

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041136**

(13) **B1**

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

- | | |
|--|---|
| (45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.19 | (51) Int. Cl. C08B 37/00 (2006.01)
C08H 8/00 (2010.01)
C08L 5/14 (2006.01)
D21C 3/00 (2006.01)
D21H 11/02 (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01) |
| (21) Номер заявки
202091772 | |
| (22) Дата подачи заявки
2019.02.19 | |

(54) **СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ЛИГНИНА И ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА**

- | | |
|---|--|
| (31) 18305175.4 | (56) EP-A1-2336195
WO-A1-2017168051 |
| (32) 2018.02.20 | |
| (33) EP | |
| (43) 2020.11.20 | |
| (86) PCT/EP2019/054103 | |
| (87) WO 2019/162277 2019.08.29 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КОМПАНИ ЭНДЮСТРИЕЛЬ ДЕ ЛЯ
МАТЬЕР ВЕЖЕТАЛЬ - КИМВ (FR) | |
| (72) Изобретатель:
Бенжеллун Млайах Бушра, Дельма
Мишель (FR) | |
| (74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU) | |

-
- (57) Изобретение относится к способу производства лигнина и гемицеллюлозы из растительного лигноцеллюлозного материала, включающему стадии (a) введения растительного лигноцеллюлозного материала в контакт с экстракционным раствором на протяжении более чем 2 ч при температуре в диапазоне между 95 и 110°C при получении, тем самым, твердой фракции и жидкой фракции; (b) разделения твердой фракции и жидкой фракции; (c) концентрирования жидкой фракции таким образом, чтобы получить концентрированную жидкую фракцию; (d) смешивания равных массовых частей воды с концентрированной жидкой фракцией таким образом, чтобы получить суспензию, содержащую твердые частицы, суспендированные в жидкой среде; (e) разделения частиц и среды упомянутой суспензии; (f) извлечения частиц упомянутой суспензии при получении, тем самым, фракции, содержащей лигнин и называемой лигнифицированной фракцией; (g) извлечения среды упомянутой суспензии при получении, тем самым, фракции, содержащей гемицеллюлозу и называемой гемицеллюлозной фракцией.

041136
B1

041136
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу производства лигнина и гемицеллюлозы из растительного лигноцеллюлозного материала и к лигнину и гемицеллюлозе, произведенным при использовании данного способа.

Уровень техники

Промышленность лигноцеллюлозного материала стала экологичной, возможной альтернативой ископаемым ресурсам. Данный тип материала представляет собой наиболее широкодоступный биополимер в природе при его производстве, составляющем приблизительно $1,3 \times 10^{10}$ метрических тонн в год.

Лигноцеллюлоза представляет собой собирательный термин, который обозначает природный композитный материал, который придает растениям форму и структуру. Это комбинация из трех природных биополимеров, которые представляют собой:

целлюлозу, которая является стереорегулярным полисахаридом, представляющим собой результат полимеризации D-глюкозы на β -1,4-глюкозу;

лигнины, которые являются полифенолами, представляющими собой результат полимеризации фенольных аллиловых спиртов; и

гемицеллюлозы, которые являются полисахаридами, представляющими собой результат полимеризации сахаров, содержащих пять атомов углерода, таких как ксилоза и арабиноза, и/или содержащих шесть атомов углерода, таких как глюкоза и манноза.

Доля и распределение различных сахаров зависит от рассматриваемого растения. Таким образом, гемицеллюлозы однолетних растений и лиственных пород древесины включают с очень большой долей ксилозу в качестве основного мономера, в то время как основной мономер гемицеллюлоз хвойных пород древесины представляет собой маннозу.

Лигноцеллюлозный материал может быть превращен в различные производные, такие как бумага, биотоплива, химикаты и т.п.

Лигноцеллюлоза придает гидролитическую стойкость и надежность структуры стенкам клеток растений и является высокостойкой к разложению. Данная надежность или "неподатливость" может быть приписана сшиванию между целлюлозой, и гемицеллюлозой, и лигнином через соединительные связи сложного эфира и простого эфира. Для производства лигноцеллюлозных производных сначала необходимо фракционировать данный материал на реакционноспособные промежуточные соединения, такие как целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин.

Однако способы обработки лигноцеллюлозного материала зачастую благоприятствуют получению одного из данных промежуточных соединений в ущерб другим, что приводит к получению глобального выхода от данной обработки, который является экологически и экономически неэффективным. В частности, в сопоставлении с гемицеллюлозой и лигнином зачастую преобладает целлюлоза, которая является наиболее широко распространенным побочным продуктом из лигноцеллюлозного материала, и известные способы обработки лигноцеллюлозного материала приводят к получению неудовлетворительного выхода и/или неудовлетворительного качества лигнина или гемицеллюлозы.

Например, некоторые обработки лигноцеллюлозного материала проводят в результате введения данного материала в контакт с щелочным раствором, содержащим гидроксид натрия или гидроксид кальция. Однако щелочной способ изменяет лигнин и гемицеллюлозу.

