), pages
33-40, XP002763095, ISSN: 1816-7950 Retrieved from
the Internet: URL: http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1816-79502011000100006 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

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

(57) В заявке описан способ получения одного или большего количества обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина соединений. Способ предпочтительно включает предоставление лигноцеллюлозного материала, направление лигноцеллюлозного материала на процесс варки, отделение пульпы для получения в основном не содержащего пульпу технологического потока, включающего образованный из лигнина компонент, выделение модифицированного, образованного из лигнина компонента, направление выделенного модифицированного, образованного из лигнина компонента на стадию разложения, включающую окислительный крекинг (крекинг и окисление), или восстановление под действием катализатора, или электроокисление, и направление полученных продуктов на стадию выделения для получения обладающего низкой молекулярной массой ароматического образованного из лигнина соединения. Указанное соединение можно дополнительно модифицировать, например с помощью аннелирования. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, предпочтительно включает дополнительное окисление указанного соединения в окислительно-восстановительно активное соединение. Кроме того, в заявке описаны соединения, получаемые способом, предлагаемым в настоящем изобретении, и агрегат для проведения способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Кроме того, в заявке описан способ включения указанного агрегата в существующее целлюлозное и/или бумажное предприятие.

Настоящее изобретение относится к области повышения стоимости содержащего лигнин материала, обычно побочного продукта процессов варки. Настоящее изобретение относится к способу получения обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина соединений. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает стадии получения модифицированных, образованных из лигнина компонентов, получаемых в процессе варки, и их направление на стадию разложения, включающую окислительный крекинг (крекинг и окисление) или восстановительный крекинг (крекинг и восстановление) с помощью катализатора или с помощью электроокисления. После очистки и необязательного анелирования полученное обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение предпочтительно дополнительно окисляют в окислительно-восстановительно активное соединение, такое как моноциклический или бициклический гидрохинон и/или хинон, и необязательно дополнительно дериватизируют. Кроме того, настоящее изобретение относится к соединениям, получаемым способом, предлагаемым в настоящем изобретении, к агрегату для проведения способа, предлагаемого в настоящем изобретении, и к способу применения указанного агрегата на современном целлюлозном и/или бумажном предприятии.

Лигнин вместе с целлюлозой и хитином входит в число наиболее распространенных встречающихся в природе органических материалов (Sitte et al., 2002; S. 353-356). Всего лигнин составляет примерно 30% неископаемого органического углерода и 20-35% сухой массы древесины (W. Voerjan et al. (2003). "Lignin biosynthesis". *Ann. Rev. Plant Biol.* 54 (1): 519-549). Обычно термин "лигнин" означает фенольные макромолекулы, которые состоят из разных мономерных структурных блоков. Они являются жесткими биополимерами, которые являются частью стенок клеток растений и приводят к лигнификации клеток растений. На предприятиях примерно 20-30% сухой массы состоит из лигнина. Он заполняет объем в стенках клеток, образованных целлюлозными, гемицеллюлозными и пектиновыми компонентами, в особенности в трахеидах ксилемы. Обычно лигнин ковалентно связан с гемицеллюлозой и поэтому сшивает растительные полисахариды, придавая механическую прочность стенкам клеток и тем самым растению в целом (Chabannes, M.; et al. (2001). "In situ analysis of lignins in transgenic tobacco reveals a differential impact of individual transformations on the spatial patterns of lignin deposition at the cellular and subcellular levels". *Plant J.* 28 (3): 271-282). Поэтому все большему количеству предприятий требуется лигнин.

Примерно 50% древесины, потребляемой в глобальном масштабе, используют для производства деревянных каркасных конструкций и различных целлюлозных и/или бумажных продуктов (Gellerstedt, G., 2009. *The worldwide wood resource*, in: Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G., (Eds.), *Pulp and paper chemistry and technology, Volume 1, Wood chemistry and wood biotechnology*. Walter de Gruyter, Berlin, Germany). Основным способом получения (бумаги) пульпы являются различные химические процессы варки, из которых процесс крафт-варки (кратко "крафт-процесс") является чаще всего используемым процессом. Несмотря на использование лишь в меньшем масштабе, процесс сульфитной варки (обычно называемый, как "сульфитный процесс") также имеет экономическое значение. В обоих в качестве побочных продуктов процесса варки получают множество модифицированных, образованных из лигнина молекул, таких как крафт-лигнин или лигносульфонат. Кроме того, в данной области техники также разработаны другие процессы, например, "натронная варка", которая дает натронный лигнин, или процессы, включающие органические растворители, такие как "органосольвентный". Однако на практике их используют редко. Еще реже используют другие процессы варки, такие как "процесс парового взрыва", "процесс аммиачного взрыва волокон" и "процесс с использованием горячей воды".

Любая химическая варка направлена на растворение и удаление лигнина и гемицеллюлозы и высвобождение целлюлозных волокон древесины. Обычно в этом процесс также (частично) разрушается гемицеллюлоза (Brannvall, 2009 *Overview of pulp and paper processes*, in: Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G., (Eds.), *Pulp and paper chemistry and technology, Volume 2, Pulping chemistry and technology*. Walter de Gruyter, Berlin, Germany), примерно 70 миллионов тонн лигнина и/или производных лигнина во всем мире получают с помощью крафт-процесса, что составляет более 80% от общего количества полученного лигнина. Сульфитная варка с помощью сульфитного процесса предшествовала крафт-процессу, но в значительной степени была заменена крафт-процессом вследствие увеличенной прочности целлюлозных волокон, образующихся в крафт-процессе.

В настоящее время примерно 99% модифицированного лигнина, получаемого с помощью крафт-или сульфитного процесса, направляют на сжигающие установки, размещенные на целлюлозном и/или бумажном предприятии. Полученное тепло используют в качестве внутреннего источника энергии предприятия. Тепло, выделяющееся при сгорании лигнина и/или производных лигнина, используют для выработки пара и энергии, что обычно делает соответствующее предприятие энергетически автономным.

Однако избыточное предложение лигнина является общим явлением, например, на современных предприятиях для крафт-варки, поскольку такие предприятия стали энергетически более эффективными. При этом в качестве источника энергии для работы такого предприятия требуется меньшее количество лигнина (J. Lora, 2008. *Industrial commercial lignins: sources, properties and applications*, in: Belgacem, M.N., Gandini, A., (Eds.), *Monomers, polymers and composites from Renewable Resources*. Elsevier, Amsterdam.). Предполагается, что эта тенденция будет продолжаться в будущем.

Для уменьшения избыточного предложения лигнина были предложены и исследованы генетически

модифицированные растения, состоящие из древесины с пониженным содержанием лигнина. Однако было установлено, что состояние окружающей среды оказывает на содержание лигнина более сильное влияние, чем исследованные генетические модификации (E.L. Tilstona, et al., Genetic modifications to lignin biosynthesis in field-grown poplar trees have inconsistent effects on the rate of woody trunk decomposition. *Soil Biology and Biochemistry* 36 (11), November 2004; S. 1903-1906). По этой и другим причинам не ожидается, что генетические модификации, дающие растения с меньшим содержанием лигнина, приведут к уменьшению производства органического лигнина, так что предполагается, что лигнин останется обильным побочным продуктом производства целлюлозы и/или бумаги. Избыточное предложение лигнина даже может быть усилено, поскольку на предприятиях по биологической переработке (на которые целлюлозная биомасса перерабатывается в жидкое топливо) в качестве побочного продукта образуется значительно большее количество лигнина, чем могут использовать локальные потребляющие установки (A.J. Ragauskas et al., Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery Science, 16 May 2014: Vol. 344, Issue 6185, pp.).

Лигниновый материал, обычно получаемый в качестве побочного продукта процессов варки, например, крафт-лигнин или лигносульфонат, состоит из многочисленных сложных производных лигнина. Обычно "лигносульфонаты" образуются из варочного щелока сульфитного процесса (сульфитной варки) или могут быть получены с помощью так называемого последующего сульфирования образованных из лигнина полимеров, полученных с помощью крафт-процесса (сульфатной варки).

В настоящее время модифицированные, образованные из лигнина компоненты, такие как лигносульфонаты, в основном используются, как диспергирующие средства и связующие в строительстве, горнодобывающей промышленности и сельском хозяйстве. В качестве диспергирующих средств лигносульфонаты шире всего используются в смеси с бетоном, тогда в качестве связующего сажа и уголь шире всего применяются при добыче меди. На потребность на рынках продаж сильно влияет общее экономическое положение. Некоторые эксперты прогнозируют, что потребление лигносульфонатов будет умеренно возрастать со средней годовой скоростью, равной примерно 2,5%, до конца 2016 г. Однако конкурирующие продукты, вероятно, снизят потребность в лигносульфонатах. Следовательно, можно ожидать, что суммарное предложение лигносульфонатов будет дальше увеличиваться в соответствии с увеличением количества модифицированных производных лигнина, обусловленным всегда растущей промышленностью по производству бумаги и более эффективными целлюлозными и/или бумажными предприятиями.

Следовательно, превращение избыточного немодифицированного полимерного лигнина, образующегося, например, при производстве целлюлозы и/или бумаги, может быть источником получения материала с добавленной стоимостью. Такой подход является востребованной областью для исследований. В связи с этим объектом настоящего изобретения является способ получения материала с добавленной стоимостью с использованием в качестве исходного материала (не)модифицированного полимерного лигнина.

Эта задача решена с помощью заявленного объекта. В частности, задача, лежащая в основе настоящего изобретения решена в соответствии с первым объектом способом по п.1 формулы изобретения, предпочтительно включающим стадии (A)-(F). Вторым объектом настоящего изобретения являются обладающие низкой молекулярной массой образованные из лигнина соединения, которые получаемы способом, соответствующим первому объекту. Третьим объектом настоящего изобретения является агрегат, который позволяет провести стадии (C)-(F) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Первым объектом настоящего изобретения является способ получения по меньшей мере одного обладающего низкой молекулярной массой ароматического образованного из лигнина соединения, где способ включает предоставление лигноцеллюлозного материала (стадия A). Лигноцеллюлозный материал предпочтительно является рубленным. Такой материал направляют на процесс варки на последующей стадии (B). На стадии (C) пульпу, полученную на стадии (B), отделяют на стадии выделения пульпы из технологического потока, получаемого в процессе варки на стадии (B), для получения в основном не содержащего пульпу технологического потока. Этот в основном не содержащий пульпу технологический поток включает модифицированные, образованные из лигнина компоненты, гемицеллюлозу, неорганический материал, такой как реакционноспособные реагенты. На ней в основном не содержащий пульпу технологический поток, который содержит модифицированные, образованные из лигнина компоненты, можно получить в виде одного-единственного технологического потока или можно разделить по меньшей мере на два (парциальных) технологических потока. На последующей стадии способа (D) фракцию модифицированных, образованных из лигнина компонентов, содержащихся (альтернатива D.1) в технологическом потоке, полученном на стадии (C), или (альтернатива D.2) по меньшей мере в одном по меньшей мере из двух (парциальных) технологических потоков, полученных на стадии (C), выделяют из технологического потока (потоков) и других их компонентов (например, гемицеллюлозу и/или продукты ее гидролиза).

Затем выделенную фракцию модифицированных, образованных из лигнина компонентов, полученных на стадии (D), направляют на химическое разложение на стадию (E), где стадию химического разложения (E) можно провести с помощью (альтернатива E.1) окислительного крекинга (крекинг и окисле-

ние) модифицированных, образованных из лигнина компонентов в присутствии гомогенного катализатора, включающего металлический или металлоидный компонент. Термины "окислительный крекинг (крекинг и окисление)" и "крекинг и окисление" можно использовать в настоящем изобретении взаимозаменяемым образом. Альтернативно стадию химического разложения (E) можно провести (в случае альтернативы E.2) с помощью восстановительного крекинга (крекинга и восстановления) модифицированных, образованных из лигнина компонентов в присутствии гетерогенного катализатора, включающего металлический или металлоидный компонент. Термины "восстановительный крекинг (крекинг и восстановление)" и "крекинг и восстановление" можно использовать в настоящем изобретении взаимозаменяемым образом. В заключение (в случае альтернативы E.3) модифицированные, образованные из лигнина компоненты можно направить на электроокисление, предпочтительно в щелочном или кислом растворе. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, характеризуется своей заключительной стадией (F), где полученные образованные из лигнина продукты, полученные на стадии (E), направляют на стадию выделения. При этом целевые соединения, т.е. обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения, можно очистить путем отделения, например, от обладающих большей молекулярной массой ароматических лигниновых компонентов и/или предпочтительно от других не образованных из лигнина остаточных компонентов, включая, например, неорганические реакционноспособные реагенты.

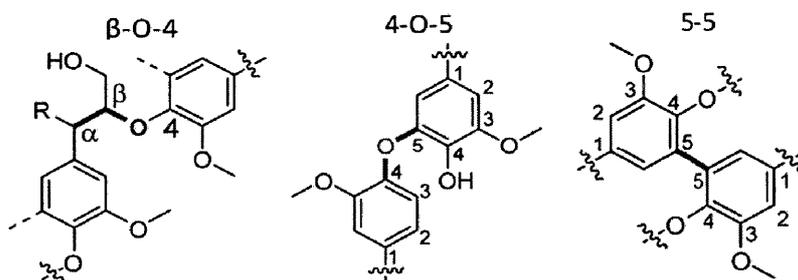
Таким образом, настоящее изобретение основано на беспрецедентной комбинации современных крупномасштабных процессов производства целлюлозы и/или бумаги в качестве источника огромных количеств модифицированных, образованных из лигнина компонентов, представляющих собой побочные продукты таких процессов. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает превращение или разложение указанных модифицированных, образованных из лигнина компонентов (в качестве побочных продуктов процесса варки (стадия (B)) в обладающие низкой молекулярной массой образованные из лигнина соединения и их последующее выделение, т.е. путем проведения стадии очистки от остаточного материала. Указанный способ дает обладающие низкой молекулярной массой образованные из лигнина соединения, предпочтительно обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения. Они предпочтительно обладают низкой полидисперсностью, что обусловлено методикой стадии заключительной очистки (F). При использовании указанной комбинации, предлагаемой в настоящем изобретении, установленные стадии способа производства целлюлозы и/или бумаги можно проводить перед стадиями превращения первоначально образованного из лигнина материала по меньшей мере в одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение. Путем использования современных химических методик такие соединения затем можно дополнительно модифицировать и/или дериватизировать. Следовательно, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, объединяет два отдельных процесса, т.е. путем использования побочных продуктов процесса варки в качестве исходного материала для последующего получения обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина соединений. Таким образом, затраты энергии можно уменьшить и можно уменьшить потребление возобновляемых ресурсов и ресурсы с успехом можно использовать для получения (в идеальном случае на объединенном предприятии) обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина соединений. Эти соединения могут выступать в качестве предшественников для получения, например, окислительно-восстановительно активных соединений, которые ранее (экономично) можно было получать только из невозобновляемых источников (например, с помощью нефтехимических технологий).

