

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046806**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.24

(51) Int. Cl. **D21C 3/06** (2006.01)

(21) Номер заявки
202292238

(22) Дата подачи заявки
2021.02.26

(54) **МОДИФИЦИРОВАННАЯ СЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) **3,074,194**

(32) **2020.02.28**

(33) **СА**

(43) **2022.10.18**

(86) **PCT/CA2021/000017**

(87) **WO 2021/168537 2021.09.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИКСРИНГ ИНК. (СА)

(72) Изобретатель:
**Пёрди Клэй, Вайссенбергер Маркус,
Уинник Кайл Дж., Доусон Карл У.
(СА)**

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(56) US-A1-20160021888
US-A1-20130156631
KR-A-1920150114655
CA-A1-2889135
US-A-5691193

(57) Водная композиция, содержащая: серную кислоту; соединение, содержащее аминный фрагмент; соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты; и пероксид. Композиция оказывает на биомассу делигнифицирующее действие.

046806

B1

046806
B1

Область техники

Изобретение относится к способу и композиции, которые подходят для разложения органического материала, такого как биомасса, посредством ее окисления, примеры которого могут включать, без ограничений, делигнификацию биомассы (извлечение лигнина из биомассы, англ. delignification), и, в частности, изобретение относится к способу и композиции для проведения делигнификации при более оптимальных условиях, чем те условия, в которых выполняют известную в настоящее время сульфатную варку целлюлозы (англ. kraft process).

Предшествующий уровень техники

Первым и наиболее энергоемким этапом производства бумаги является получение целлюлозной массы. Без учета воды, древесина и другие растительные материалы, из которых получают целлюлозную массу, содержат три основных компонента: целлюлозное волокно, лигнин и гемицеллюлозы. Основной целью варки целлюлозы является отделение волокон от лигнина. Лигнин представляет собой трехмерный полимер, который служит своеобразным "цементирующим составом", который удерживает все волокна вместе внутри растения. Его присутствие в готовой целлюлозной массе нежелательно и не придает никаких полезных свойств готовому продукту. Варку древесины проводят для разрыва общей структуры источника волокон на составляющие волокна, независимо от того, представляет ли источник собой щепу, стебли или другие части растения. Для производства бумаги наиболее ценным компонентом являются целлюлозные волокна. Гемицеллюлоза представляет собой более короткоцепочечный углеводный полимер, состоящий из различных мономеров-сахаров, которые образуют неупорядоченную аморфную полимерную структуру. Присутствие гемицеллюлозы в готовой целлюлозной массе не так критично для жесткости бумаги, как присутствие целлюлозы. Это также верно для конверсии биомассы. Проблемы в этом случае аналогичны. Отличается лишь желаемый результат. При конверсии биомассы желаемым результатом будет дальнейшее разрушение до моноуглеводов, в то время как в целлюлозно-бумажном производстве обработку обычно прекращают сразу после растворения лигнина.

Для получения древесной пульпы или древесной биомассы существуют два основных подхода: механическая обработка и химическая обработка. Механическая обработка целлюлозы или получение пульпы обычно состоит в физическом отделении древесной щепы и, таким образом, в разрыве целлюлозных волокон, при котором усилие затрачивается на отделение волокон друг от друга. Недостатки этого подхода включают: разрушение или повреждение целлюлозных волокон, то есть укорочение волокон, и загрязнение лигнином или присутствие остаточного лигнина на целлюлозных волокнах, то есть включение в конечный продукт загрязняющих веществ или оставление загрязняющих веществ в конечном продукте. В этом способе также расходуются большие количества энергии, и он также отличается высокими капитальными затратами из-за необходимости работать при высоком давлении, с коррозионными химическими веществами и при повышенных температурах. Химический способ получения пульпы включает несколько подходов или способов. Обычно они основаны на разложении лигнина и гемицеллюлозы на водорастворимые молекулы. Такие, уже разложенные компоненты, отделяют от целлюлозных волокон промывкой последних, не повреждая целлюлозных волокон. В настоящее время химический способ также является энергоемким, поскольку для его выполнения обычно требуются большие количества тепла, и во многих случаях также требуется перемешивание или механическое вмешательство, что снижает производительность способа и повышает затраты.