Обработка также может включать стадию кислотного экстрагирования, например, при использовании серной кислоты или фосфорной кислоты. Данные кислоты являются очень коррозионно-активными по отношению к реактору. Кроме того, данная стадия кислотного экстрагирования формирует непланируемые побочные продукты и приводит к прохождению неконтролируемого технологического процесса гидролиза.

Одна альтернатива представляет собой использование муравьиной кислоты или смеси из муравьиной кислоты и уксусной кислоты. Данный способ раскрывается в патентной заявке WO 00/68494 компании Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV). Несмотря на обеспечение в данном способе возможности получения промежуточных соединений повышенного качества, он остается высококоррозионно-активным по отношению к реактору и глобальная эффективность способа могла бы быть дополнительно улучшена.

С учетом вышеизложенного все еще существует потребность в способе обработки растительного лигноцеллюлозного материала в целях получения высокого выхода промежуточных соединений, таких как гемицеллюлоза и/или лигнин, при хорошем качестве, которые легко могут быть превращены в конечные лигноцеллюлозные производные.

Сущность изобретения

Как это теперь установил заявитель, при использовании заданного соотношения между уксусной кислотой, муравьиной кислотой и водой было повышено качество лигнина и гемицеллюлозы, и выход экстрагированных гемицеллюлозы и лигнина остается высоким. Таким образом, полученные лигнины являются линейными, нерекombинированными, низкомолекулярными. Гемицеллюлоза также характеризуется очень высоким качеством при очень низкой концентрации фурфурала и высокой добавленной

стоимости.

Поэтому предмет настоящего изобретения представляет собой способ производства лигнина и гемицеллюлозы из растительного лигноцеллюлозного материала, включающий стадии:

(а) введение растительного лигноцеллюлозного материала в контакт с экстракционным раствором, содержащим

уксусную кислоту в количестве от 40 до 70 мас.%,
муравьиную кислоту в количестве от 20 до 50 мас.% и
воду в количестве от 15 до 25 мас.%,

на протяжении более чем 2 ч при температуре в диапазоне между 95 и 110°C при получении, тем самым, твердой фракции и жидкой фракции;

(b) разделение твердой фракции и жидкой фракции;

(с) концентрирование жидкой фракции таким образом, чтобы получить концентрированную жидкую фракцию, содержащую сухое вещество с долей в диапазоне между 60 и 70 мас.%;

(d) смешивание равных массовых частей воды с концентрированной жидкой фракцией при температуре в диапазоне между 50 и 60°C таким образом, чтобы получить суспензию, содержащую твердые частицы, суспендированные в жидкой среде;

(e) разделение частиц и среды упомянутой суспензии;

(f) извлечение частиц упомянутой суспензии при получении, тем самым, фракции, содержащей лигнин и называемой лигнифицированной фракцией;

(g) извлечение среды упомянутой суспензии при получении, тем самым, фракции, содержащей гемицеллюлозу и называемой гемицеллюлозной фракцией.

Способ изобретения является в особенности хорошо адаптированным для крупномасштабного производства. Низкая концентрация муравьиной кислоты предотвращает коррозирование реактора. Кроме того, вследствие конкретного соотношения для экстракционного раствора температура стадии экстрагирования является намного большей, чем температура самовоспламенения. Поэтому избегается риск взрыва.

Что касается концентрации воды, то это ключевой фактор для совокупного выхода способа. Действительно, при постоянной дозировке муравьиной кислоты выход стадии экстрагирования сильно варьируется в зависимости от дозировки воды. При уровне массового процентного содержания воды, меньшего, чем оптимальный уровень процентного содержания, она сохраняет повышенную концентрацию остаточного лигнина в твердой фракции высокой. Но для случая уровня массового процентного содержания воды, большего, чем оптимальный уровень процентного содержания, остаточный лигнин в твердой фракции также характеризуется высоким уровнем содержания. Таким образом, вследствие некоторых свойств лигнина способ изобретения делает возможным высокий выход отделения лигнина от воды вследствие его конкретного диапазона концентрации в воде.

Помимо этого, лигноцеллюлоза, подвергнутая обработке при использовании способа изобретения, не приводит к образованию непланируемых побочных продуктов, таких как фурфураль, в жидкой фракции.

Подробное описание изобретения

Способ производства лигнина и гемицеллюлозы из растительного лигноцеллюлозного материала.

Растительный лигноцеллюлозный материал, например, может поступать от однолетних растений. Выражение "однолетнее растение" понимается в качестве обозначения любого растения, демонстрирующего вегетативную жизнь на протяжении порядка одного года. Однолетнее растение, например, может представлять собой хлебный злак, хлопок, пеньку, лен, сахарный тростник, сорго или камыш.