Следовательно, настоящее изобретение относится к способу получения по меньшей мере одного обладающего низкой молекулярной массой ароматического образованное из лигнина соединения, предпочтительно с низкой полидисперсностью. Указанную низкую полидисперсность в основном можно обеспечить с помощью по меньшей мере одной стадии выделения (F), например фильтрования или экстракции, с выделением желательных модифицированных, образованных из лигнина продуктов, полученных разложением на стадии (E). Таким образом, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, относится к химически хорошо определенным органическим соединениям, т.е. специальным материалам. В частности, их можно подвергнуть дополнительной дериватизации, например в окислительно-восстановительно активные соединения в предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения. Само по себе настоящее изобретение относится к способу, предлагаемому в настоящем изобретении, обеспечивающему получение продуктов, образовавшихся на стадиях реакции (A)-(F), и необязательно на дополнительных последующих стадиях. В способе в качестве исходного материала используется возобновляемый и распространенный источник лигноцеллюлозного материала. Обычно продукт, полученный на стадиях реакции (A)-(F), сам по себе коммерчески применим. Продукт, полученный на стадии (F), необязательно дополнительно дериватизируют для получения соединений характерной природы, например, окислительно-восстановительно активных соединений, которые затем можно использовать с успехом и для различных целей.

"Лигнин" в настоящем изобретении обычно означает образованную из древесины гетерогенную фенольную макромолекулу или скорее группу фенольных макромолекул растительного происхождения, которая (которые) состоит или состоят 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) простыми эфирными (С-О-С) связями, такими как "β-О-4", "4-О-5", и, в меньшей степени, "1-О-4". Чаще всего встречающейся ковалентной связью в натуральном лигнине из древесины мягких и твердых пород обычно является связь "β-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", "β-5", "β-β" и "β-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 "β-О-4", "4-О-5" и "5-5" представлены ниже:



"Структурный блок" 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 лигнин. (Фенольный) обычно содержит 9 атомов углерода (C₉) или, реже, 8 атомов углерода (C₈). 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 C₉ или C₈ структура не меняется во время процесса модификации натурального лигнина, например, с помощью варки.

В качестве производного натурального лигнина "модифицированный образованный из лигнина компонент" является молекула 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 мономерное или димерное целевое 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, используемых 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. Это 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 протекает 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.

Способ, соответствующий первому объекту настоящего изобретения, включает на своей стадии (А) предоставление лигноцеллюлозного материала растительного происхождения в качестве исходного материала. "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 $\beta(1\rightarrow4)$ 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.

Указанный лигноцеллюлозный материал обычно является исходным материалом для любого процесса варки в объекте с получением "пульпы". "Пulpа" в настоящем изобретении в основном содержит смесь (предпочтительно чистого) целлюлозного волокнистого материала, который не содержит лигнин или образованные из лигнина компоненты или содержит только небольшие остаточные количества лигниновых компонентов. Указанный 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 лигнин. 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, предлагаемый в настоящем изобретении, 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 EN 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.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает на своей стадии (B) обработку лигноцеллюлозного (исходного) материала, который предпочтительно является рубленым, с помощью процесса варки. "Процесс варки" в контексте настоящего изобретения означает процесс химического и/или механического отщепления целлюлозных волокон от других компонентов исходного лигноцеллюлозного материала процесса варки, таких как любая древесина, волокнистая культура или отходы бумаги. Указанный процесс варки обычно дает пульпу. Пульпа, в отличие от продуктов процессов получения пульпы, является побочным продуктом (характеризующим в основном целлюлозную фракцию) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Все же она может включать (небольшие) количества лигнина или его производных в качестве примесей в целлюлозном волокнистом материале.

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 процесса варки, используемого на стадии (B) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, может зависеть от типа образованных из лигнина компонентов, которые пригодны для использования в качестве промежуточного продукта до разложения и возможной дополнительной дериватизации. Модифицированные, образованные из лигнина компоненты, получаемые, как "побочные продукты" выбранного процесса варки можно использовать для дополнительной обработки (например, дериватизации) с помощью последующих реакций способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Таким образом, выбор процесса варки может определить целевые соединения, получаемые способом, предлагаемым в настоящем изобретении.

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. 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, необхо-

димые 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 путем, 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 вследствие химического отбеливания во время крафт-процесса.

Альтернативно 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 качестве дополнительной альтернативы "органосольвентный 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 живицу. "Процесс Alcell" является одним из самых хорошо известных органосольвентных процессов. Он включает растворение лигнина в этаноле или смесях этанол/вода. Преимуществом органосольвентного 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. Органосольвентный процесс обычно дает органосольвентный лигнин в виде модифицированных, образованных из лигнина компонентов, которые можно использовать на последующих стадиях реакции, предлагаемых в настоящем изобретении. Органосольвентный 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 органосольвентного процесса является стоимость регенерации растворителя.

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 органосольвентного процесса. Кроме того, в процессе не используется сера и также возможно разделение технологических потоков.

Пиролиз лигноцеллюлозного материала (в качестве дополнительной альтернативы стадии (B)) 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 C₈-, а не C₉ 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.

Некоторые другие методики выделения (модифицированного) лигнина из древесины или расти-

тельной 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 на стадии (B), 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 для стадии (B) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, 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 кислоты и процесс окисления в щелочной среде могут дать модифицированные, образованные из лигнина компоненты с молекулярно-массовыми распределениями, сходными с наблюдающимися у органосольвентного лигнина.

Кроме того, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает на своей стадии (C) стадию выделения пульпы, полученной на стадии (B), из технологического потока, получаемого на стадии (B) (и, таким образом, из рассмотренных модифицированных, образованных из лигнина компонентов) на стадии выделения пульпы. Тем самым, технологический поток, полученный на стадии (B), 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 (ii) пульпу, которая в настоящем изобретении в основном содержит смесь (обогащенного) целлюлозного волокнистого материала. Фракцию пульпы можно отделить на стадии (C) в виде сухого вещества или в виде содержащего пульпу потока. 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 (D) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

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 стадии (B), 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.

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 (B), предлагаемых 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 соединение. В связи с этим и "модифицированные, образованные из лигнина компоненты" и "образованные из лигнина соединения", предлагаемые в настоящем изобретении, означают образованный из лигнина материал.

"Образованный из лигнина компонент" в контексте настоящего изобретения означает молекулу лигнина, которая обработана с помощью процесса варки на стадии (B) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Таким образом, его можно модифицировать, например, по молекулярной массе и/или растворимости в воде. Обычно внутримолекулярные связи, такие как простые эфирные связи, разрываются в лигнине. Таким образом, макромолекулы обычно уменьшаются по размеру, т.е. по молекулярной

массе. В отличие от этого, "природная" молекула лигнина исходного материала, т.е. лигнин, который (еще) не модифицирован с помощью процесса варки, обычно крупнее, модифицированные, образованные из лигнина компоненты. Кроме того, или альтернативно, в молекулу лигнина можно ввести гидрофильные группы, такие как сульфонатные группы. Следовательно, типичные модифицированными образованными из лигнина компонентами являются, например, крафт-лигнин и лигносульфонат, но также и другие производные лигнина, полученные в последующих процессах варки входят в объем настоящего изобретения, такие как органосольвентный лигнин. Ими могут быть, например, натронная варка, которая дает натронный лигнин, процессы включающие органические растворители, такие как органосольвентный с получением органосольвентного лигнина и даже менее распространенные процессы, такие как процесс парового взрыва или процесс аммиачного взрыва волокон и процесс с использованием горячей воды с получением соответствующего модифицированного лигнина. Поэтому модифицированные, образованные из лигнина компоненты обычно используются в настоящем изобретении для обозначения производных лигнина в отличие от обладающего низкой молекулярной массой образованного из лигнина соединения, которое является предпочтительным продуктом способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

(Химическое) "производное" обычно представляет собой соединение, которое образовано из аналогичного соединения по химической реакции. Таким образом, производное в настоящем изобретении означает соединение, которое можно представить, как полученное из другого соединения, если один атом или группа атомов заменена другим атомом или группой атомов, или термин может означать структурный аналог. Термин "структурный аналог" обычно используется в органической химии.

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 однонаправленно 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.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает стадию (С) выделения пульпы из технологического потока на стадии (В) варки. Обычно при варке лигнина 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 стадии (С) 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 стадии (В), 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 стадии (С) предпочтительно может дополнительно включать выделение целлюлозы из жидкости, которая не выдута в качестве части выдутаго остаточного целлюлозного каркаса, например, диспергированных волокон целлюлозы. Отделение пульпы на стадии (С) может включать использование особых сит или сеток, и/или отделение центрифугированием. Сита обычно сгруппированы 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 стадии (С). Указанный не содержащий пульпу поток, который в настоящем изобретении направляют для дальнейшей обработки на стадии (D), обычно называют "черным щелоком" (вследствие его цвета) при использовании крафт-процесса или "коричневым щелоком" при использовании сульфитного процесса на стадии (В). 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 любом процессе варки, например, в кислой или щелочной среде, и образуются меньшие кусочки гемицеллюлозы, такие как фрагменты поли- или олигосахарида или даже его моно- или дисахарида, которые обычно все растворяются в варочной жидкости и/или в технологическом потоке. Кроме того, в основном не содержащем пульпу технологическом потоке могут содержаться (не)органические соли, как остаточные компоненты реакционноспособных реагентов, используемых в процессе варки, такие как карбонат натрия и/или сульфат натрия.

На стадии (D) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, фракцию модифицированных, образованных из лигнина компонентов отделяют от указанных выше компонентов в основном не содержащего пульпу технологического потока, получаемого на стадии (С). Технологический поток, полученный на стадии (С), поступающий на стадию (D), можно использовать в виде одного потока (в соответствии с альтернативой D.1) или в виде по меньшей мере двух потоков (в соответствии с альтернативой (D.2)).

При получении двух или большего количества (парциальных) потоков (в соответствии с альтернативой D.2), можно устанавливать, какое количество модифицированных, образованных из лигнина компонентов дополнительно обрабатывают способом, предлагаемым в настоящем изобретении. Следовательно, разделение потока в случае альтернативы (D.2) 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 (E) и (F) или его (обычное) использование для сжигания с целью получения энергии (например, для целлюлозного предприятия).

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 регулируемым таким образом, чтобы определенные части потока, полученного на стадии (С), 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.

На стадии (D) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, все или часть фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов выделяют из одного (альтернатива (D.1)) или по меньшей мере из одного по меньшей мере из двух технологических потоков (альтернатива (D.2)). В случае альтернативной стадии (D.1) выделение фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов из одного технологического потока можно регулировать с помощью используемых средств выделения, например, путем изменения используемых параметров (например, количество осаждающего реагента, pH, характеристики экстракции или фильтрации, которые определяют настройки на стадии (D.1)). Следовательно, стадия (D.1) менее изменчива, чем стадия (D.2) и для нее необходимы более сложные меры регулирования. Таким образом, разделение потока продукта на парциальные потоки продукта добавляет гибкость для регулирования подходящих фракций, содержащихся во в основном не содержащем пульпу технологическом потоке. Поэтому в случае альтернативной стадии (D.2) выделение фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов проводят для одного или большего количества парциальных потоков, полученных на стадии (C). Выделение, т.е. регулируемое удаление фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов из технологического потока (потоков) альтернативно при необходимости можно провести для всех парциальных технологических потоков. Обычно в основном не содержащий пульпу технологический поток, полученный на стадии (C), разделяют на два парциальных технологических потока и один из них направляют на выделение фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов из технологического потока и других парциальных технологических потоков, используемых для сжигания и/или других целей.

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

Используется или не используется фильтрация на стадии (D) может зависеть от того, растворяются ли модифицированные, образованные из лигнина компоненты в жидкой фазе или суспендируются в виде твердых компонентов. Фильтрация 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.

"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 (D), диспергированные или суспендированные модифицированные, образованные из лигнина компоненты, полученные на стадии (B). Отсечку фильтра устанавливают такой, чтобы она была подхо-

дядшей 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 фильтрование на стадии выделения (D) может быть комбинацией (разных) стадий фильтрования. 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 фильтрование, 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 фильтрованием. Например, поскольку крафт-процесс обычно дает модифицированные, образованные из лигнина компоненты (крафт-лигнин), обладающие меньшей молекулярной массой, чем в сульфитном процессе, фильтрование 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 (D).

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 (D) 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.

Выделение фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов на стадии (D) 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.

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 (D) можно провести путем добавления катиона, предпочтительно двух- или многовалентного катиона, наиболее предпочтительно кальция.

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.

Осаждение на стадии (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 (B) и затем направить, например, на осаждение известью.

На стадии (E) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, выделенную фракцию модифицированных, образованных из лигнина компонентов, полученных на стадии (D), 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 (E) 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 (G) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Химическое разложение включает (альтернатива E.1) окислительный крекинг (крекинг и окисление) модифицированных, образованных из лигнина компонентов, выделенных на стадии (D). Обычно такое разложение проводят в присутствии гомогенного основанного на ионе металла или основанного на металлоиде катализатора.

В случае альтернативной стадии (E.2) восстановительный крекинг (крекинг и восстановление) используют для разложения модифицированных, образованных из лигнина компонентов в присутствии гетерогенного основанного на ионе металла или основанного на металлоиде катализатора.

В случае альтернативы (E.3) указанная стадия характеризуется электроокислением модифицированных, образованных из лигнина компонентов в щелочном или кислом растворе.

Альтернативно разложение можно провести ферментативно (E.4). Другой возможностью является использование фотоокисления (E.5). В соответствии с дополнительной альтернативой разложение можно провести в ионных жидкостях (E.6).

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 (A).

Разложение может привести к образованию неоднородной группы образованных из лигнина про-

дуктов, 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 (E), предпочтительно не содержат более крупные (олигомерные) модифицированные, образованные из лигнина фрагменты, а только модифицированные, образованные из лигнина мономеры и димеры. Обладающие большей молекулярной массой модифицированные, образованные из лигнина компоненты, подвергнутые превращению на стадии (E), 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.

Обычно "крекинг" описывает любой тип диссоциации молекул под действием, например, тепла, катализаторов, электрических токов и/или растворителей. "Крекинг" выделенной фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов, например лигносульфонатов, означает реакцию, лежащую в основе разложения, или разложение на стадии (E.1) или (E.2). 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 (E) 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 (E.1). 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 (E.1) и (E.2). Он обычно позволяет повысить скорость химической реакции вследствие наличия катализатора, снижающего энергию активации.

Предпочтительными катализаторами для окисления (модифицированных) образованных из лигнина компонентов на стадии (E.1) 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 (E.1), 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 гомогенный катализатор растворяют в растворе.

Гетерогенные катализаторы, представляющие интерес для стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают TiO_2 , Pt/TiO_2 , Fe(III)/TiO_2 , $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , CH_3ReO_3 , Cu-Ni , Cu-Mnm , Cu-Co-Mn , Cu-Fe-Mn , $\text{Cu-Ni-Ce/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Mn/Al}_2\text{O}_3$.

Гомогенные катализаторы, представляющие интерес для стадии (E.1) 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 (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают Mn(TSPc)Cl , Fe(TSPc)C , $\text{Fe(TF}_3\text{PP)Cl}$, CoTSPc , FeTSPc , Rh(TSPP) , $\text{Fe(TF}_5\text{PP)Cl}$ 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., Guilard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, CA, 2003; Vol. 11, p 161).