Существуют способы варки или обработки целлюлозы, в которых химические аспекты получения пульпы в различной степени скомбинированы с механическими аспектами получения пульпы. В качестве некоторых примеров можно привести способ термомеханического получения пульпы (также обычно называемый TMP, от англ. "thermomechanical pulping") и хемитермомеханического получения пульпы (CTMP, от англ. "chemithermomechanical pulping"). Подбор преимуществ, предоставляемых каждым из общих способов получения пульпы, позволяет создать обработку, обеспечивающую снижение количества энергии, требуемой для механического аспекта получения пульпы. Это также может непосредственно влиять на прочность или предел прочности на разрыв волокон, обрабатываемых такими комбинированными способами получения пульпы. Обычно эти способы включают укороченную химическую обработку (по сравнению с традиционными, исключительно химическими способами получения пульпы), после которой, как правило, выполняют механическую обработку для отделения волокон.

Наиболее часто применяемым способом получения целлюлозной массы для производства бумаги является сульфатная варка (также называемая крафт-варкой целлюлозы). При проведении сульфатной варки древесную щепу превращают в древесно-целлюлозную массу, которая почти полностью представляет собой чистые целлюлозные волокна. Многостадийная сульфатная варка включает первый этап, в котором древесную щепу пропитывают/обрабатывают химическим раствором. Это производят вымачиванием древесной щепы и последующим предварительным нагреванием щепы водяным паром. В этом этапе древесная щепа набухает, и из нее удаляется присутствующий в ней воздух, который заменяется жидкостью. В этом этапе получают черный щелок, который представляет собой побочный продукт сульфатной варки. Он содержит воду, остатки лигнина, гемицеллюлозу и неорганические химические вещества. Белый щелок представляет собой сильнощелочной раствор, содержащий гидроксид натрия и сульфид натрия. После вымачивания древесной щепы в растворах различных химических веществ, ее

подвергают варке. Для делигнификации древесной щепы варку проводят в течение нескольких часов при температурах, достигающих 176°C. При этих температурах лигнин разлагается с образованием растворимых в воде фрагментов. По завершении этапа варки, оставшиеся целлюлозные волокна собирают и промывают.

В патенте US 5080756 описан улучшенный способ сульфатной варки, который отличается добавлением композиции отработанной концентрированной серной кислоты, содержащей органическое вещество, в систему регенерации сульфатной варки для получения смеси с повышенным содержанием общей серы, которую подвергают дегидратации, пиролизу и восстановлению в сорегенерационной печи. Органическое вещество, содержащееся в сернокислотной композиции, особенно подходит в качестве источника тепловой энергии, который позволяет легко поддерживать высокое теплосодержание для ускорения реакций окисления и восстановления, происходящих в печи, которые, таким образом, приводят к образованию сульфида, применяемого для подготовки варочной жидкости, подходящей для получения пульпы.

Кислота Каро, также называемая моноадсерной кислотой (H_2SO_5), является одним из самых сильных известных окислителей. Известно несколько реакций, подходящих для получения кислоты Каро, но один из наиболее несложных способов включает реакцию между серной кислотой (H_2SO_4) и пероксидом водорода (H_2O_2). Получение кислоты Каро этим способом также позволяет при более глубоком проведении реакции получать моноперсульфат калия (англ. potassium monopersulfate, сокращенно "PMPS"), который является ценным отбеливающим агентом и окисляющим средством. Несмотря на то, что кислота Каро имеет множество известных полезных применений, следует отметить одно из них - ее применение для делигнификации древесины.

Производство биотоплива является другим потенциальным применением сульфатной варки. Одним из имеющихся в настоящее время недостатков производства биотоплива является то, что для превращения углеводов в топливо достаточно эффективным способом необходимо использовать части растений, имеющие продовольственную ценность (такие как семена). Углеводы могут быть получены из целлюлозных волокон сульфатной варкой биомассы, не имеющей продовольственной ценности; однако, энергозатратность проведения сульфатной варки в целях делигнификации снижает коммерческую привлекательность этого способа. Для создания производственного цикла, основанного на химической переработке растительных ресурсов, необходимо разработать способы с эффективным энергопотреблением, которые могут работать на растительном сырье и при этом в сырьевом отношении не конкурировать с производством продуктов питания для людей.