Лигноцеллюлозный растительный материал может представлять собой цельное растение, часть данных растений, такую как, например, стебель, или сопутствующие продукты от промышленных технологических процессов, направленных на производство продуктов питания, такие как, например, солома или выжимки. Солома хлебного злака может быть соломой пшеницы, ячменя, ржи, овса, тритикале или риса. Выжимки могут быть выжимками сахарного тростника или выжимками сахарного сорго.

Способ изобретения является подходящим для использования при обработке всех данных видов растительных лигноцеллюлозных материалов даже для случая демонстрации данными растительными лигноцеллюлозными материалами очень различных долей и распределений целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. В частности, технологический процесс делает возможным в особенности ценное экономическое использование соломы и выжимок, которые рассматриваются в качестве продуктов второй категории, не имеющих большой ценности.

В одном варианте осуществления стадии (а) в виде введения растительного лигноцеллюлозного материала в контакт с экстракционным раствором, также называемой ниже в настоящем документе стадией экстрагирования, предшествует стадия измельчения растительного лигноцеллюлозного материала таким образом, чтобы уменьшить его до фрагментов, например до фрагментов, имеющих длину по существу в диапазоне между 0,5 и 20 см. До стадии экстрагирования (а) также возможно проведение предварительного импрегнирования растительного лигноцеллюлозного материала раствором, содержащим муравьиную кислоту и уксусную кислоту, предпочтительно экстракционным раствором изобретения. Импрегни-

рование может быть проведено при температуре в диапазоне между 65 и 80°C. Импрегнирование в результате погружения может быть проведено на протяжении периода времени в диапазоне от 10 до 30 мин.

Первая стадия способа производства лигнина и гемицеллюлозы из растительного лигноцеллюлозного материала изобретения является стадией (а) введения растительного лигноцеллюлозного материала в контакт с экстракционным раствором, содержащим
уксусную кислоту в количестве от 40 до 70 мас.%;
муравьиную кислоту в количестве от 20 до 50 мас.% и
воду в количестве от 15 до 25 мас.%,
на протяжении более чем 2 ч при температуре в диапазоне между 95 и 110°C при получении, тем самым, твердой фракции и жидкой фракции.

В одном варианте осуществления экстракционный раствор содержит
уксусную кислоту в количестве от 40 до 70 мас.%;
муравьиную кислоту в количестве от 20 до 50 мас.% и
воду в количестве от 15% до 25 мас.%,

при том условии, что экстракционный раствор не содержит уксусной кислоты в количестве 55%, муравьиной кислоты в количестве 30% и воды в количестве 15%.

Предпочтительно экстракционный раствор содержит уксусную кислоту в количестве от 50 до 60 мас.%, более предпочтительно от 52,5 до 57,5%.

Предпочтительно экстракционный раствор содержит муравьиную кислоту в количестве от 25 до 35 мас.%, более предпочтительно от 27,5 до 32,5%.

Предпочтительно экстракционный раствор содержит воду в количестве от 15 до 20 мас.%, более предпочтительно от 15 до 17,5%, наиболее предпочтительно от 15 до 16%.

В одном предпочтительном варианте осуществления экстракционный раствор содержит
уксусную кислоту в количестве от 50 до 60 мас.%;
муравьиную кислоту в количестве от 25 до 35 мас.% и
воду в количестве от 15 до 20 мас.%.
В одном предпочтительном варианте осуществления экстракционный раствор состоит из уксусной кислоты, муравьиной кислоты и воды. В данном варианте осуществления исключается присутствие в экстракционном растворе любого дополнительного компонента.

Обычно стадию экстрагирования (а) проводят при атмосферном давлении.

В одном предпочтительном варианте осуществления продолжительность стадии экстрагирования (а) составляет более чем 2,5 ч. Действительно, в противоположность способу предшествующего уровня техники при использовании уксусной кислоты и муравьиной кислоты способ изобретения является более мягким, и его продолжительность должна составлять более чем 2 ч в целях получения максимального выхода высококачественных промежуточных соединений. Более предпочтительно продолжительность стадии экстрагирования (а) находится в диапазоне между 3 и 4 ч, наиболее предпочтительно между 3 и 3,5 ч. Данный предпочтительный диапазон продолжительности делает возможным получение максимального выхода промежуточных соединений без разложения лигнинов и гемицеллюлозы. Данный диапазон продолжительности также делает возможной лучшую селективность гидролиза полисахаридов. Кроме того, стадия экстрагирования (а) продолжительностью в диапазоне от 3 до 3,5 ч обеспечивает получение лигнина и гемицеллюлозы высокого качества.

Твердая фракция содержит целлюлозу, в то время как жидкая фракция содержит лигнин и гемицеллюлозу.

Таким образом, способ изобретения включает стадию (b) в виде разделения твердой фракции и жидкой фракции. Данная стадия делает возможным отделение лигнина и гемицеллюлозы от целлюлозы. Способ изобретения является в особенности эффективным при получении высокого выхода интересных промежуточных соединений в жидкой фракции, т.е. гемицеллюлозы и лигнина.