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают катализаторы - Шиффовы основания, в особенности металлосаленовые катализато-

ры. Ими являются все более перспективные катализаторы окисления лигнина и модифицированных, образованных из лигнина компонентов. Термин "сален" означает [N,N'-бис(салицилиден)этан-1,2-диаминато]. Металлосаленовые катализаторы, представляющие интерес в качестве катализаторов на стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают Co(сален), [(pyg)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 (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают непорфириновые или катализаторы - Шиффовы основания, включая металло-TAML (тетраамидный макроциклический лиганд), -DTNE (1,2-бис-(4,7-диметил-1,4,7-триазадициклонон-1-ил)этан) и -TACN (1,4,7-триметил-1,4,7-триазадициклононаноновые) катализаторы. Металл, например, можно выбрать из группы, включающей железо или марганец. Катализаторы, применимые на стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают Mn(IV)-Me₄DTNE и Mn(IV)-Me₄TACN.

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 (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают SiW₁₁Mn(III), BW₁₁Co(III), PW₁₁Ru(IV), гетерополианион-5-Mn(II), альфа-[SiVW₁₀O₄₀]⁵⁻, Na_{5(+1,9)}[SiV_{1(-0,1)}MoW_{10(+0,1)}], LaMnO₃, LaCoO₃, H₂MoO₄ и Fe₂(MoO₄)₃. POMs можно использовать в качестве катализаторов вместе с O₂ или H₂O₂ в качестве окислителей.

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают простые катализаторы на основе солей металлов. Их обычно можно использовать вместе с O₂ в качестве окислителя. Катализаторы на основе солей металлов, представляющие интерес в качестве катализаторов на стадии (E.1) 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, CuSO₄, CuSO₄/FeCl₃, Cu(OH)₂/FeCl₃, Fe₂O₃, NaBr 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксильный радикал (TEMPO), CuO и CoO.

Гомогенные катализаторы, применимые на стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, дополнительно включают различные катализаторы, включая гексацианорутенат(II), Ru(CN)₆⁴⁺, трис-(4,4'-диметил-2,2'-бипиридин)железо(II) и [Cu(phen)(OH)₂].

В принципе, стадию (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно провести с использованием любого из указанных выше гомогенных катализаторов.

В случае альтернативной стадии (E.2) 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). Катализатором, обычно использующимся на стадии (E.2), 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.

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.

Гетерогенные катализаторы, применимые для восстановительного крекинга (крекинга и восстановления) лигнина, включают, без наложения ограничений, Cu-CrO, Ni Ренея, Rh, Pd, FeS, Co-Mo, Ni-Mo, Co-Mo-P, Fe₂O₃, Mo, Ni-Mo-P, Mo₂N, Ni-W, Rh-Co, Ni-Cu, NiO-MoO₃, MoO₃Ru, M или M-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, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, 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-C₆H₁₀)RhCl]₂, наночастицы родия, [(C₆H₆)Ru₄H₄]Cl₂, [(Ru(C₅H₅)Cl(PPDS))₂], NaBH₄ + I₂ и RuCl₂(PPh₃)₃.

Для стадии (E.3) "электроокисление" означает окисление на поверхности электрода и/или в электрическом (электрохимическом) элементе. Предпочтительно, если любой такой гальванический элемент, использующийся на стадии (E.3), 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.

Ферментативное разложение на стадии (E.4) 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 *Phaeochaete chrososporium* или *Rusporogus cinnabarinus*.

Фотоокисление (E.5) может включать облучение модифицированных, образованных из лигнина компонентов видимым или ультрафиолетовым излучением, обычно при длине волны, равной до 500 нм.

Альтернативно модифицированные, образованные из лигнина компоненты можно направить на реакции разложения в ионных жидкостях на стадии (E.6) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. 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.

Кроме того, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает на своей стадии (F) стадию выделения, где желательные обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения отделяют от (остаточных) обладающих большей молекулярной массой ароматических образованных из лигнина 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. Реакции разложения исключают с помощью стадии (E) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, которая характеризуется условиями проведения, которые приводят к опасности повторной полимеризации разложившегося образованного из лигнина материала. Тем не менее, любые такие побочные продукты могут образоваться на стадии (E), которые необходимо исключить на последующих стадиях способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Компоненты кроме желательных целевых обладающих меньшей молекулярной массой ароматических образованных из лигнина лигнина соединений отбрасывают, например, для сжигания, или рециркулируют на другую стадию разложения (например, вторую реакции разложения на стадии (E)).

Целевое соединение способа, предлагаемого в настоящем изобретении, представляет собой обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение. "Образованное из лигнина обладающее низкой молекулярной массой ароматическое соединение" предпочтительно представляет собой молекулу, которая соответствует или образована из (мономерного) структурного блока натурального лигнина или представляет собой гомо- или гетеродимер таких (мономерных) структурных блоков. Такие целевые соединения образованы из натурального лигнина путем его модификации, проведенной на стадии (B) ("варки"), которая дает фракцию модифицированных, образованных из лигнина компонентов в качестве промежуточных продуктов способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Затем стадия разложения (E) дает обладающие низкой молекулярной массой целевые соединения.

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 описываемую чередующимися ординарными и двойными связями в кольцевой системе. Эта конфигурация обычно обеспечивает делокализацию электронов пи-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 полуторных 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.

Предпочтительно, если ароматические целевые соединения способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включают 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.

Обладающее низкой молекулярной массой образованное из лигнина ароматическое соединение, предназначенное для выделения на стадии (F), предпочтительно представляет собой ароматическое соединение, которое 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 обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение основано на мономере или, альтернативно, гомо- или гетеродимере полимерного натурального лигнина, который можно было модифицировать в процессе варки на стадии (B) 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 (B). "Мономеры" натурального полимера лигнина обычно обладают ароматической природой (например, содержат ароматическую кольцевую систему), но могут обладать другим специфическим химическим характером. Обычно целевое соединение включает одну образованную из бензола (замещенную) ароматическую кольцевую систему.

Обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, т.е. обычно мономер, включающий одну ароматическую кольцевую систему, или димер, включающий обычно два (неаннелированных) ароматических кольца, следует отделить на стадии (F) от других компонентов, полученных разложением на стадии (E), например, фрагментов, не являющихся мономерными или димерными целевыми соединениями, 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 (B) в качестве промежуточных продуктов способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Такие фрагменты обычно не считаются обладающими низкой молекулярной массой целевыми соединениями 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 стадии (B). Однако такие фрагменты могут значительно различаться по размеру и по своей молекулярной массе, как различаются образованные из лигнина компоненты.

На стадии (F) мономерные или димерные целевые соединения (полученные в реакции разложения, например, лигносульфоната, на стадии (E)) отделяют от других фрагментов стадии разложения (E). Мономерные или димерные целевые соединения, которые необходимо выделить, обычно представляют собой моноциклические фенольные производные или включают два таких мономерных фрагмента, каждый из которых содержит индивидуальные (неаннелированные) фенольные кольцевые системы, соответственно. В димерном целевом соединении 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.

Мономерные или димерные соединения, выделенные на стадии (F), можно дополнительно модифицировать в настоящем изобретении. Их можно, например, окислить или химически модифицировать по другим реакциям, которые могут привести к модифицированным схемам замещения или модифицированной кольцевой структуре, например, дать аннелированные кольцевые системы, например, дать образованные из нафталина или антрацена соединения. Таким образом, обладающие низкой молекулярной массой соединения, выделенные на стадии (F) можно направить на другие химические реакции и таким образом можно включать функциональные группы или ароматические кольцевые системы, не содержащиеся в модифицированных, образованных из лигнина компонентах, полученных на стадии (B). Они

могут, например, находиться в более высоком или более низкой 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. Обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения, выделенные на стадии (F), или продукты их дериватизации можно использовать в промышленности, например, в качестве окислительно-восстановительно активных соединений или для любых других целей.

В принципе, любой лигноцеллюлозный материал из любого растения можно использовать в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. Исходный лигноцеллюлозный материал способа, полученный на стадии (A), предпочтительно может быть основан на древесине с низким содержанием диоксида кремния и смолы, более предпочтительно на древесине северных пород, еще более предпочтительно основан на группе, включающей древесину бука, сосны, березы, эвкалипта и ели, наиболее предпочтительно основан на буковой древесине. Исходный лигноцеллюлозный материал способа, полученный на стадии (A), предпочтительно получают в виде рубленого материала, более предпочтительно в виде древесной щепы. Обычно в крафт-процессе, который можно использовать на стадии (B) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно использовать более широкий диапазон источников волокон, чем в большинстве других процессов варки, которые альтернативно можно использовать в настоящем изобретении (такой как сульфитный процесс). Соответственно в крафт-процессе обычно используют все типы древесины из любого растения, включая более смолистые виды деревьев (таких как южная сосна) и даже недревесные виды, такие как бамбук и кенаф.

В предпочтительном варианте осуществления способа, предлагаемого в настоящем изобретении, процесс варки на стадии (B) 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 стадии (B) для получения (модифицированной) образованной из лигнина фракции. Крафт-процесс или, альтернативно, сульфитный процесс являются предпочтительными в качестве стадии (B) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Крафт-процесс можно провести в виде альтернативы (B.1) в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. Крафт-процесс может включать подстадии (a) необязательно предварительной обработки паром (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала, где (предпочтительно рубленый) лигноцеллюлозный материал предпочтительно смачивают и предварительно нагревают паром, (b) добавления (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала к водному раствору щелочи, включающему реагенты для крафт-варки, один или большее количество реагентов, предпочтительно выбранных из группы, включающей сульфид, сульфгидрил или соль и полисульфид (и, обычно по меньшей мере один сульфат также дополнительно содержится в растворе щелочи), (c) варки (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала, который получен (например, суспендированным и/или диспергированным) в указанном водном растворе щелочи, и (d) необязательно сульфонирование лигноцеллюлозного материала в присутствии, например, раствора серной кислоты и/или триоксида серы.

В отличие от крафт-процесса, сульфитный процесс называют альтернативной стадией способа (B.2). Сульфитный процесс может включать подстадии (a) необязательно предварительной обработки паром (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала, где (предпочтительно рубленый) лигноцеллюлозный материал предпочтительно смачивают и предварительно нагревают паром, (b) добавления (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала к водному, предпочтительно кислому раствору, включающему сульфит и/или бисульфит, и (c) варки (предпочтительно рубленого) лигноцеллюлозного материала, который получен (например, диспергированным и/или суспендированным) в указанном водном, предпочтительно кислом растворе.

Таким образом, стадия (B) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включает процесс, который обычно можно использовать в качестве начальной стадии производства целлюлозы и/или бумаги. Соответственно и крафт-процесс (стадия B.1), и сульфитный процесс (стадия B.2) 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 стадии (B) 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.

"Процесс производства целлюлозы и/или бумаги" обычно представляет собой промышленный процесс производства целлюлозы и/или бумаги на целлюлозном и/или бумажном предприятии. "Пульпа" в

настоящем изобретении в основном предпочтительно содержит (обогащенный) целлюлозный волокнистый материал, полученный, например, из древесины, волокнистых культур или отходов бумаги. Процесс варки дает предпочтительно чистый целлюлозный волокнистый материал (пульпу). Обычно пульпа находится в форме волокон, она не растворяется, а диспергируется или суспендируется в жидкости, используемой в процессе варки. Вследствие ее волокнистой формы пульпу обычно отделяют на стадии (С) 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 (D).

Обычно задачей любого процесса производства целлюлозы и/или бумаги 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 (С-С) являются более стабильными, чем связи кислород-углерод (С-О) при условиях, обычно используемых для разрыва связей 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 стадия (В). 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 стадии (В) 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 стадии (В) процесса варки. 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 стадии (С) способа, предлагаемого в настоящем изобретении).

Настоящее изобретение отличается тем преимуществом, что его можно легко использовать на своей стадии (В) 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), который ранее в основном не был доступен для другого применения, кроме использования в качестве источника энергии. При необходимости в настоящем изобретении также можно использовать меньшую часть образованной из лигнина фракции, полученной на стадии (С), 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 для самых разных целей. Некоторые из них ранее можно было получить в данной области техники только с помощью нефтехимических технологий.

Крафт-процесс на стадии (В.1) обычно представляет собой проводимый при более высоком рН процесс варки в присутствии водного раствора, содержащего один или большее количество солевых или несолевых реагентов, выбранных из группы, включающей сульфид, сульфгидрил и полисульфид. Обычно также добавляют один или большее количество сульфатов. На необязательной подстадии (а) стадии (В.1), 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 (b). 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.

На подстадии (b) 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". Использующиеся реакционноспособные реагенты могут регулировать рН и/или предоставлять нуклеофильные сульфидные (S^{2-}) и/или бисульфидные (HS^-) ионы и/или фрагменты. Обычно указанный обрабатывающий раствор включа-

ет 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 (B) в меньших количествах, обычно представляют собой один или большее количество из следующих: карбонат натрия, сульфат натрия, тиосульфат натрия, хлорид натрия, и карбонат кальция.

На подстадии (b) 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 (c)), проводимого в сосуде. Для подстадии (b) 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 предпочтительно 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 (b) в крафт-процессе, и аналогично соответствующий водный раствор кислоты для сульфитного процесса, определяется, как "варочный щелок" на подстадии (c). При пропитке на подстадии (b) 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.

На подстадии (c) стадии (B.1) 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 прочность 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 двойной: он может стимулировать и ускорять расщепление простых эфирных связей между соседними структурными блоками 3-мерной полимерной структуры лигнина и уменьшает степень нежелательной конденсации.

Модифицированные, образованные из лигнина компоненты, полученные на подстадии (c) стадии (B.1), обычно называют "крафт-лигнином". Эти компоненты являются в основном несulfированными или по меньшей мере менее sulfированным, чем "лигносульфонат", полученный в сульфитном процес-

се. 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.

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 (d) необязательно можно добавить к стадии (B.1). 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 сульфировуют, 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 (d) 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 (d) 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 (d) (которую также можно обозначить, как "постсульфирование" крафт-лигнина).

Подстадию сульфирования (d) крафт-процесса (B.1) 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 (E) с последующим выделением (очисткой) на стадии (F). Соответственно наибольшая часть модифицирован-

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

В случае альтернативной стадии способа (В.2), предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал можно направить на сульфитный процесс, включающий подстадии (а) необязательно предварительной обработки паром рубленого лигноцеллюлозного материала, где предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал смачивают и предварительно нагревают паром, (b) получение водного, предпочтительно кислого раствора, включающего сульфит и/или бисульфит, и (с) варку предпочтительно рубленого лигноцеллюлозного материала в указанном водном, предпочтительно кислом растворе.

Сульфитный процесс, использующийся на стадии (В.2), предлагаемой в настоящем изобретении, является другим процессом варки. 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, использующимися в процессе варки, могут быть сульфиты (SO_3^{2-}) и/или бисульфиты (HSO_3^-) в зависимости от рН. При более низком рН, т.е. в сильно кислой среде, таком как менее рН 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 рН равно 2,5 или менее. При сульфитной варке с более значительным рН (при рН выше 2,5 или, более предпочтительно, выше рН 4) в качестве противокатионов обычно используют одновалентные ионы, такие как ионы натрия или аммония. Сульфитную варку предпочтительно проводят в кислой среде, предпочтительно при рН ниже 5, предпочтительно при рН 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 рН, включая щелочную среду при рН примерно от 7 до 12.

Водный, предпочтительно кислый содержащий сульфит и/или бисульфит раствор, использующийся в качестве "варочного щелока" для 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".

Лигноцеллюлозный материал можно ввести во взаимодействие с реакционноспособными варочными реагентами в течение более 3 ч, предпочтительно от 4 до 14 ч. Температура обычно равна выше 120°C , предпочтительно находится в диапазоне от 130 до 160°C в зависимости от использующихся реакционноспособных реагентов и их концентраций.