Несмотря на то, что сульфатная варка является наиболее широко применяемым химическим способом получения пульпы во всем мире, она чрезвычайно энергозатратна, а также имеет другие недостатки, например: достаточно сильные запахи, окружающие предприятия, производящие целлюлозную массу, или общие выбросы, на которые во многих административных единицах, имеющих целлюлозно-бумажные производства, накладываются все более жесткие ограничения. Учитывая существующие в настоящее время экологические проблемы, экономические задачи и изменения климата, а также штрафы за загрязнение окружающей среды, было бы чрезвычайно желательно оптимизировать известные способы получения пульпы. Желательно производить волокна по меньшей мере линейного качества, не нанося при этом окружающей среде вред, который наносится в настоящее время. Соответственно, все еще имеется необходимость создания композиции, подходящей для делигнификации вещества древесины при более низких температурах и давлениях по сравнению с температурами и давлениями, применяемыми в настоящее время, без привлечения дополнительных капиталовложений.

Сущность изобретения

Один из аспектов настоящего изобретения относится к водной кислотной композиции, которая включает:

- серную кислоту;
- соединение, содержащее аминный фрагмент;
- соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты; и
- пероксид.

Один из аспектов настоящего изобретения относится к водной кислотной композиции, которая содержит:

- серную кислоту;
- соединение, содержащее аминный фрагмент;
- соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты;
- где серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 1:1:1.

Предпочтительно серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 28:1:1 до 2:1:1. Более предпочтительно серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 24:1:1 до 3:1:1. Предпочтительно серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент,

мент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 20:1:1 до 4:1:1. Более предпочтительно серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 16:1:1 до 5:1:1. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 12:1:1 до 6:1:1.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 2:1 до 1:2.

Согласно другому предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 3:1 до 1:3.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 4:1 до 1:4.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 5:1 до 1:5.

Также предпочтительно, соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, составляющую менее 300 г/моль. Также предпочтительно, соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, составляющую менее 150 г/моль. Более предпочтительно, соединение, содержащее аминный фрагмент, представляет собой первичный амин. Предпочтительнее, соединение, содержащее аминный фрагмент, представляет собой алканоламин. Предпочтительнее, соединение, содержащее аминный фрагмент, представляет собой третичный амин.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, алканоламин выбран из группы, состоящей из моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и их комбинаций. Предпочтительно алканоламин представляет собой триэтаноламин.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбрано из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, в которых алкильные группы содержат от 1 до 6 атомов С и являются неразветвленными (линейными) или разветвленными, и их комбинаций. Предпочтительно, соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбрано из группы, состоящей из: метансульфоновой кислоты; этансульфоновой кислоты; пропансульфоновой кислоты; 2-пропансульфоновой кислоты; изобутилсульфоновой кислоты; трет-бутилсульфоновой кислоты; бутансульфоновой кислоты; изопентилсульфоновой кислоты; трет-пентилсульфоновой кислоты; пентансульфоновой кислоты; трет-бутилгексансульфоновой кислоты; и их комбинаций. Более предпочтительно, соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, представляет собой метансульфоновую кислоту.

Один из аспектов настоящего изобретения относится к водной композиции для применения при делигнификации биомассы, такой как древесина, где композиция содержит:

серную кислоту;
соединение, содержащее аминный фрагмент;
соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты; и
пероксид,

где серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 2:1:1 до 30:1:1.

Один из аспектов настоящего изобретения относится к водной композиции, для применения при разложении целлюлозы из биомассы (т.е. в растительного источника), где композиция содержит:

серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.% от общей массы композиции;
соединение, содержащее аминный фрагмент;
соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты; и
пероксид,

где серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 2:1:1 до 30:1:1.

Предпочтительно пероксид представляет собой пероксид водорода.

Один из аспектов настоящего изобретения относится к способу делигнификации биомассы/растительного материала, где способ включает:

предоставление растительного материала, содержащего целлюлозные волокна и лигнин;
воздействие на требуемый растительный материал композицией, содержащей:
серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.% от общей массы композиции;
соединение, содержащее аминный фрагмент;

соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, в течение периода времени, достаточного для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в растительном материале. Предпочтительно композиция дополнительно включает пероксид.