После стадии (b) жидкую фракцию концентрируют таким образом, чтобы получить концентрированную жидкую фракцию, содержащую сухое вещество с долей, находящейся в диапазоне между 60 и 70 мас.%, предпочтительно составляющей 65 мас.%. В одном предпочтительном варианте осуществления стадию (c) в виде концентрирования жидкой фракции проводят в результате упаривания.

После этого на стадии (d) с концентрированной жидкой фракцией смешивают воду при равных массовых частях воды при температуре в диапазоне, находящемся между 50 и 60°C, предпочтительно составляющей 55°C, таким образом, чтобы получить суспензию, содержащую твердые частицы, суспендированные в жидкой среде.

Полученная суспензия является устойчивой.

В одном варианте осуществления концентрированную жидкую фракцию вводят в воду. В одном варианте осуществления смешивание проводят в результате вращения.

Предпочтительно стадию (d) в виде смешивания воды с концентрированной жидкой фракцией проводят в непрерывном режиме. Воду и концентрированную жидкость можно непрерывно подавать в диспергатор, где их непрерывно смешивают. Непрерывный режим делает возможными высокие устойчи-

вость и гомогенность суспензии. В частности, гомогенность размера твердых частиц и устойчивость являются лучшими, чем при проведении диспергирования в периодическом режиме. Осуществление технологического процесса в периодическом режиме означает переработку перерабатываемого материала при использовании последовательных партий, то есть, течение перерабатываемого материала реализуется поэтапно (партия за партией).

Осуществление технологического процесса в непрерывном режиме означает непрерывную переработку перерабатываемого материала, т.е. течение перерабатываемого материала и продукта реализуется непрерывно.

В варианте осуществления изобретения, в котором стадию (d) в виде смешивания воды с концентрированной жидкой фракцией проводят в периодическом режиме, определенное количество воды и концентрированную жидкую фракцию смешивают, например, в реакторе с перемешиванием.

В варианте осуществления изобретения, в котором стадию (d) в виде смешивания воды с концентрированной жидкой фракцией проводят в непрерывном режиме, воду и концентрированную жидкую фракцию непрерывно смешивают, например, при использовании диспергатора для производства суспензии частиц лигнина. Как это упоминалось выше, демонстрация произведенными частицами лигнина улучшенных устойчивости и гомогенности размера представляет собой результат реализации именно непрерывного режима.

Частицы и среду упомянутой суспензии разделяют. Данное разделение предпочтительно проводят в результате фильтрования, например, при использовании фильтр-пресса. После этого способ изобретения может включать стадию промывания частиц суспензии, которые были отделены от среды суспензии, водным раствором. Предпочтительно концентрация кислоты в водном растворе составляет менее чем 2 мас.% кислоты. Водный раствор предпочтительно представляет собой воду.

В одном варианте осуществления стадия (e) в виде разделения частиц и среды суспензии включает стадии:

- (1) фильтрование суспензии таким образом, чтобы получить фильтрационный кек и фильтрат;
- (2) извлечение фильтрата;
- (3) смешивание по меньшей мере одной части кека с водным раствором таким образом, чтобы получить дисперсию, содержащую диспергированные частицы, суспендированные в непрерывной фазе;
- (4) фильтрование дисперсии, полученной на стадии (3), таким образом, чтобы получить кек и фильтрат;
- (5) повторение стадий (2)-(4) по меньшей мере один раз;
- (6) извлечение кека.

В одном предпочтительном варианте осуществления на стадии (3) весь кек смешивают с водным раствором.

Фильтрат (фильтраты) содержит (содержат) гемицеллюлозу, а кек (кеки) содержит (содержат) лигнин. Таким образом, промывание кека водным раствором делает возможным извлечение высокого выхода гемицеллюлозы. Кек, извлеченный на стадии (6), содержит высококачественный лигнин. Помимо этого, промывание кека уменьшает его кислотность.

В одном предпочтительном варианте осуществления стадия (e) в виде разделения частиц и среды суспензии включает стадии:

- (1') фильтрование суспензии таким образом, чтобы получить первый кек и первый фильтрат;
- (2') извлечение первого фильтрата;
- (3') смешивание по меньшей мере одной части, предпочтительно всего, первого кека с первым водным раствором таким образом, чтобы получить первую дисперсию, содержащую диспергированные частицы, суспендированные в непрерывной фазе;
- (4') фильтрование полученной первой дисперсии таким образом, чтобы получить второй кек и второй фильтрат;
- (2'') извлечение второго фильтрата;
- (3'') смешивание по меньшей мере одной части, предпочтительно всего, второго кека со вторым водным раствором таким образом, чтобы получить вторую дисперсию, содержащую диспергированные частицы, суспендированные в непрерывной фазе;
- (4'') фильтрование полученной второй дисперсии таким образом, чтобы получить третий кек и третий фильтрат;
- (2''') извлечение третьего фильтрата;
- (3''') смешивание по меньшей мере одной части, предпочтительно всего, третьего кека с третьим водным раствором таким образом, чтобы получить третью дисперсию;
- (4''') фильтрование полученной третьей дисперсии таким образом, чтобы получить четвертый кек и четвертый фильтрат;
- (6') извлечение четвертого кека.