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

"Лигносульфонат" является сложной (гетерогенной) смесью модифицированных, образованных из лигнина компонентов, т.е. растворимых в воде анионных образованных из лигнина полиэлектролитов, которые содержат функциональные группы $-\text{SO}_3\text{H}$. 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, бурильных 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.

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 стадии (В). Указанный щелок (технологический поток, выходящий со стадии (В)) обычно также содержит большую часть гемицеллюлозы и/или продуктов ее гидролиза (поли-, олиго и/или моносахариды) в растворенной форме.

Предпочтительно, если рН водного раствора щелочи на подстадии (b) стадии (В.1) равен >10 . Более предпочтительно, если рН на подстадии (b) стадии (В.1) равен >12 . Температура водного раствора щелочи на подстадии (b) стадии (В.1) обычно ниже 100°C , например, находится в диапазоне от 70 до 90°C .

На подстадии (b) (В.2) значение рН водного, предпочтительно кислого раствора предпочтительно равно от 1 до 5 и более предпочтительно от $1,5$ до 4 . Температура водного (предпочтительно кислого) раствора на подстадии (b) стадии (В.2) также обычно ниже 100°C , например, равна от 70 до 90°C .

Предпочтительно, если сульфид и/или сульфат, содержащийся в кислом растворе, используемом на стадии (В.1), или сульфит или бисульфит, содержащийся в водном предпочтительно кислом растворе, используемом на стадии (В.2), является солью с противокатионом, предпочтительно выбранным из группы, включающей катионы натрия, кальция, магния и аммония. Сульфгидрильный и/или полисульфидный реагент, используемый на стадии (В.1), предпочтительно представляет собой органический несоловой реагент.

Предпочтительно, если "варку" на подстадии (c) стадии (В.1) проводят в сосуде высокого давления ("варочном котле") в течение не менее 2 ч при температуре, равной не ниже 150°C . Варку на подстадии (c) стадии (В.2) 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 (c) стадии (В.1) или (В.2) более 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 (c) стадии (В.1) крафт-процесса проводят при температуре, равной от 150 до 190°C , предпочтительно от 170 до 180°C . Подстадию сульфитного процесса (c) стадии (В.2) предпочтительно проводят при температуре, равной от 120 до 170°C , более предпочтительно при температуре, равной от 130 до 160°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 (c) крафт-процесса (В.1) предпочтительно проводят в течение от 2 до 24 ч, предпочтительно от 3 до 5 ч. Подстадию (c) сульфитного процесса (В.2) предпочтительно проводят в течение от 4 до 24 ч, предпочтительно от 4 до 6 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.

Предпочтительно, если подстадию (c) стадии (В.1) или (В.2) 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.

Образованную из лигнина фракцию любого процесса варки можно направить на стадию выделения

(С) для ее дополнительной обработки с целью получения обладающего низкой молекулярной массой целевого соединения. В частности, "крафт-лигнин" после проведения подстадий (а)-(с) крафт-процесса на стадии (В.1) или "лигносульфонат" после проведения сульфитного процесса на стадии (В.2), или "сульфированный крафт-лигнин" после проведения подстадий (а)-(d) крафт-процесса на стадии (В.1) можно использовать для обработки на стадии (С).

Далее в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, проводят стадии отделения пульпы на стадии (С) из технологического потока и затем отделение фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов на стадии (D) от других компонентов, содержащихся в технологическом потоке.

Стадию (С) можно провести по любой подходящей методике выделения, предпочтительно выбранным 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.

Стадию (D), 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, противопоток, отпаривание, ионный обмен, осаждение двух- или многовалентными катионами, такими как катионы кальция (которые можно ввести, например, в виде гидроксида кальция), осаждение с помощью CO_2 в кислом растворе или любую их комбинацию. Предпочтительно, если отделение проводят с помощью любого типа экстракции или фильтрования, предпочтительно с помощью ультрафильтрования и/или нанофильтрования.

Ультрафильтрование и/или (в зависимости от размера изолируемых образованных из лигнина компонентов) нанофильтрование предпочтительно можно использовать на стадии (D). При ультрафильтровании обычно используют поры размером 2-100 нм и значение молекулярной массы отсечки, равное примерно 5 кДа. Нанофильтрование обычно означает режим фильтрования на основе пор размером 1-2 нм и значения молекулярной массы, равного 0,1-5 кДа. Соответственно ультрафильтрование 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 молекулярной массой, удерживаемой при выбранном значении отсечки устройством для ультрафильтрования, затем можно дополнительно обработать на стадии (D).

Кроме того, оставшиеся компоненты образованной из лигнина фракции в технологическом потоке, обладающие молекулярной массой, меньшей значения отсечки, выбранного для начального ультрафильтрования, можно отделить от других компонентов в технологическом потоке. Например, технологический поток можно направить на другую стадию фильтрования с меньшим значением отсечки, чем выбранное для начальной стадии ультрафильтрования, например, с помощью дополнительного меньшего значения отсечки для ультрафильтрования и/или нанофильтрования. Таким образом можно выделить образованные из лигнина компоненты с молекулярной массой, меньшей, чем значение отсечки для первой стадии фильтрования и более значительным, чем значение отсечки для второй стадии фильтрования. 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 фильтрования) до 5000, 6000, 8000 или 10000 Да (значение отсечки первой стадии фильтрования). 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 (E). Соответственно, две стадии ультрафильтрования или ультрафильтрования и нанофильтрования 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 компо-

нентов) предпочтительно основывать на двух стадиях ультрафильтрации, приводящих, например, к диапазону молекулярных масс выделенных образованных из лигнина компонентов, составляющему от 6000 до 15000 Да или от 8000 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, используемого на стадии (D), 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 5 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.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения стадия (E.1) включает окисление модифицированных, образованных из лигнина компонентов, предпочтительно в присутствии гетерогенного или гомогенного катализатора или комбинации катализаторов. Предпочтительно, если окислительный крекинг (крекинг и окисление) модифицированных, образованных из лигнина компонентов проводят. Окислительный крекинг (крекинг и окисление) предпочтительно проводят в одном реакционном сосуде, предпочтительно одновременно. "Крекинг" и, в частности, "окислительный крекинг (крекинг и окисление)" и "восстановительный крекинг (крекинг и восстановление)" при использовании в настоящем изобретении предпочтительно означает одностадийные каталитические реакции по разрушению или диссоциации больших молекул на их меньшие фрагменты путем диссоциации ковалентных связей большей молекул с помощью окисления ("окислительный крекинг (крекинг и окисление)") или восстановления ("восстановительный крекинг (крекинг и восстановление)"). При этом молекулы вводят во взаимодействие с водным раствором, включающим катализатор (который может быть растворен или суспендирован в нем).

Термин "крекинг" также можно использовать 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 псевдооживленные 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.

Модифицированные, образованные из лигнина продукты также можно поместить в условия проведения "крекинга" в соответствии с его определением, хотя термин "крекинг" предпочтительно и обычно означает "окислительный крекинг (крекинг и окисление)" или "восстановительный крекинг (крекинг и восстановление)", определенный выше.

Аналогичные реакции крекинга в контексте настоящего изобретения с успехом можно использовать для модификации образованного из лигнина материала, полученного на стадии (D), получаемого из возобновляемых источников.

Стадию (E.1) (окислительный крекинг (крекинг и окисление)) обычно проводят в присутствии окислительного реагента, такого как воздух, O₂ или H₂O₂ и предпочтительно катализатора или смеси катализаторов, который/которые предпочтительно обладает/обладают гетерогенной природой, например

для реакции крекинга, но также может обладать гомогенной природой. Примеры гомогенных и гетерогенных катализаторов, представляющих интерес для окислительного крекинга (крекинга и окисления) на стадии (E.1) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, приведены выше.

Предпочтительно, если катализатор может включать ион металла, предпочтительно выбранный из группы, включающей Co(II), Cu(II), Fe(II) и Fe(III), более предпочтительно Fe(III). Альтернативно 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 (E.1) 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 (E.1) 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). В частности, при использовании катализаторов на основе Cu(II) (гомогенных или гетерогенных) их можно регенерировать, например, путем осаждения сульфида и последующего фильтрования.

(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 (E.1) 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 (D).

Предпочтительно, если окислительный крекинг (крекинг и окисление) на стадии (E.1) можно проводить в присутствии катализатора на основе металла, в частности, содержащего Cu(II) или Fe(III) катализатора. Альтернативно, можно использовать включающий Co(II) катализатор. Катализатор можно выбрать из группы, включающей гетерогенный катализатор или гомогенный катализатор. Катализатор на основе металла, в частности, содержащий Cu(II) или Fe(III) катализатор, предпочтительно представляет собой соль (металла).

Реакцию окислительного крекинга (крекинга и окисления) предпочтительно проводят при повышенных температуре и/или давлении.

Реакцию на стадии (E.1) 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 (D), 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 (E.1), 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 $p(O_2)$, более предпочтительно от 4 до 5 бар $p(O_2)$. В кислой среде, $p(O_2)$ 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 (F) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. На стадии извлечения спирт, предпочтительно метанол, предпочтительно регенерируют путем нагревания и выпаривания. Стадию регенерации предпочтительно проводят после стадии выделения (F) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Температура предпочтительно равна не ниже 150°C, более предпочтительно не ниже 170°C. Реакцию можно провести в растворе при непрерывном перемешивании, например, со скоростью, равной примерно 10 об/мин или более, предпочтительно равной примерно 50 об/мин или более, например, равной примерно 100 об/мин или даже более, например, не менее 500 или 1000 об/мин, в частности в зависимости от размера реактора. Указанное окисление в присутствии содержащей кислород среды можно провести в реакторе с псевдооживленным 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 псевдооживленным слоем менее желательные или нежелательные побочные продукты, не представляющие собой целевые ароматические или фенольные соединения, предпочтительно наблюдаются реже, что предпочтительно для стадии (E) способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

В качестве альтернативы разложение на стадии (E) можно провести с помощью восстановительного крекинга (крекинга и восстановления) фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов, выделенных на стадии (D), которую проводят в присутствии восстановительного реагента (альтернатива E.2). Восстановительным реагентом предпочтительно является водород или спирт в качестве донора H. Для таких реакций в восстановительных условиях обычно также требуется 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).

Например, восстановительный крекинг (крекинг и восстановление) фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов, выделенных на стадии (D), 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 (D), 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 ос-

новном) 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.

В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения стадии (B) (деструкция) и (E) (разложение) можно объединить, что предпочтительно не требует стадий (C) и (D). Объединенный режим реакции деструкции/разложения (стадии (B) и (E) объединяют) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно можно, но не обязательно провести путем использования стадии (E.2) в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. При этом натуральный лигноцеллюлозный материал, предоставленный на стадии (A), 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 лигнина (моно- или димерных) соединений.

Кроме того, разложение на стадии (E) можно провести с помощью электроокисления (альтернатива E.3). "Электроокисление" определяется, как электрохимический процесс, в котором реакция окисления происходит в случае приложения электрического поля между двумя электродами, например, рабочим электродом и противозлектродом, чтобы произошла реакция окисления. "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 металлы, 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.

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

В другом варианте осуществления разложение альтернативно можно провести биотехнологическими средствами, например, путем ферментативного разложения лигнина. При этом обычно разлагаются целлюлоза и гемицеллюлоза, и обладающие низкой молекулярной массой образованные из лигнина компоненты можно с успехом получить с помощью химического разложения. Их можно выделить из целлюлозной и гемицеллюлозной фракции средствами, раскрытыми в настоящем изобретении.

Кроме того, стадия выделения (F) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, является другой стадией очистки и выделения, которая может предпочтительно включать фильтрование и/или экстракцию, предпочтительно фильтрование. Фильтрование можно выбрать из группы, включающей ультрафильтрование и нанофильтрование, которое можно провести с помощью ячейки ультрафильтрования

и/или нанофильтрация, предпочтительно включающей секцию предварительного фильтрации для повышения эффективности стадии фильтрации (например, исключения блокирования мембраны, например, обладающими большей молекулярной массой образованными из лигнина компонентами). Также можно использовать ячейки ультрафильтрации с перемешиванием, описанные в публикации Duval et al. (Holzforschung 2015, 69, 127-134). Предпочтительно, если ячейка ультрафильтрации и/или нанофильтрации 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 ультрафильтрации и одной или большего количества последующих ячеек нанофильтрации, предпочтительно с уменьшением значений отсечки, можно использовать для фракционирования полученных образованных из лигнина продуктов разложения, полученных на стадии (E). Продукты разложения, полученные на стадии (E), обычно можно фракционировать в растворе или можно выделить в виде высушенного вещества и затем при необходимости повторно растворить.

Предпочтительно, если после ультра- и/или нанофильтрации можно провести дополнительные стадии очистки для повышения чистоты обладающего меньшей молекулярной массой ароматического образованного из лигнина целевого соединения, предлагаемого в настоящем изобретении. Например, диатомовое фильтрование 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.

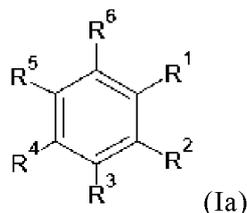
Вторым объектом настоящего изобретения являются обладающие низкой молекулярной массой образованные из лигнина соединения, которые получаемы способом, соответствующим первому объекту.

Предпочтительно, если целевое соединение, полученное на стадии (F) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, включает одно или два ароматических (карбоциклических) кольца, разделенных мостиком или непосредственно соединенных связью (бифенильное соединение). Целевое соединение, включающее одно ароматическое кольцо, обычно образовано из мономера модифицированного лигнинового компонента-предшественника, как промежуточного продукта способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Целевое соединение, включающее два ароматических кольца обычно получают из двух ковалентно связанных мономеров (димера) модифицированного лигнинового компонента-предшественника, как промежуточного продукта способа, предлагаемого в настоящем изобретении.

Целевые соединения, 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 (A) 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.

Ароматическое кольцо (кольца) обладающего низкой молекулярной массой ароматического образованного из лигнина соединения 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 обычно замещено по меньшей мере в двух положениях функциональной группой, где функциональная группа предпочтительно представляет собой алкоксигруппу или гидроксигруппу. Соединение, 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 обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, предлагаемое в настоящем изобретении, описывается общей формулой (Ia)

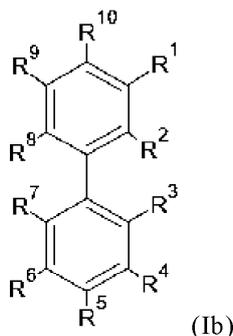


в которой каждый из R^1 - R^5 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, обязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, обязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, обязательно замещенную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

в которой по меньшей мере один из R^1 , R^3 или R^5 предпочтительно обозначает гидроксигруппу или линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу; и

R^6 выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -карбоксигруппу, линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу и линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу.

Или по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение описывается общей формулой (Ib)

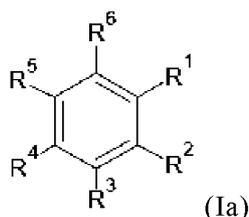


каждый из R^1 - R^9 независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, обязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, линейный или разветвленный, обязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный, обязательно замещенный C_1 - C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный, обязательно замещенный C_1 - C_6 -карбоксилалкил, линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил;

в которой R^5 предпочтительно обозначает гидроксигруппу или обязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу; и

R^{10} выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -карбоксигруппу, линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -альдегидную группу и линейную или разветвленную, обязательно замещенную C_1 - C_6 -спиртовую группу.