Предпочтительно, соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбрано из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, в которых алкильные группы содержат от 1 до 6 атомов С и являются линейными или разветвленными, и их комбинаций. Предпочтительно, соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбрано из группы, состоящей из: метансульфоновой кислоты; этансульфоновой кислоты; пропансульфоновой кислоты; 2-пропансульфоновой кислоты; изобутилсульфоновой кислоты; трет-бутилсульфоновой кислоты; бутансульфоновой кислоты; изопентилсульфоновой кислоты; трет-пентилсульфоновой кислоты; пентансульфоновой кислоты; трет-бутилгексансульфоновой кислоты; и их комбинаций. Более предпочтительно, соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, представляет собой метансульфоновую кислоту.

Предпочтительно, соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, составляющую менее 300 г/моль. Более предпочтительно, соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, составляющую менее 150 г/моль. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, рН композиции составляет менее 1. Согласно другому предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, рН композиции составляет менее 0,5.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что делигнификация биомассы, такой как древесный материал/древесная масса (пример которой включает, без ограничений, древесную щепу), может быть проведена при существенно более низких температурах, чем температуры проведения традиционной сульфатной варки. Действительно, эксперименты, проведенные с предпочтительными композициями согласно настоящему изобретению при комнатной температуре, показали, что лигнин, содержащийся в древесной щепе, разлагается, высвобождая целлюлозные волокна. В одном из предпочтительных примеров осуществления способа согласно настоящему изобретению образец древесины растворялся при 30°C под воздействием композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, применение способа, содержащего использование предпочтительной композиции согласно настоящему изобретению, позволяет существенно снизить затраты на энергию, потребляемую при делигнификации целлюлозной массы существующими способами.

Краткое описание графических материалов

Для более полного понимания изобретения ниже приведено описание различных примеров осуществления изобретения, сопровождаемое графическими материалами, в которых:

на фиг. 1 представлена фотография процесса растворения древесной щепки в композиции согласно настоящему изобретению по прошествии времени, составляющего 1 мин; и

на фиг. 2 представлена фотография процесса растворения древесной щепки в композиции согласно настоящему изобретению по прошествии времени, составляющего 24 ч.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Эксперименты, проведенные с использованием водной кислотной композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, показали, что древесная щепка может подвергаться делигнификации в контролируемых условиях реакции, но при этом разложение целлюлозы по меньшей мере не происходит или происходит в минимальной степени. Под разложением понимают потемнение целлюлозы или карбонизацию (превращение в углеродную сажу) целлюлозы, что является индикатором неконтролируемого воздействия кислоты на целлюлозу и окрашивание последней.

Предпочтительно соединение, содержащее аминный фрагмент и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в отношении 1:1. По-видимому, при совместном нахождении соединений в присутствии серной кислоты происходит координирование их действия, и совместно они действуют как модифицированная серная кислота. В этом отношении полагают, что фрагмент сульфоновой кислоты совместно с аминной группой образует часть такой модифицированной кислоты. Сила модифицированной кислоты определяется отношением количества молей серной кислоты к количеству молей соединения, содержащего аминный фрагмент, и соединения, содержащего фрагмент сульфоновой кислоты. Таким образом, композиция, в которой молярное отношение серная кислота : соединение, содержащее аминный фрагмент : соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, составляет 6:1:1, будет намного менее реакционноспособна, чем композиция, содержащая те же компоненты в молярном отношении 28:1:1. Также было отмечено, что варьирование отношения количества соединения, содержащего аминный фрагмент, к количеству соединения, содержащего фрагмент сульфоновой кислоты, в диапазоне от 0,5:1 до 2:1, при условии, что указанные соединения находятся в среде серной кислоты, не оказывает заметного влияния на реакционную способность всей композиции.

Делигнификация древесины с помощью композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения позволяет выполнять способ при существенно более низких температурах по сравнению с температурами, применяемыми в традиционной сульфатной варке. Это приводит к значительным преимуществам, из которых можно отметить следующие: для проведения де-

лигнификации сульфатной варкой требуются температуры, близкие к диапазону 176-180°C, в то время как в предпочтительном примере осуществления изобретения проведение способа согласно настоящему изобретению позволяет производить делигнификацию древесины при гораздо более низких температурах, даже при такой низкой температуре, как 20°C. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 0°C. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 10°C. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 30°C. Согласно другому предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 40°C. Согласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 50°C. Согласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 60°C. Другие преимущества включают: более низкое потребление энергии; снижение выбросов и снижение капитальных затрат; снижение частоты обслуживания; снижение затрат на остановку/текущий ремонт; кроме того, имеются преимущества в ТБОЗ и ООС (технике безопасности, охране здоровья и охране окружающей среды) по сравнению с применением традиционных композиций для сульфатной варки.