Первый водный раствор может представлять собой третий фильтрат. Таким образом, стадия (3') может представлять собой смешивание по меньшей мере одной части, предпочтительно всего, первого кека с третьим фильтратом таким образом, чтобы получить первую дисперсию, содержащую дисперги-

рованные частицы, суспендированные в непрерывной фазе.

Второй и третий водные растворы могут представлять собой воду.

Сразу после отделения от среды (фильтрата при разделении среды и частиц суспензии в результате фильтрования) частицы (кек при разделении среды и частиц суспензии в результате фильтрования), которые содержат лигнин, могут быть высушены в целях получения лигнина в виде порошка; предпочтительно размер частиц данного порошка находится в диапазоне между 20 и 50 мкм.

Лигнин, полученный таким образом, имеет молекулу, соответствующую менее чем 2000 г/моль. Помимо этого, лигнин, полученный таким образом, содержит доступные функциональные группы, выбираемые из группы, образованной из алифатических гидроксидов, фенольных гидроксидов и карбоновых кислот.

Таким образом, настоящее изобретение также относится к лигнину, произведенному при использовании способа изобретения, который характеризуется молекулярной массой, составляющей менее чем 2000 г/моль, и/или содержит доступные функциональные группы, выбираемые из группы, образованной из алифатических гидроксидов, фенольных гидроксидов и карбоновых кислот.

Способ изобретения также делает возможным производство гемицеллюлозы при высокой степени чистоты. В частности, гемицеллюлоза, полученная таким образом, характеризуется дозировкой фурфурала, составляющей менее чем 0,1%, и/или дозировкой лигнина, составляющей менее чем 3%.

Следственно, настоящее изобретение также относится к гемицеллюлозе, произведенной при использовании способа изобретения, которая характеризуется дозировкой фурфурала, составляющей менее чем 1%, и/или дозировкой лигнина, составляющей менее чем 3%.

Высокая чистота гемицеллюлозы, произведенной при использовании способа производства лигнина и гемицеллюлозы изобретения, делает ее идеальным промежуточным соединением для производства сахаров.

Поэтому настоящее изобретение также относится к способу производства сахаров, включающему стадии:

(γ) производство гемицеллюлозы и лигнина в соответствии со способом изобретения;

(δ) гидролиз гемицеллюлозной фракции, извлеченной на стадии (g).

Гидролиз может быть ферментативным или химическим гидролизом. Например, гидролиз может быть проведен при температуре в диапазоне от 50 до 55°C на протяжении периода времени в диапазоне от 48 до 72 ч. При гидролизе можно использовать смесь из ферментов, например смесь, содержащую целлюлазу и ксиланазу.

Сахара, полученные при использовании способа изобретения, могут быть дополнительно превращены в различные производные сахаров, такие как спирт.

Способ изобретения также может быть использован для производства целлюлозы в дополнение к лигнину и гемицеллюлозе. Данный способ является в особенности интересным, поскольку он делает возможным производство основных трех промежуточных соединений: лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы из растительного лигноцеллюлозного материала при высоком выходе и высоком качестве для каждого из данных промежуточных соединений.

Целлюлоза может быть произведена в форме волокнистой массы первичной целлюлозы или волокнистой массы делигнифицированной целлюлозы.

Таким образом, в одном варианте осуществления способ изобретения включает стадию извлечения твердой фракции, полученной на стадии (b), таким образом, чтобы получить волокнистую массу целлюлозы, называемую волокнистой массой первичной целлюлозы. Выход первичной целлюлозы, полученной при использовании способа изобретения, является высоким. Кроме того, волокнистая масса первичной целлюлозы, полученная таким образом, характеризуется маленькой дозировкой остаточного лигнина и остаточной гемицеллюлозы, и степень ее полимеризации является высокой.

Настоящее изобретение также относится к волокнистой массе первичной целлюлозы, произведенной при использовании способа в соответствии с представленным выше определением изобретения, которая характеризуется

дозировкой остаточного лигнина в диапазоне от 5 до 6,5% и

степенью полимеризации целлюлозы в диапазоне от 1200 до 1500.

В еще одном варианте осуществления способ включает стадию делигнифицирования, включающую:

(α) введение твердой фракции, полученной на стадии (b), в контакт с кислотным делигнифицирующим раствором, содержащим перуксусную кислоту и пермуравьиную кислоту, при получении, тем самым, твердой фазы, называемой делигнифицированной твердой фазой, и жидкой фазы, называемой лигнифицированной жидкой фазой;

(β) разделение делигнифицированной твердой фазы и лигнифицированной жидкой фазы.

Настоящее изобретение также относится к волокнистой массе делигнифицированной целлюлозы, произведенной при использовании способа в соответствии с представленным выше определением изобретения, которая характеризуется

дозировкой остаточного лигнина в диапазоне от 2 до 2,5% и степенью полимеризации целлюлозы в диапазоне от 1000 до 1200.