Альтернативно по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, предлагаемое в настоящем изобретении, можно описать общей формулой (Ia)

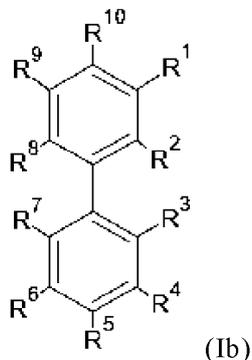


в которой каждый из R^1 - R^5 независимо выбран из группы, включающей H, обязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, обязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, обязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; в которой предпочтительно по мень-

шей 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 по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение описывается общей формулой (Ib)



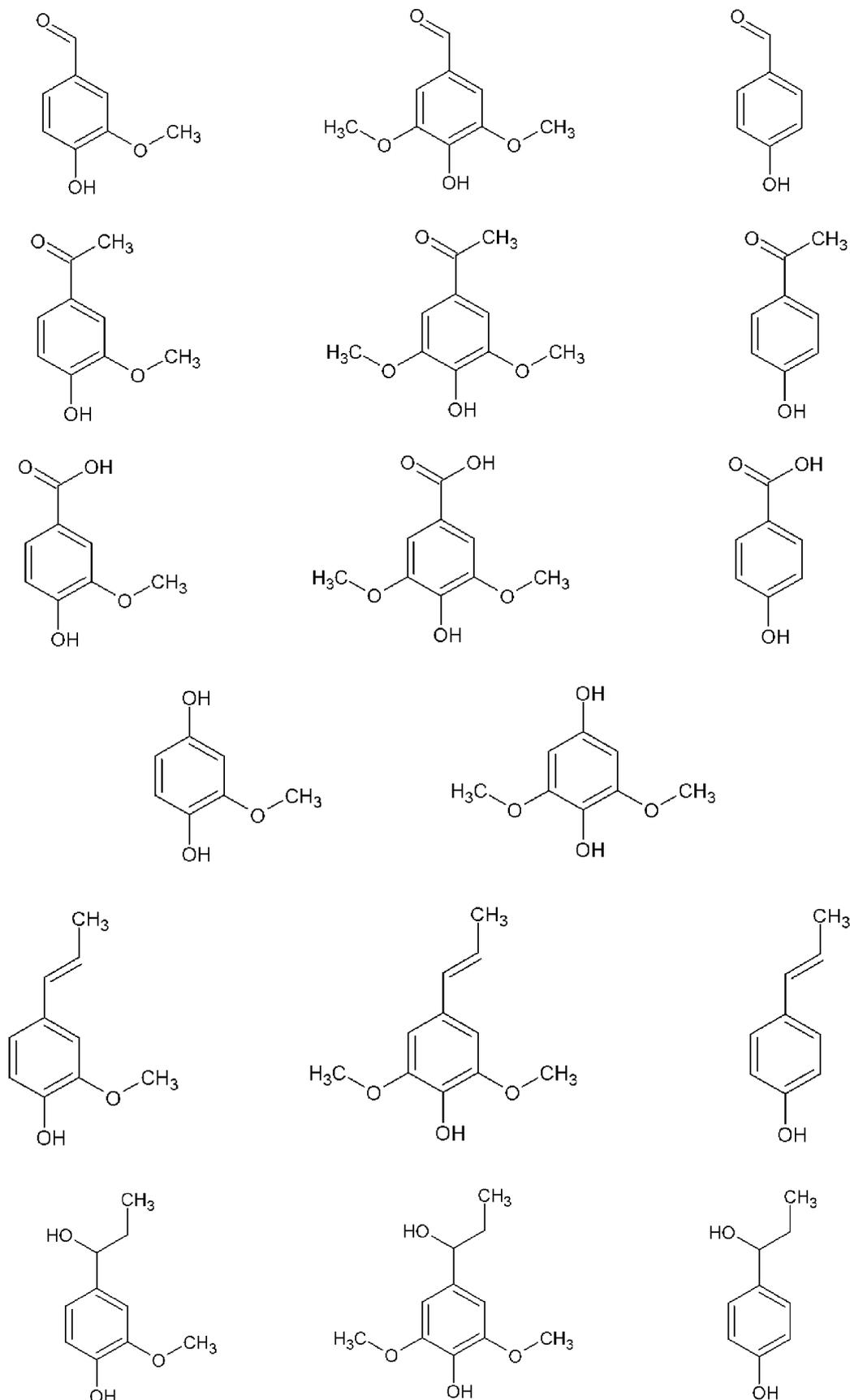
каждый из R^1 - R^9 независимо выбран из группы, включающей H, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкил, необязательно замещенный C_1 - C_6 -алкенил, галоген, необязательно замещенную C_1 - C_6 -алкоксигруппу, аминогруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; в которой R^5 предпочтительно обозначает гидроксигруппу 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 -OH. "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, пропилксигруппу, 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 H или алкильную группу, определенную выше. "Галоген" означает фтор, хлор, бром или йод. Термины "амин" и "аминогруппа" означают незамещенные и замещенные амины, т.е. группы формулы -NR¹R²R³, в которой R¹, R² и R³ независимо выбраны из группы, включающей H и алкильную группу или другую функциональную группу. Термин включает "аминогруппу" (-NH₂). Типичным ионом аминогруппы является -NH₃⁺. Термин также включает первичные амины, в которых один из R¹, R² и R³ обозначает алкильную группу или другую функциональную группу. Термин также включает вторичные амины, в которых два R¹, R² и R³ независимо выбраны из группы, включающей алкильную группу или другую функциональную группу. Термин также включает третичные амины, в которых все R¹, R² и R³ независимо выбраны из группы, включающей алкильную группу или другую функциональную группу. Термин "амид" означает группу формулы -RC(O)NR¹R², в которой R¹ и R² независимо выбраны из группы, включающей H, алкил или алкенил. "Нитрогруппа" означает -NO₂. "Оксогруппа" означает =O. Термин "карбонил" означает группу формулы -R¹C(O)R², в которой R¹ и R² независимо выбраны из группы, включающей отсутствие заместителя, связь, H, O, S, алкил или алкенил. "Фосфорил" означает -PO₃H₂. Типичными ионами фосфорила являются -PO₃H⁻ и -PO₃²⁻. "Фосфонил" означает -PO₃R₂, в которой каждый R независимо обозначает H или алкил, определенный в настоящем изобретении. Типичным ионом фосфорила является -PO₃K. "Цианид" означает -CN. "Сульфонил" означает -SO₃H. Типичным ионом сульфонила является -SO₃⁻.

Предпочтительно, если по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение 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, сириггол, 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



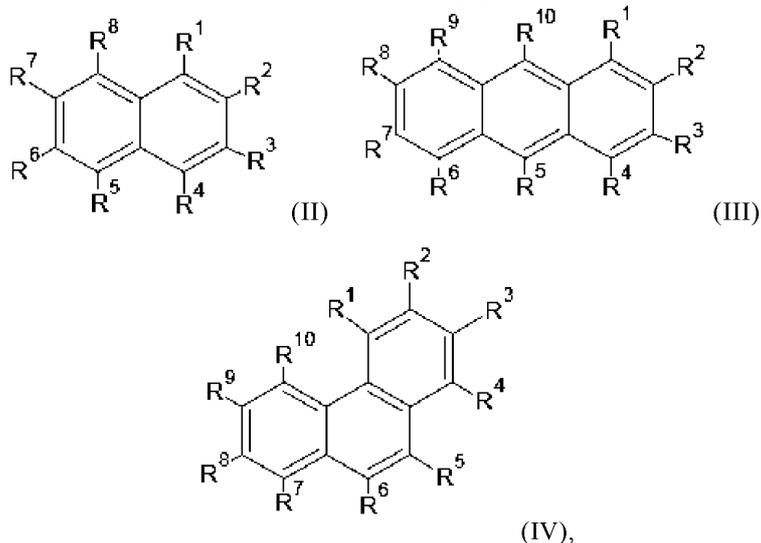
В предпочтительном варианте осуществления второго объекта настоящего изобретения, моноклическое соединение, полученное на стадии (F), дополнительно вводят в реакцию на стадии (G) и полу-

чают ароматическое би-или трициклическое соединение, тетрациклическое или пентациклическое соединение. 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.

Указанный тип реакции обычно известен, как аннелирование, которое служит в органической химии в качестве химической реакции, которая позволяет аннелировать две ароматические (моно-, ди- или п-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.

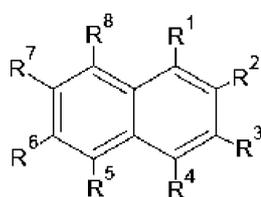
Предпочтительно, если по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, полученное на стадии (F), включает одно ароматическое кольцо и дополнительно обрабатывается на стадии (G), где указанное обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, включающее одно ароматическое кольцо, направляют на реакцию аннелирования, предпочтительно реакцию Дильса-Альдера или ацилирование по Фриделю-Крафтсу, где продуктом реакции аннелирования является обладающее низкой молекулярной массой ароматическое би- или трициклическое аннелированное ароматическое образованное из лигнина соединение, где указанное соединение описывается общей формулой (II), (III) или (IV)



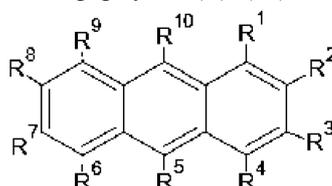
в которой каждый из R², R³, R⁵-R⁸ формулы (II) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно 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 в которой предпочтительно R¹, R⁴, R⁹ и R¹⁰ формулы (III) 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

R^7 - R^{10} формулы (IV) 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 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, 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.

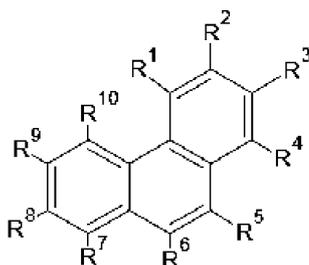
Альтернативно по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, полученное на стадии (F), включает одно ароматическое кольцо и дополнительно обрабатывают на стадии (G), где указанное обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, включающее одно ароматическое кольцо, направляют на реакцию аннелирования, предпочтительно реакцию Дильса-Альдера или ацилирование по Фриделю-Крафтсу, где продуктом реакции аннелирования является обладающее низкой молекулярной массой ароматическое би- или трициклическое аннелированное ароматическое образованное из лигнина соединение, где указанное соединение описывается общей формулой (II), (III) или (IV)



(II)



(III)



(IV),

в которой каждый из R^2 - R^7 формулы (II) 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, фосфонил, в которой по меньшей мере один из R^2 , R^4 , R^5 и R^7 обозначает гидроксигруппу или C_1 - C_3 -алкоксигруппу и R_1 и/или R_8 формулы (II) выбраны 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, каждый из R^2 - R^8 формулы (III) 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, фосфонил, в которой по меньшей мере один из R^2 , R^4 , R^5 , R^6 и R^8 обозначает гидроксигруппу или C_1 - C_3 -алкоксигруппу и R^1 , R^9 и/или R^{10} формулы (III) выбраны 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, каждый из R^2 - R^9 формулы (IV) 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, фосфонил, в которой по меньшей мере один из R^2 , R^4 , R^7 и R^9 обозначает гидроксигруппу или C_1 - C_3 -алкоксигруппу и R^1 и/или R^{10} формулы (IV) 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.

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 ацил-хлоридом 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.

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.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения моноциклические соединения, включающие только одно ароматическое кольцо, можно направить на реакции, которые увеличивают количество ароматических колец. Следовательно, соответствующее соединение подвергается аннелированию. Обычно "аннелирование" в органической химии означает химическую реакцию, в которой новое кольцо строится из другой молекулы, обычно другого кольца. Например, путем проведения реакции Дильса-Альдера, моноциклическое соединение, полученное на стадии (F), предлагаемой в настоящем изобретении, можно расширить и получить бициклическое, трициклическое, тетрациклическое или даже более крупное п-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 фенантрены. 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 может быть 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.

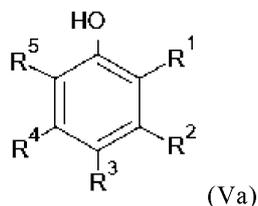
Конденсацию предпочтительно проводят до необязательного последующего окисления и получают окислительно-восстановительно активное соединение, или до дериватизации для исключения, например, стерических затруднений и обусловленных ими более низких выходов конденсированного и дериватизированного продукта. Дериватизация при использовании в настоящем изобретении применительно к соединениям, получаемым на стадии (F) или (G), направлена на улучшение растворимости и электрохимических характеристик.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, полученное на стадии (F) (или (G)), дополнительно модифицируют на стадии (H) путем окисления по меньшей мере одного обладающего низкой молекулярной массой ароматического образованного из лигнина соединения 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 проведение гомогенного катализа в присутствии NaOH. В указанном предпочтительном варианте осуществления обычно не требуется катализатор, включающий ион металла или металлоида.

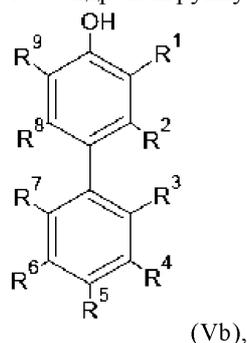
В одном варианте осуществления настоящего изобретения используют комплексы Co(II), поскольку они обладают высокой селективностью по отношению к хинонам. Например, можно использовать $(rug)Co(II)$ сален в присутствии O_2 при избыточном давлении, равном, например, не менее 3 бар. Такую

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 CH₂Cl₂. Указанное окисление дает окисленное обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, которое в настоящем изобретении обычно означает гидрохинон, предлагаемый в настоящем изобретении, и/или после дополнительного окисления хинон, предлагаемый в настоящем изобретении.

Предпочтительно, если стадия (H) дает по меньшей мере один гидрохинон (стадия H.1), описывающийся общей формулой (Va)



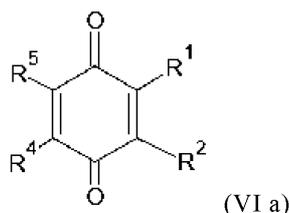
в которой каждый из R¹-R⁵ независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-карбоксиил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил и в которой один из R¹, R³ и R⁵ обозначает гидроксигруппу; или общей формулой (Vb)



в которой каждый из R¹-R⁹ 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-карбоксиил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил, и в которой R⁵ предпочтительно обозначает гидроксигруппу.

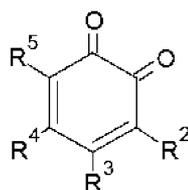
Указанный гидрохинон предпочтительно представляет собой окислительно-восстановительно активный материал, который может быть полезен в различных случаях.

В особенно предпочтительном варианте осуществления стадия (H) при более жестких условиях окисления, чем на стадии (H.1), дает по меньшей мере один хинон (стадия H.2) описывающийся любой из общих формул (VIa)-(VIb)



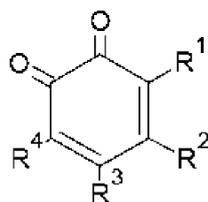
в которых каждый из R¹-R² и R⁴-R⁵ независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-карбоксиил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линей-

ную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; или



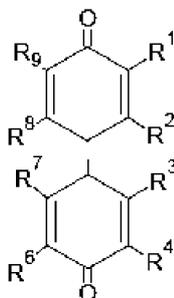
(VI b)

в которой каждый из R²-R⁵ 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-карбоксииалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; или



(VI c)

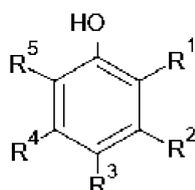
в которой каждый из R¹-R⁴ независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный C₁-C₆-карбоксииалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил; или



(VI d)

в которой каждый из R¹-R⁴ и R⁶-R⁹ 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-карбоксииалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил.