Стадия делигнифицирования является в особенности выгодной, поскольку после стадии экстрагирования (а) в твердой фракции может сохраняться остаточный лигнин. Поэтому в целях удаления данного остаточного лигнина предпочтительным является добавление стадии делигнифицирования, в частности, при необходимости использования волокнистой массы целлюлозы для производства сахаров или производных сахаров, таких как этанол.

Пермуравьиная и перуксусная кислоты из делигнифицирующего раствора представляют собой мощный окислитель. Они осуществляют разложение и солубилизацию остаточных лигнинов, присутствующих в твердой фракции.

Данная реакция является очень селективной по отношению к лигнинам. Она не оказывает никакого воздействия на целлюлозу. В частности, не оказывается неблагоприятного воздействия на степень полимеризации целлюлозы.

Предпочтительно делигнифицирующий раствор содержит воду в количестве, меньшем или равном 15 мас.%. Действительно, смесь из пермуравьиной кислоты и перуксусной кислоты, содержащая мало воды, делает возможным в особенности эффективное разложение целлюлозы на одной стадии без разложения целлюлозных волокон.

В одном предпочтительном варианте осуществления перуксусную кислоту и пермуравьиную кислоту получают в результате введения раствора, содержащего уксусную кислоту и муравьиную кислоту, в контакт с перекисью водорода. Предпочтительно перекись водорода имеет концентрацию, заключенную в диапазоне между 30 и 50 мас.%.
Изобретение будет дополнительно проиллюстрировано при использовании следующих далее фигур и примеров. Однако данные примеры никоим образом не должны интерпретироваться как накладывающие ограничения на объем настоящего изобретения.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 демонстрируется распределение частиц по размерам для суспензии, полученной в периодическом режиме.

На фиг. 2 демонстрируется распределение частиц по размерам для суспензии, полученной в непрерывном режиме.

Примеры

Пример 1. Воздействие уровня процентного содержания муравьиной кислоты на эффективность экстрагирования для стадии экстрагирования продолжительностью 1 ч.

Уровень процентного содержания уксусной кислоты/муравьиной кислоты/воды в экстракционном растворе	25/60/15	30/55/15	55/30/15	75/10/15
Выход экстрагированного вещества (лигнин+гемицеллюлоза)	44%	42%	35%	20%

Выход экстрагированного вещества соответствует соотношению экстрагированная масса/масса биомассы. Как это демонстрируют данные результаты, чем более высоким будет уровень процентного содержания муравьиной кислоты, тем большим будет выход экстрагирования.

Пример 2. Воздействие уровня процентного содержания муравьиной кислоты на качество произведенных промежуточных соединений.

Уровень процентного содержания уксусной кислоты/муравьиной кислоты/воды в экстракционном растворе	25/60/15	30/55/15	55/30/15	75/10/15
Молекулярная масса экстрагированного лигнина (г/моль)	4050	2900	1700	1680

Как это демонстрируют данные результаты, чем более высоким будет уровень процентного содержания муравьиной кислоты, тем большей будет молекулярная масса произведенного лигнина. Муравьиная кислота приводит к рекомбинированию фрагментов экстрагированного лигнина и, следовательно,

уменьшает его реакционную способность.

Пример 3. Воздействие продолжительности стадии экстрагирования.

В целях компенсации неблагоприятного воздействия муравьиной кислоты на качество лигнина проводили испытания на увеличенную продолжительность стадии экстрагирования.

Для экстрагирования при 55% уксусной кислоты, 30% муравьиной кислоты и 15% воды получают оптимальный выход экстрагирования (49% лигнина + гемицеллюлозы при содержании 25% лигнина и 24% гемицеллюлозы), а также высокое качество лигнина ($M_w=1950$ г/моль).

При демонстрации экстракционным раствором низкого уровня процентного содержания муравьиной кислоты увеличение продолжительности стадии экстрагирования делает возможным увеличение степени экстрагирования.

Помимо этого, отсутствует какое-либо значительное воздействие увеличения продолжительности стадии экстрагирования на функциональные группы лигнина.

	Алифати		Фенольная ОН-группа (ммоль/г)			-COOH (ммоль/г)
	ческая	ОН-группа (ммоль/г)	Н-звенья	G-звенья	S-звенья	
1 час	2,37	0,37	0,60	0,28	0,14	0,38
3 часа 30	2,12	0,37	0,59	0,35	0,15	0,38

При демонстрации экстракционным раствором высокого уровня процентного содержания муравьиной кислоты и увеличении продолжительности стадии экстрагирования пентозы гемицеллюлозы разлагаются с образованием фурфурала.

Пример 4. Воздействие соотношения вода/концентрированная жидкая фракция и периодического и непрерывного режимов на суспензию, полученную на стадии (d).

Размер частиц и гомогенность суспензии, полученной в результате смешивания концентрированной жидкой фракции и воды (стадия (d)), подвергли испытаниям в результате смешивания, проводимого в периодическом или непрерывном режимах и при различных соотношениях вода/концентрированная жидкая фракция ($R_{\text{вода/жидкая фракция}}$). Проводили испытания при соотношениях $R_{\text{вода/жидкая фракция}}=1$ (SM (твердое вещество) в суспензии 30%), 0,8 (SM в суспензии=33,3%) и 0,6 (SM в суспензии 37,5%).

Для каждого эксперимента при непрерывном режиме скорость диспергатора составляла 8000 об/мин.

Размер частиц в суспензии определяли при использовании устройства Turbiscan™ (обратное рассеяние света).

При использовании всех подвергнутых испытаниям соотношений вода/концентрированная жидкая фракция профиль соответствует гомогенному диспергированию. Однако при $R_{\text{вода/жидкая фракция}}=1$ размер частиц является несколько меньшим. Процентная доля обратного рассеяния составляет 20%, в то время как данная процентная доля составляет 18% для $R_{\text{вода/жидкая фракция}}=0,8$ и для $R_{\text{вода/жидкая фракция}}=0,6$.

В отношении суспензий, полученных при использовании периодического или непрерывного режимов (соответственно фиг. 1 и 2), проводили лазерный гранулометрический анализ. Как это демонстрируют результаты, частицы являются меньшими при непрерывном режиме. Помимо этого, суспензия является намного более гомогенной при использовании непрерывного режима, чем при использовании периодического режима.

Пример 5. Воздействие концентрации воды на стадии (a).

Во время стадии (a) в виде введения растительного лигноцеллюлозного материала в контакт с экстракционным раствором дозировка остаточного лигнина уменьшается при увеличении количества воды в экстракционном растворе вплоть до достижения количеством воды 20 мас.%. При более чем 20 мас.% воды в экстракционном растворе дозировка остаточного лигнина в твердой фракции несколько увеличивается, возможно, вследствие растворимости лигнина, которая уменьшается при увеличении уровня процентного содержания воды в среде. Уровень процентного содержания гемицеллюлозы в твердой фракции уменьшается при увеличении количества воды: гемицеллюлозы подвергаются гидролизу в кислой среде и экстрагируются из биомассы.

Это указывает на увеличение эффективности стадии (a) по мере увеличения количества воды вплоть до достижения количеством воды по меньшей мере 20%.

Для заданного количества муравьиной кислоты оптимальное количество воды в экстракционном растворе составляет 20% (± 5 мас.%) и в любом случае более чем 10%.

Соотношение муравьиная кислота/уксусная кислота/вода (% (масс.))	Дозировка твердой фракции (%)	Дозировка остаточного лигнина в твердой фракции (%)	Дозировка пентозанов (%)
20/75/5	54	9,6	20
20/70/10	51,0	8	18,0
20/60/20	48,5	7,2	17
20/50/30	48,0	7,8	16,5
20/40/40	47,5	8	16

Пример 6. Воздействие температуры на стадию (d).

Стадия (d) в виде смешивания воды с концентрированной жидкой фракцией должна быть проведена при температуре, находящейся в диапазоне между 50 и 60°C, а более предпочтительно составляющей приблизительно 55°C. Действительно, концентрированную жидкую фракцию сначала концентрируют до уровня в диапазоне между 60 и 70 мас.% сухого вещества до осаждения лигнина в результате добавления воды. Без проведения стадии концентрирования жидкой фракции лигнин будет оставаться растворимым в кислой среде, и его осаждение не будет полным.

Концентрированную жидкую фракцию сохраняют при температуре в диапазоне между 70 и 80°C для сохранения приемлемой вязкости (вязкость концентрированной жидкой фракции составляет приблизительно 325 П (Пуаз) при 30°C и 15 П при 70°C). После этого концентрированную жидкую фракцию смешивают в горячем состоянии для осаждения лигнина:

для случая температуры диспергированной смеси, составляющей менее чем 40°C, дисперсия лигнина является менее разбавленной и менее гомогенной. Агрегаты лигнина содержат высокую дозировку остаточной гемицеллюлозы, и разделение в результате фильтрования является менее эффективным;

для случая температуры смеси в диапазоне между 50 и 60°C дисперсия является оптимальной: размер частиц лигнина является очень гомогенным и первичным (без формирования агрегатов, размер в диапазоне между 2 и 3 мкм). Это приводит к получению оптимального разделения при очень маленькой дозировке остаточной гемицеллюлозы в лигнине (<3%);

для случая температуры, составляющей более чем 65°C, лигнин, представляющий собой результат разделения, разлагается вследствие термической чувствительности. Также имеют место высокий риск разложения гемицеллюлозы вследствие термической чувствительности гемицеллюлоз, а также риск образования фурфурала или его производных.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства лигнина и гемицеллюлозы из растительного лигноцеллюлозного материала, включающий стадии:

(a) введение растительного лигноцеллюлозного материала в контакт с экстракционным раствором, содержащим