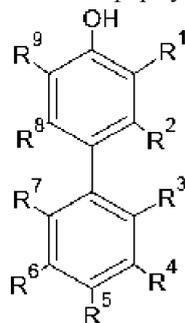
Альтернативно стадия (H) может давать по меньшей мере один гидрохинон (стадия H.1), описываемый общей формулой (Va)



(Va)

в которой каждый из R¹-R⁵ независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный

C₁-C₆-алкил, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил, и в которой один из R¹, R³ и R⁵ обозначает гидроксигруппу; или общей формулой (Vb)

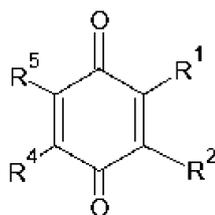


(Vb),

в которой каждый из R¹-R⁹ независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; и в которой R⁵ обозначает гидроксигруппу.

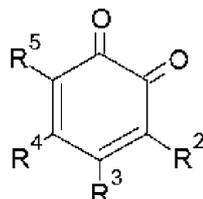
Указанный гидрохинон предпочтительно представляет собой окислительно-восстановительно активный материал, который может быть полезен в различных случаях.

В особенно предпочтительном варианте осуществления стадия (H) при более жестких условиях окисления, чем на стадии (H.1), дает по меньшей мере один хинон (стадия H.2), описывающийся любой из общих формул (VIa)-(VIb)



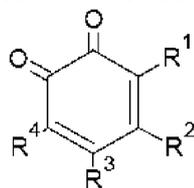
(VI a)

в которых каждый из R¹-R² и R⁴-R⁵ независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; или



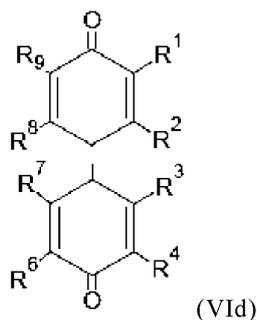
(VI b)

в которой каждый из R²-R⁵ независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; или



(VI c)

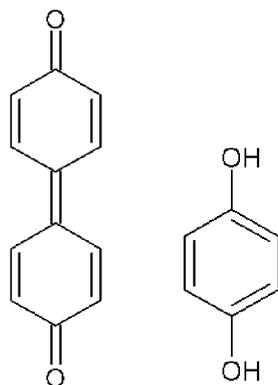
в которой каждый из R¹-R⁴ независимо выбран из группы, включающей необязательно замещенный C₁-C₆-алкил, необязательно замещенный C₁-C₆-алкенил, галоген, необязательно замещенную C₁-C₆-алкоксигруппу, аминогруппу, карбоксигруппу, нитрогруппу, фосфорил и фосфонил; или



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.

Предпочтительно, если по меньшей мере один гидрохинон, полученный на стадии (H.1), дополнительно окисляется, предпочтительно в батарее элементов аккумулятора или с помощью окислителя, необязательно в присутствии гетерогенного катализатора, на стадии (I) и образуется хинон, описываемый любой из формул (VI a)-(VI d), определенных в настоящем изобретении. Обычно это достаточно для получения гидрохинона, предлагаемого в настоящем изобретении и это соединение уже является восстановительно активным и его можно окислить или часть полного количества используемых молекул указанного гидрохинона может быть окисленной.

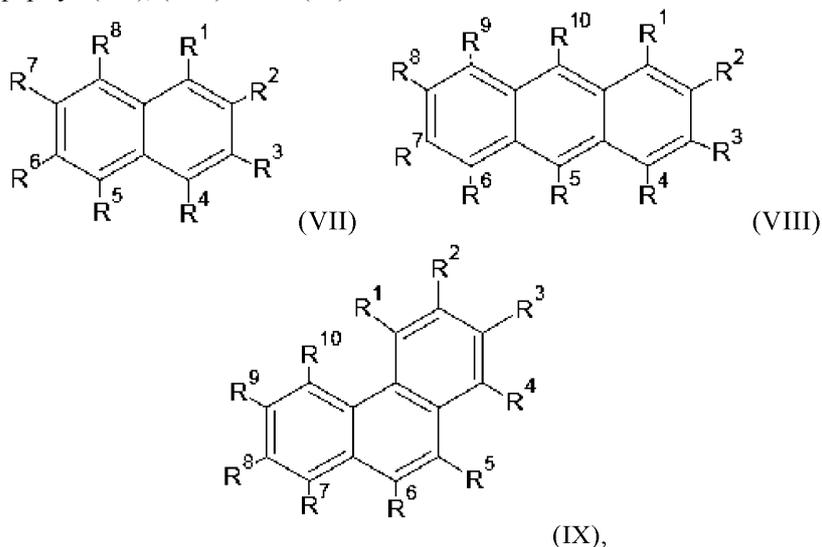
В предпочтительном варианте осуществления стадии (H) и необязательно стадии (I) дает соединение, описываемое одной или обеими из следующих структур



В другом предпочтительном варианте осуществления стадии (E) и (H) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно объединить в одну стадию. При этом, например, происходит (крекинг и) окисление модифицированного образованного из лигнина компонента (обычно альтернатива (E.1) или (E.3)), и мгновенно или одновременно компонент окисляется в гидрохинон и/или хинон, предлагаемый в настоящем изобретении. 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 гидрохиноны и/или хиноны, предлагаемые в настоящем изобретении. Такая объединенная стадия способа предпочтительно облегчается при использовании электроокисления на стадии (E.3), но также можно использовать облегченное катализатором окисление на стадии (E.1). 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 равно не менее 0,5 мА/см², более предпочтительно 1 мА/см², еще более предпочтительно не менее

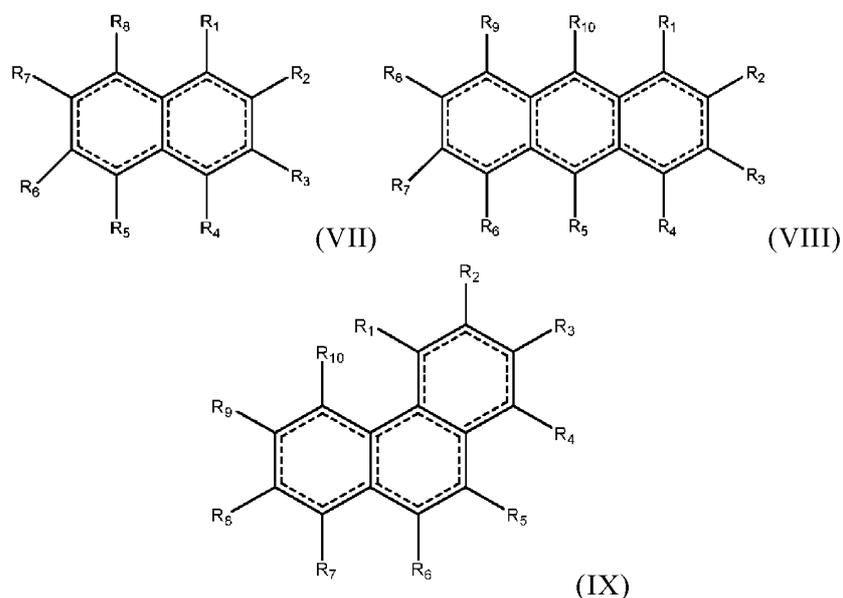
5, 10 или 100 мА/см².

Также предпочтительно, если обладающее низкой молекулярной массой ароматическое би- или трициклическое аннелированное соединение, полученное на стадии (G), дополнительно модифицируют на стадии (H) путем окисления по меньшей мере одного обладающего низкой молекулярной массой ароматического би- или трициклического аннелированного соединения в присутствии (i.) окислительного реагента, выбранного из группы, включающей H₂O₂, O₂ 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 R¹-R⁸ в формуле (VII) и/или каждый из R¹-R¹⁰ в формуле (VIII) и (IX) 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, 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.

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

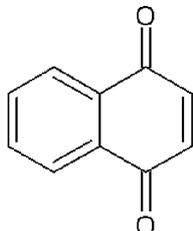


где каждый из R¹-R⁸ в формуле (VII) и/или каждый из R¹-R¹⁰ в формуле (VII) и (IX) независимо вы-

бран из группы, включающей Н, необязательно замещенный С₁-С₆-алкил, галоген, необязательно замещенную С₁-С₆-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, стадия (Н) может давать соединение, описываемое следующей структурой:



Также предпочтительно, если по меньшей мере один хинон и/или гидрохинон, полученный на стадии (F), (G), (H), (H.1), (H.2) или (H.1) и/или (I), направляют на стадию выделения и/или очистки (J) для отделения по меньшей мере одного хинона и/или гидрохинона от остаточных 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 отфильтрованный хинон и/или гидрохинон обычно представляет собой окислительно-восстановительно активное соединение. Окислительно-восстановительно активное соединение в контексте настоящего изобретения означает химическое соединение, которое может образовать пару окислительного и восстановительного реагентов, т.е. окислительно-восстановительную пару, которая участвует в конкретной реакции. Таким образом, указанное соединение предпочтительно является подходящим для любого электрохимического применения.

В предпочтительном варианте осуществления второго объекта настоящего изобретения по меньшей мере один хинон и/или гидрохинон дополнительно модифицируют путем проведения стадии дериватизации (K), где предпочтительно один или большее количество из следующих: водород, гидроксигруппу (ОН-), карбоксигруппу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный С₁-С₆-алкил (например, СН₃-), линейный или разветвленный, необязательно замещенный С₁-С₆-алкенил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную С₁-С₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный, необязательно замещенный С₁-С₆-аминоалкил, линейный или разветвленный, необязательно замещенный С₁-С₆-карбоксилалкил, линейную или разветвленную, необязательно замещенную С₁-С₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную, необязательно замещенную С₁-С₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, галоген, аминогруппу, группу amino-, амидную группу, нитрогруппу, оксогруппу, карбонил, фосфорил, фосфонил, цианидную или сульфонильную группу (SO₃H) (или другие группы) 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 или связана алкильным мостиком с арильной структурой, предпочтительно металльным мостиком. NO₂⁻ можно ввести, но это может быть менее предпочтительным с точки зрения стабильности полученных соединений.

В контексте настоящего изобретения мономерное ароматическое образованное из лигнина соединение, замещенное, например, одной или большим количеством групп SO₃H, OH и/или СН₃, можно использовать в качестве материала для электролита с низким потенциалом. Дополнительно или альтернативно, мономерное ароматическое образованное из лигнина соединение, замещенное одной или большим количеством -NO₂-группа, может давать материал для электролита с высоким потенциалом.

Применение лигнина в качестве исходного материала способа, предлагаемого в настоящем изобретении, обладает тем преимуществом, что соединения, полученные на стадиях (F), (G), (H), (I) и (J), предпочтительно уже включают С₁-С₆-алкоксигруппы (в частности, метоксигруппы или этоксигруппы), которые могут дополнительно придавать желательные характеристики, в частности, когда целевые соединения предназначены для использования в качестве окислительно-восстановительно активных соединений. В других случаях такие С₁-С₆-алкоксигруппы обычно можно вводить в соединения-предшественники только при значительных (технологических и/или финансовых) усилиях. Соединения, полученные на стадиях (F), (G), (H), (I) и (J), которые дополнительно модифицированы на стадии (K) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, таким образом, благоприятно могут содержать С₁-С₆-алкоксигруппы в качестве заместителей. Затем стадию модификации (K) можно использовать для введения дополнительных заместителей, представляющих интерес.

Модификации реакции 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.

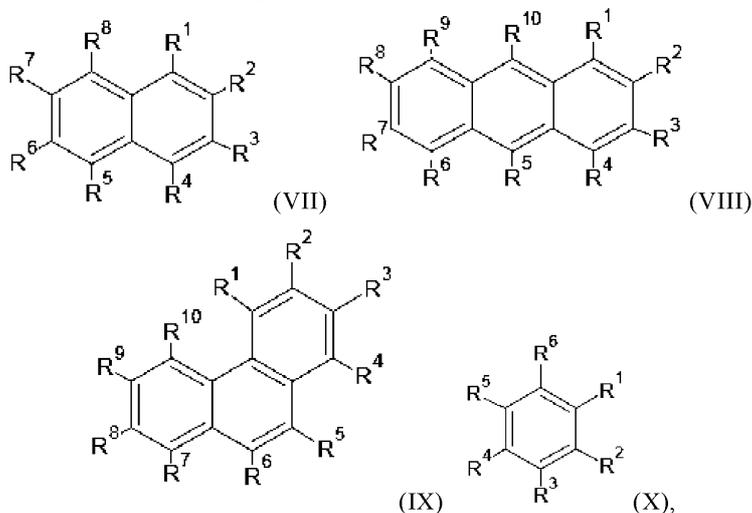
модификации, представляющей особый интерес в контексте настоящего изобретения.

Обычно сульфирование можно провести в присутствии концентрированного водного раствора серной кислоты или олеума. 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, $(CH_3)_3N$ или ДМФ (диметилформамид). Обычно сульфирование предпочтительно проводят при повышенных температурах вследствие повышения выходов. При этом повышенная температура означает равную не ниже $50^\circ C$, предпочтительно $100^\circ C$. Однако температура не столь высока, чтобы модифицированное соединение подвергалось пиролизу.

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

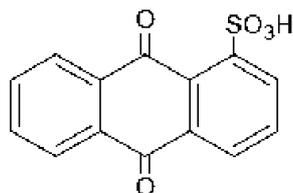
Окисленные аннелированные соединения предпочтительно представляют собой превосходные окислительно-восстановительно активные соединения, применимые для различных целей. Особенно важно, что их можно получить из возобновляемых источников и одновременно способствовать повышению стоимости продуктов, которые в противном случае являются побочными продуктами целлюлозной промышленности.

Модифицированные обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения, полученные на стадии (К) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно описываются любой общей формулой (VII), (VIII), (IX) или (X)



где каждый из R^1-R^8 в формуле (VII) и/или каждый из R^1-R^{10} в формуле (VIII) и (IX) и/или каждый из R^1-R^6 в формуле (X) 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, 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, или по меньшей мере один из R^7 и R^{10} , R^5 и R^6 или R^6 и R^2 обозначает гидроксигруппу или оксогруппу.

Например, стадия (К) способа, соответствующего второму объекту настоящего изобретения, предпочтительно может давать соединение, описываемое следующей структурой:



Получают обладающее низкой молекулярной массой ароматическое образованное из лигнина соединение, которое получаемо способом, предлагаемым в настоящем изобретении. Предпочтительно, если указанное соединение обладает структурой, определенной в настоящем изобретении. Соединение может представлять собой обладающий низкой молекулярной массой ароматический лигнин, получаемый

на стадии (F). Указанное соединение может выступать в качестве предшественника для любых из стадий (G)-(K). Следовательно, конечное соединение предпочтительно представляет собой ценное, например, окислительно-восстановительно активное соединение, полученное из возобновляемого источника лигно-целлюлозы.