уксусную кислоту в количестве от 40 до 70 мас.%,
муравьиную кислоту в количестве от 20 до 50 мас.% и
воду в количестве от 15 до 25 мас.%,

на протяжении более чем 2 ч при температуре в диапазоне между 95 и 110°C при получении, тем самым, твердой фракции и жидкой фракции;

(b) разделение твердой фракции и жидкой фракции;

(c) концентрирование жидкой фракции таким образом, чтобы получить концентрированную жидкую фракцию, содержащую сухое вещество с долей в диапазоне между 60 и 70 мас.%;

(d) смешивание равных массовых частей воды с концентрированной жидкой фракцией при температуре в диапазоне между 50 и 60°C таким образом, чтобы получить суспензию, содержащую твердые частицы, суспендированные в жидкой среде;

(e) разделение частиц и среды упомянутой суспензии;

(f) извлечение частиц упомянутой суспензии при получении, тем самым, фракции, содержащей лигнин и называемой лигнифицированной фракцией;

(g) извлечение среды упомянутой суспензии при получении, тем самым, фракции, содержащей гемицеллюлозу и называемой гемицеллюлозной фракцией.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что экстракционный раствор состоит из уксусной кислоты, муравьиной кислоты и воды.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что стадию (c) концентрирования жидкой фракции проводят упариванием.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что стадию (d) смешивания воды с концентрированной жидкой фракцией проводят в непрерывном режиме.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что стадия (e) следует непосредственно после стадии (d).

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что стадию (e) в виде отделения частиц от среды суспензии проводят фильтрованием.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что он включает стадию промывания частиц суспензии водным раствором.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что стадия (e) разделения частиц и среды суспензии включает стадии:

(1) фильтрование суспензии таким образом, чтобы получить фильтрационный кек и фильтрат;

(2) извлечение фильтрата;

(3) смешивание по меньшей мере одной части кека с водным раствором таким образом, чтобы получить дисперсию, содержащую диспергированные частицы, суспендированные в непрерывной фазе;

(4) фильтрование дисперсии, полученной на стадии (3), таким образом, чтобы получить кек и фильтрат;

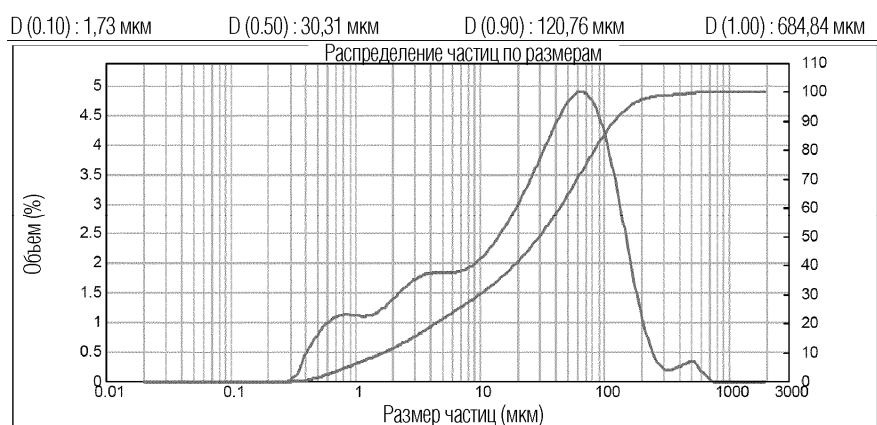
(5) повторение стадий (2)-(4) по меньшей мере один раз;

(6) извлечение кека.

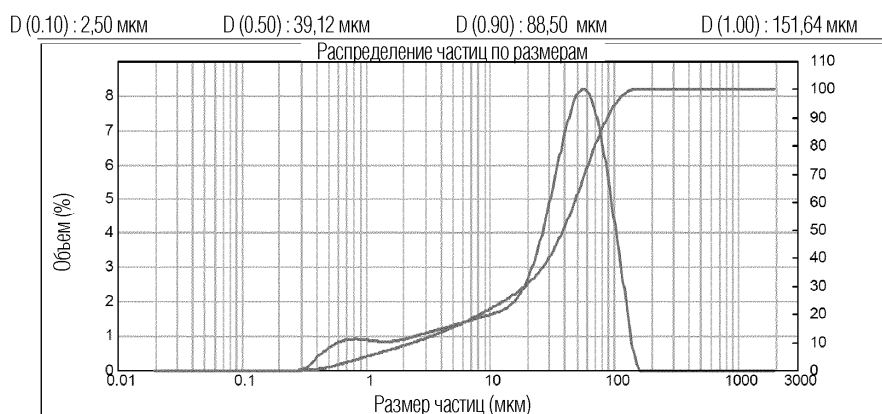
9. Способ производства сахаров, включающий стадии:

(γ) производство гемицеллюлозы и лигнина в соответствии со способом по любому из пп.1-8;

(δ) гидролиз гемицеллюлозной фракции, извлеченной на стадии (g).



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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