В соответствии с приведенным выше типичный способ, предлагаемый в настоящем изобретении, может включать стадии, описанные ниже. На первой стадии (A) получают лигноцеллюлозный материал. Указанный 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 второй стадии (B) лигноцеллюлозный материал направляют 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, сульфидрил, 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°C до 170°C, например, 130°C-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 стадии (C) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, 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 (D) модифицированные, образованные из лигнина компоненты можно отделить от других компонентов технологического потока (потоков), например, с помощью ультра- и/или нано-фильтрования с подходящими значениями отсеки по молекулярной массе (такими как примерно 5 кДа для ультрафильтрования и 0,1-5 кДа для нанофильтрования).

Затем выделенные модифицированные, образованные из лигнина компоненты направляют на химическое разложение на стадии (E), 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 (F) обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина компоненты отделяют от обладающих более высокой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина лигнина компонентов и/или других не образованных из лигнина остаточных компонентов, например, путем ультра- или нанофильтрования. Использующиеся ультра- или нано-фильтры могут обладать значениями отсеки по молекулярной массе равными от 0,15 до 1 кДа или менее, например 0,5 кДа. Стадия отделения (F) может дополнительно включать очистку указанных обладающих низкой молекулярной массой ароматических образованных из лигнина лигнина компонентов, например, с помощью диафильтрования или экстракции, необязательно с последующей фракционной дистилляцией.

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-гидроксибензилового спирта, п-гидроксибензальдегидов и п-гидроксибензойной кислоты, или более предпочтительно ванилин, гваякол,

эвгенол, сириггол, фенол, сиреневый альдегид или их производные.

Моноциклические соединения можно направить на ацилирование по Фриделю-Крафтсу (или другую подходящую реакцию аннелирования) для получения аннелированных би- или трициклических соединений (или тетра- или пентациклических, или даже более крупных n-циклических соединений) на стадии (G) способа, предлагаемого в настоящем изобретении. Однако полученные соединения также можно направить на аннелирование на последующей стадии способа, например, после стадии (H).

(Необязательно аннелированные) обладающие низкой молекулярной массой образованные из лигнина соединения, полученные на стадии выделения/очистки (F) или стадии аннелирования (G) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, затем можно окислить на стадии (H) 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) . Стадия окисления (H) способа, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно может дать гидрохиноны (такие как бензогидрохиноны, нафтогидрохиноны или антрагидрохиноны).

Указанные гидрохиноны можно направить на дополнительную стадию окисления (I) и получить соответствующие хиноны. Окисление гидрохинона предпочтительно можно провести с помощью окислителя, необязательно в присутствии подходящего гетерогенного катализатора, такого как CuOAlO(OH) .

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, может включать по меньшей мере одну дополнительную стадию выделения/очистки (J) после стадии (G), (H) и/или (I), которая может включать экстракцию, осаждение и/или дистилляцию.

В заключение (выделенные и/или очищенные) (гидро-)хиноны, полученные на стадии (H), (I) или (J), можно дериватизировать для введения одной или большего количества функциональных групп, представляющих интерес. Такие реакции могут включать реакции окисления, восстановления, (необязательно электрофильного) замещения и/или нуклеофильного присоединения, описанные в настоящем изобретении. Вводимую функциональную группу можно выбрать из множества групп в зависимости от желательного применения полученных соединений. Например, группы SO_3H могут представлять особый интерес и могут давать окислительно-восстановительно активные соединения.

Третьим объектом настоящего изобретения является агрегат для проведения стадий (C)-(F), который не является частью обычного целлюлозного и/или бумажного предприятия. На стадии (C) выделение пульпы из технологического потока, выходящего из процесса варки (стадия (B)), 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 (C), 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. Таким образом, получение технологического потока на стадии (D) для получения парциальных технологических потоков на стадии (D.2) 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.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения (i) разделитель потока агрегата облегчает деление в основном не содержащего пульпу технологического потока, полученного на стадии (C), 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 черного 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 ка-

нифольным 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 (В) 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, сто 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 (Е) 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 (F) 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 стадий (C)-(K) дополнительно включает (v) необязательно секцию аннелирования, (vi) секцию окисления, (vii) необязательно секцию дериватизации и (viii) необязательно секцию очистки. При этом обычно стадию (G) проводят в секции аннелирования, стадию (H) и необязательно (I) в секции окисления, стадию (J) в секции дериватизации и стадию (K) в секции очистки. 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 (B), например обычного целлюлозного и/или бумажного предприятия, собирают и затем переносят в другой аппарат, подходящий для проведения стадий (C)-(F) и необязательно (G)-(K). Кроме того, в контексте настоящего изобретения, прямая интеграция аппарата, подходящего для проведения стадий (C)-(F) и необязательно (G)-(K), 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.

Пятым 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.

Любые технические особенности, раскрытые выше, могут являться частью любого и каждого варианта осуществления настоящего изобретения. Дополнительные определения и объяснения приведены в контексте настоящего изобретения.

Настоящее изобретение, подробно описанное ниже, не следует считать ограниченными 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.

Описанные в настоящем изобретении элементы приведены 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 предпочтительные 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 раскрытыми в описании настоящей заявки, если из контекста не следует 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 элемента, 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 $x \pm 10\%$.

Все публикации, патенты и заявки на патенты, цитированные в настоящем описании, включены в настоящее изобретение в качестве ссылки, как если бы каждая отдельная публикация или заявка на патент специально и по отдельности была включена в настоящее изобретение в качестве ссылки. Хотя настоящее изобретение подробно описано с помощью иллюстрации и в качестве примера для ясности понимания, специалисты с общей подготовкой в данной области техники с учетом описания настоящего изобретения должны понимать, что без отклонения от сущности или объема прилагаемой формулы изобретения в него можно внести некоторые изменения и модификации.

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 (крекинг и восстановление) 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/Al₂O₃ 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 Ag 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 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.

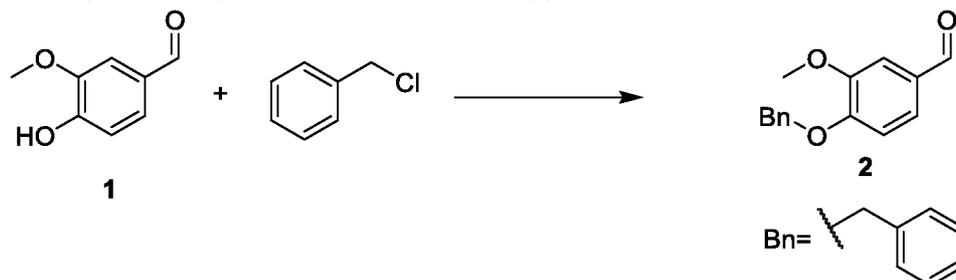
Образцы раствора отбирают ежечасно в течение 8 ч и затем исследуют фотометрически. С ее помощью определяют типичный профиль поглощения орто-бензохинона. Таким образом указанным способом получают обладающее меньшей молекулярной массой ароматическое, образованное из лигнина соединение хинон.

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.

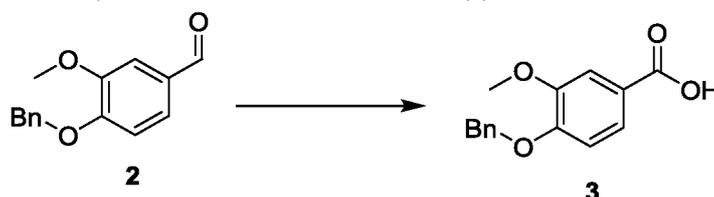
Ванилин в качестве обладающего низкой молекулярной массой ароматического образованного из лигнина соединения получают на стадии (F), предлагаемой в настоящем изобретении. Указанное соединение дополнительно аннелируют на стадии (G) и окисляют на стадии (H), предлагаемой в настоящем изобретении, с помощью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

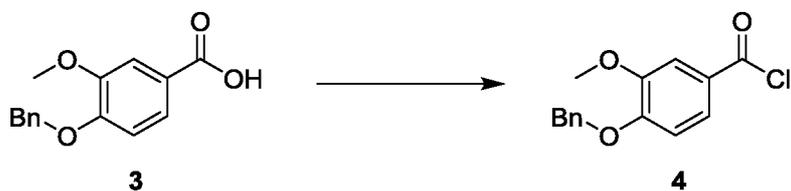
(ii) Синтез 4-(бензилокси)-3-метоксибензойной кислоты (3).



Смесь 1,2-диметоксиэтана и гидроксида калия (от 5 до 20 экв.) продувают кислородом и добавляют

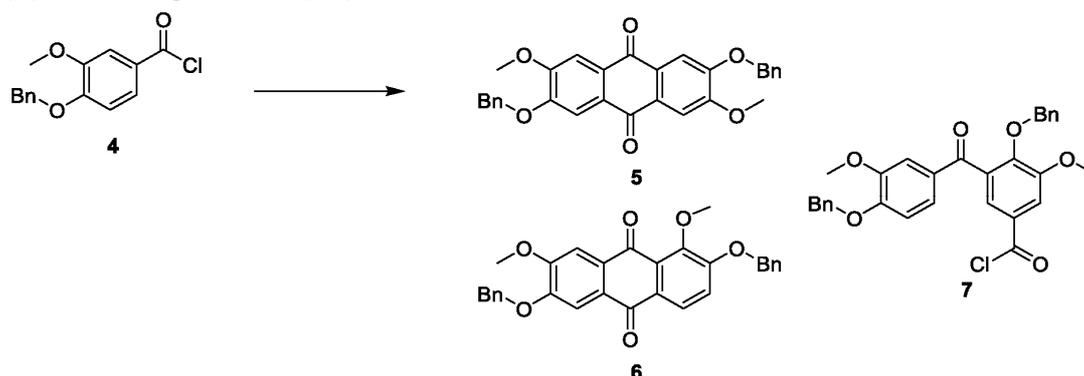
рассчитанное количество выделенного продукта 2 (1,0 экв.). После завершения поглощения кислорода смесь разбавляют дистиллированной водой и нейтральные органические продукты экстрагируют подходящим растворителем. Водный слой подкисляют и кислые органические продукты экстрагируют подходящим растворителем. Продукт 3 выделяют из органического слоя.

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



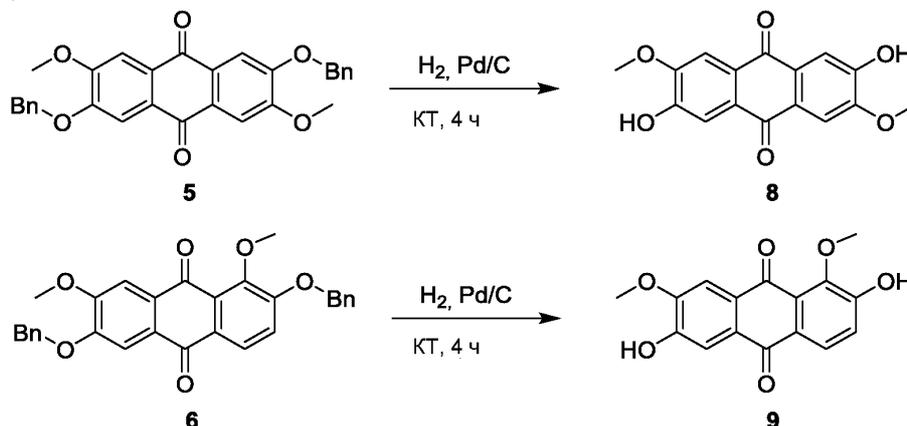
Выделенный продукт 3 (1,0 экв.) растворяют в тионилхлориде (5-20 экв.) и смесь перемешивают при температуре от 60 до 120°C в течение от 1 до 8 ч. После завершения реакции избыток тионилхлорида выпаривают и получают искомым ацилхлорид 4.

(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.

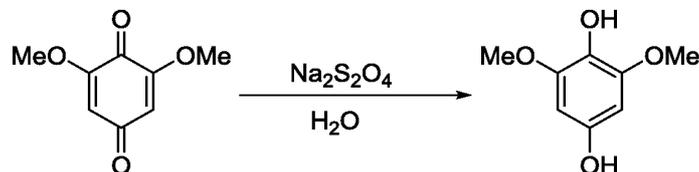


Антрахинон 5 или 6 растворяют в этилацетате, метаноле или этаноле и добавляют палладий на древесном угле (от 1 до 30 мас.%). Смесь перемешивают при комнатной температуре в атмосфере водорода (1-10 бар). Катализатор отфильтровывают и продукт (9) выделяют из смеси.

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

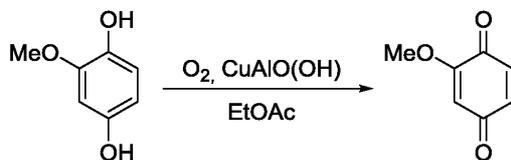
Пример 4. Дериватизация (гидро-)хинонов.

Пример 4.1. Восстановление диметоксибензохинона.



23,2 г Дитионита натрия (0,134 моль, 1,32 экв.) добавляют к суспензии 17,0 г (0,101 моль, 1,0 экв.) 2,6-диметоксициклогекса-2,5-диен-1,4-диона в 100 мл H₂O. После перемешивания в течение 2 ч при комнатной температуре осадок отфильтровывают и сушат на воздухе и получают 15,85 г (0,093 моль, 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 моль) 2-метокси-1,4-дигидроксибензола в 250 мл этилацетата и реакцию смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 147 ч в атмосфере O₂. После того, как по данным ВЭЖХ степень превращения достигает 99%, реакцию смесь фильтруют и регенерированный катализатор промывают этилацетатом (100 мл×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-коричневатого твердого вещества.

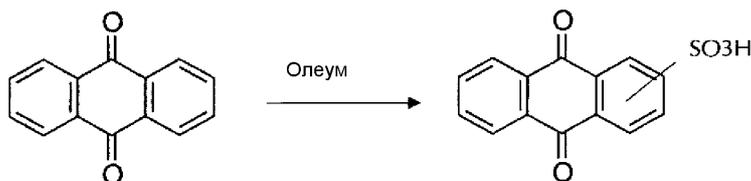
Пример 4.3. Ацетилирование метоксибензогидрохинона.

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°C в течение 20 ч. Смесь охлаждают до 60°C, добавляют 30 мл H₂O и затем 10 мл HCl (6 М). Полученную смесь нагревают при 100°C в течение 30 мин, охлаждают и экстрагируют этилацетатом (150 мл×3). Объединенные экстракты последовательно промывают с помощью H₂O (100 мл), насыщенным раствором бикарбоната натрия (100 мл) и H₂O (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.

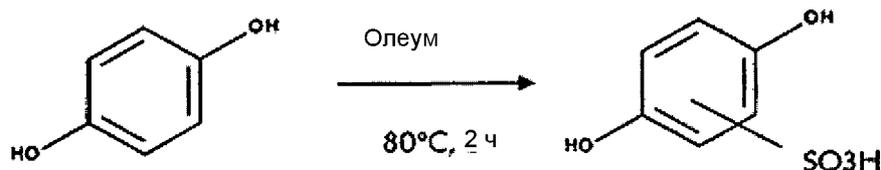
Пример 4.4. Добавление изоникотиновой кислоты к бензохинону.

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°C и получают 3,13 г (0,012 моль, 59% выход) 3-карбоксит-1-(2,5-дигидроксифенил)пиридин-1-ийхлорида в виде желтого твердого вещества.

Пример 4.5. Сульфирование антрахинона.



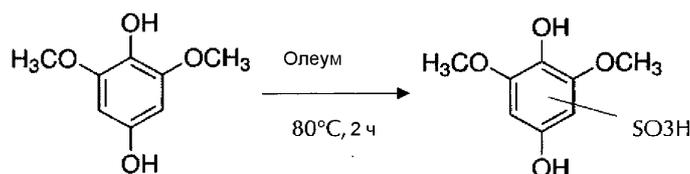
Раствор антрахинона нагревают (180°C) в 20-40% растворе SO₃ в концентрированной серной кислоте (олеум) и получают смесь сульфированных антрахинонов. Неочищенную смесь выливают на лед и частично нейтрализуют гидроксидом кальция. Затем смесь фильтруют и концентрируют и получают конечный продукт.



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

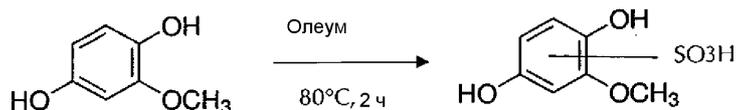
Раствор гидрохинона нагревают (180°C) в 20-40% растворе SO₃ в концентрированной серной кислоте (олеум) и получают смесь сульфированных гидрохинонов. Неочищенную смесь выливают на лед и частично нейтрализуют гидроксидом кальция. Затем смесь фильтруют и концентрируют и получают конечный продукт.

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



Раствор гидрохинона нагревают (180°C) в 20-40% растворе SO₃ 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.



Раствор 2-метоксигидрохинона нагревают (80°C) в 20-40% растворе SO₃ в концентрированной серной кислоте (олеум) и получают смесь сульфированных 2-метоксигидрохинонов. Неочищенную смесь выливают на лед и частично нейтрализуют гидроксидом кальция. Затем смесь фильтруют и концентрируют и получают конечный продукт.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения по меньшей мере одного обладающего низкой молекулярной массой ароматического образованного из лигнина соединения, способ включает стадии:

(А) предоставление лигноцеллюлозного материала;

(В) направление лигноцеллюлозного материала на процесс варки;

(С) отделение целлюлозы, полученной на стадии (В), на стадии выделения пульпы из технологического потока, получаемого на стадии (В), для получения в основном не содержащего целлюлозу технологического потока, где технологический поток включает модифицированные, образованные из лигнина компоненты, гемицеллюлозу и/или их фрагменты; где технологический поток получают в виде единственного технологического потока или в виде по меньшей мере двух парциальных технологических потоков;

(D) выделение фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов, содержащихся

(D.1) в технологическом потоке, полученном на стадии (С), или

(D.2) по меньшей мере в одном, по меньшей мере из двух парциальных технологических потоков на стадии (С) из любого из этих технологических потоков;

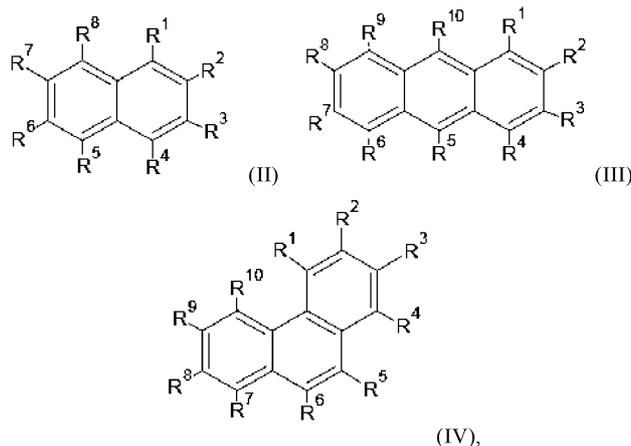
(Е) направление фракции модифицированных, образованных из лигнина компонентов, полученных на стадии (D), на стадию химического разложения, где стадия химического разложения включает

(Е.1) окислительный крекинг (крекинг и окисление) модифицированных лигниновых компонентов в присутствии гетерогенного или гомогенного катализатора, включающего ион металла или металлоидный компонент; или

(Е.2) восстановительный крекинг (крекинг и восстановление) модифицированных лигниновых компонентов в присутствии гетерогенного или гомогенного катализатора, включающего ион металла или металлоидный компонент; или

(Е.3) направление модифицированных лигниновых компонентов на электроокисление в щелочном или кислом растворе;

(F) направление полученных модифицированных, образованных из лигнина продуктов, полученных на стадии (Е), на стадию выделения, где обладающие низкой молекулярной массой ароматические образованные из лигнина соединения отделяют от обладающих большей молекулярной массой ароматических образованных из лигнина лигнина компонентов и/или других, не образованных из лигнина остаточных компонентов, и в котором по меньшей мере одно обладающее низкой молекулярной массой ароматическое, образованное из лигнина соединение, полученное на стадии (F), включает одно ароматическое кольцо, и дополнительно обрабатывают на стадии (G), где указанное обладающее низкой молекулярной массой ароматическое, образованное из лигнина соединение, включающее одно ароматическое кольцо, направляют на реакцию аннелирования, где продуктом реакции аннелирования является обладающее низкой молекулярной массой ароматическое би- или трициклическое аннелированное ароматическое, образованное из лигнина соединение, где 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 C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный C₂-C₆-алкенил, линейную или разветвленную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный C₁-C₆-карбоксиялкил, линейную или разветвленную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил, в которой по меньшей мере один из R², R³, R⁵-R⁸ обозначает гидроксигруппу или C₁-C₃-алкоксигруппу, и

R¹ и R⁴ формулы (II) выбран/выбраны 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,

каждый из R¹-R¹⁰ формулы (III) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный C₂-C₆-алкенил, линейную или разветвленную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный C₁-C₆-карбоксиялкил, линейную или разветвленную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил, в которой по меньшей мере один из R², R⁴, R⁵, R⁶ и R⁸ обозначает гидроксигруппу или C₁-C₃-алкоксигруппу;

каждый из R², R³ и R⁷-R¹⁰ формулы (IV) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный C₁-C₆-алкил, линейный или разветвленный C₂-C₆-алкенил, линейную или разветвленную C₁-C₆-спиртовую группу, линейный или разветвленный C₁-C₆-аминоалкил, линейный или разветвленный C₁-C₆-карбоксиялкил, линейную или разветвленную C₁-C₆-алкоксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил,

в которой 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 C₁-C₆-карбоксигруппу, линейную или разветвленную C₁-C₆-альдегидную группу и линейную или разветвленную C₁-C₆-спиртовую группу.

2. Способ по п.1, в котором лигноцеллюлозный материал, полученный на стадии (А), получают из древесины с низким содержанием диоксида кремния и смолы, более предпочтительно получают из древесины северных пород, более предпочтительно выбранной из группы, включающей древесину бука, сосны, березы, эвкалипта и ели, наиболее предпочтительно буковой древесины, где лигноцеллюлозный материал предпочтительно является рубленным и где более предпочтительно, если лигноцеллюлозный материал поставляется в виде древесной щепы.

3. Способ по п.1 или 2, в котором стадия (В) включает процесс, выбранный из группы, включающей (В.1) крафт-процесс, включающий стадии:

(а) необязательно предварительная обработка паром предпочтительно рубленого лигноцеллюлозного материала, где предпочтительно рубленный лигноцеллюлозный материал смачивают и предварительно нагревают паром,

(б) добавление предпочтительно рубленого лигноцеллюлозного материала к водному раствору щелочи, включающему реакционноспособный реагент для крафт-варки, выбранный из группы, включающей сульфидный реагент, сульфгидрильный реагент и полисульфидный реагент, и сульфат,

(с) варка предпочтительно рубленого лигноцеллюлозного материала в указанном водном растворе щелочи, и

(d) необязательно проведение сульфирования в присутствии раствора серной кислоты или триоксида серы; или

(В.2) сульфитный процесс, включающий стадии

(a) необязательно предварительная обработка паром предпочтительно рубленого лигноцеллюлозного материала, где предпочтительно рубленый лигноцеллюлозный материал смачивают и предварительно нагревают паром,

(b) добавление предпочтительно рубленого лигноцеллюлозного материала к водному, предпочтительно кислому раствору, включающему сульфитный или бисульфитный реагент, и

(c) варка предпочтительно рубленого лигноцеллюлозного материала в указанном водном, предпочтительно кислом растворе.

4. Способ по п.3, в котором рН водного раствора щелочи на подстадии (b) стадии (B.1) равен >10 и/или температура водного раствора щелочи на подстадии (b) стадии (B.1) равна ниже 100°C ; или

где рН водного раствора кислоты на подстадии (b) стадии (B.2) равен от 1 до 5 и/или температура водного, предпочтительно кислого раствора на подстадии (b) стадии (B.2) равна ниже 100°C .

5. Способ по п.3 или 4, в котором сульфидный и сульфатный реагент, добавляемый на подстадии (b) стадии (B.1), представляет собой соль с противокатионом, выбранным из группы, включающей катион натрия, кальция, магния и аммония; или

в котором сульфитный или бисульфитный реагент, добавляемый на подстадии (b) стадии (B.2), представляет собой соль с противокатионом, выбранным из группы, включающей катион натрия, кальция, магния и аммония.

6. Способ по любому из пп.3-5, в котором варку на подстадии (c) стадии (B.1) проводят в сосуде высокого давления в течение не менее 2 ч предпочтительно при температуре, равной не ниже 150°C ; или

в котором варку на подстадии (c) стадии (B.2) проводят в сосуде высокого давления в течение не менее 3 ч при температуре, равной не ниже 120°C .

7. Способ по любому из пп.3-6, в котором подстадию (c) крафт-процесса (B.1) проводят в течение от 2 до 24 ч, предпочтительно от 3 до 5 ч; или в котором подстадию (c) сульфитного процесса (B.2) проводят в течение от 4 до 24 ч, предпочтительно от 4 до 6 ч.

8. Способ по любому из пп.3-7, в котором подстадию крафт-процесса (c) стадии (B.1) проводят при температуре, равной от 150 до 190°C , предпочтительно от 170 до 180°C , или

в котором подстадию сульфитного процесса (c) стадии (B.2) проводят при температуре, равной от 120 до 170°C , предпочтительно от 130 до 160°C .

9. Способ по любому из пп.3-8, в котором подстадию (c) стадии (B.1) или (B.2) проводят при давлении, равном не менее 4 бар, в сосуде высокого давления, предпочтительно равном от 5 до 10 бар.

10. Способ по любому из пп.3-9, в котором на подстадии (c) стадии (B.1) или (B.2) проводят в периодическом режиме или в непрерывном режиме, предпочтительно в периодическом режиме.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором отделение на стадии (C) проводят с помощью выдувания, просеивания, центрифугирования, фильтрования, и/или промывки, или любой их комбинации.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором отделение на стадии (D) проводят с помощью экстракции, противопотока, отпаривания, ионного обмена, осаждения двух- или многовалентным катионом, предпочтительно солью кальция, осаждения с помощью CO_2 в кислом растворе, фильтрования, предпочтительно ультрафильтрования и/или нанофильтрования, или любой их комбинации.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором на стадии (E.1) окислительный крекинг (крекинг и окисление) модифицированных, образованных из лигнина компонентов проводят в присутствии окислительного реагента и гетерогенного или гомогенного катализатора, включающего

(a) ион металла, выбранный из группы, включающей Co(II) , Cu(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°C , более предпочтительно 100 - 350°C .

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором на стадии (E.1) гомогенный катализатор выбран из группы, включающей соль, координационный комплекс, цеолит и полиоксометаллат, включающий ион металла, выбранный из группы, включающей Co(II) , Cu(II) и Fe(III) .

15. Способ по любому из пп.1-12, в котором на стадии (E.2) восстановительный крекинг (крекинг и восстановление) модифицированных, образованных из лигнина компонентов проводят в присутствии восстановительного реагента, предпочтительно водорода или спирта - 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.

16. Способ по любому из пп.1-12, в котором на стадии (E.3) электроокисление проводят гальваностатически, предпочтительно при рН, равном от 1 до 14.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором стадия выделения (D) и/или стадия выделения (F) включает фильтрование и/или экстракцию, предпочтительно ультрафильтрование и/или нанофильтрование с помощью ячейки ультрафильтрования и/или нанофильтрования, предпочтительно включающей секцию предварительного фильтрования.

18. Способ по любому из пп.1-17, в котором фильтрование проводят в ячейке ультрафильтрования и/или нанофильтрования, включающей по меньшей мере одну секцию с отсечкой по молекулярной мас-

се, 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 для стадии (D) и предпочтительно равной от 1 до 1,5 кДа для стадии (F).

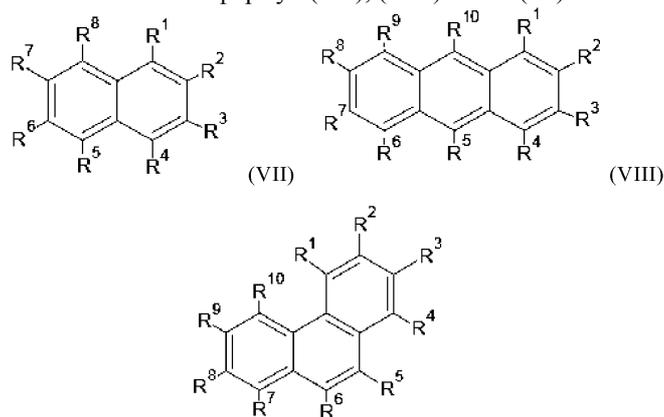
19. Способ по любому из пп.3-18, в котором стадию (B) проводят в соответствии с кислотным сульфитным процессом (B.2) стадии (B) и/или в котором стадию (E) проводят в присутствии катализатора на стадии (E.1).

20. Способ по п.1, в котором реакцией аннелирования является ацилирование по Фриделю-Крафтсу.

21. Способ по п.1, в котором обладающее низкой молекулярной массой ароматическое би- или трициклическое аннелированное соединение, полученное на стадии (G), дополнительно модифицируют на стадии (H) путем окисления по меньшей мере одного обладающего низкой молекулярной массой ароматического би- или трициклического аннелированного соединения в присутствии

(i) окислительного реагента, выбранного из группы, включающей H_2O_2 , O_2 и воздух, и

(ii) гетерогенного или гомогенного катализатора, предпочтительно включающего ион металла или металлоидный компонент, для получения по меньшей мере одного хинона и/или гидрохинона, где указанное соединение описывается 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 (VII) и (IX) независимо выбран из группы, включающей водород, гидроксигруппу, карбоксигруппу, линейный или разветвленный C_1-C_6 -алкил, линейный или разветвленный C_2-C_6 -алкенил, линейную или разветвленную C_1-C_6 -спиртовую группу, линейный или разветвленный C_1-C_6 -аминоалкил, линейный или разветвленный C_1-C_6 -карбоксиалкил, линейную или разветвленную C_1-C_6 -алкоксигруппу, линейную или разветвленную C_1-C_6 -альдегидную группу, сложноэфирную группу, оксогруппу или карбонил, в которых 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.

22. Способ по п.21, в котором по меньшей мере один хинон и/или гидрохинон, полученный на стадии (H), направляют на стадию очистки (J) для отделения по меньшей мере одного хинона и/или гидрохинона от остаточных соединений с помощью экстракции, предпочтительно с помощью твердофазной экстракции или жидкостно-жидкостной экстракции или дистилляции.

23. Способ по любому из пп.21, 22, в котором по меньшей мере один хинон и/или гидрохинон представляет собой антрахинон, предпочтительно описываемый формулой (X):