В каждом из приведенных выше предпочтительных примеров осуществления температура, при которой выполняют способы, существенно ниже, чем в применяемой в настоящее время энергозатратной сульфатной варке.

Кроме того, для делигнификации древесины посредством сульфатной варки применяют высокое давление, для обеспечения которого требуются высокие расходы на техническое оснащение, которое создает определенные риски, требует серьезных затрат для поддержания и серьезных затрат на текущий ремонт. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при атмосферном давлении. Это, в свою очередь, позволяет избежать применения высокоспециализированного и дорогостоящего промышленного оборудования, такого как емкости/варочные котлы, работающие под давлением. Это также позволяет оборудовать установки для делигнификации в различных регионах мира, там, где оборудование установок для сульфатной варки по ряду причин было нерациональным.

По сравнению с традиционной сульфатной варкой способ согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения имеет существенные преимущества, поскольку необходимость поддержания высоких температур/высоких расходов энергии при варке приводит не только к серьезным выбросам в окружающую среду, но и вносит существенный вклад в высокую стоимость готовой целлюлозной массы, а также требует больших расходов на техническое оснащение. Экономия энергии в способе согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения приведет к снижению цены целлюлозной массы, а также окажет благоприятное воздействие на окружающую среду, как немедленное, так и долгосрочное, то есть полезное для многих поколений людей.

Дополнительная экономия средств посредством полного или частичного воплощения способа согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения может заключаться в отсутствии или снижении ограничительных мер, которые необходимы при работе емкостей для варки целлюлозной массы при высоких температурах и высоких давлениях.

Описание примеров осуществления изобретения

Эксперимент 1.

Для определения возможности делигнификации древесной щепки под действием композиции согласно предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения проводили следующие испытания.

Эксперименты проводили, используя приблизительно 0,2 г древесины и приблизительно 20 г раствора. Смеси перемешивали со скоростью 200 об/мин при температуре 30°C.

На фиг. 1 и 2 представлено растворение двух древесных щепок в присутствии композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения. Применяемая композиция согласно одному из предпочтительных примеров осуществления включала серную кислоту, моноэтанолламин и метансульфоновую кислоту в отношении 6:1:1. Следует отметить, что спустя 1 мин раствор оставался прозрачным (см. фиг. 1). Композиция на основе серной кислоты уже изменила бы свой цвет, что указывало бы на разложение целлюлозы до углеродной сажи. Действительно, раствор оставался прозрачным на протяжении всего эксперимента, продолжительность которого составляла 24 ч (см. фиг. 2). Спустя 24 ч, под действием раствора растворился весь лигнин, присутствующий в древесной щепке, но блоки кристаллической целлюлозы оставались неповрежденными (или по существу неповрежденными). Это указывает на свойства композиции как мягкого окислителя, который селективно окисляет лигнин, не затрагивая целлюлозу.

Проведенный выше эксперимент ясно показывает, что предпочтительная композиция согласно настоящему изобретению не только является подходящей растворяющей кислотой для делигнификации

растительного материала, но и может предотвращать полное разрушение целлюлозного материала до остатка из углеродной сажи, что потенциально приводит к более высоким выходам, получаемым производителями, и, таким образом, увеличивает прибыль, и при этом снижает выбросы и уменьшает риски для здоровья рабочих, работников подрядных организаций и общественности.

Дополнительные эксперименты по делигнификации

Для оценки влияния различных молярных соотношений на глубину протекания реакции готовили смеси, содержащие серную кислоту, метансульфоновую кислоту (англ. methanesulfonic acid, сокращенно MSA), триэтаноламин (англ. triethanolamine, сокращенно ТЕОА) и пероксид водорода, которые содержали увеличивающиеся концентрации MSA и ТЕОА; смеси вводили в реакцию с биомассой (древесные щепки), и реакцию проводили в течение ночи в обычных условиях. Контрольные испытания проводили на соответствующих смесях, содержащих вместо биомассы только лигнин сульфатной варки или только целлюлозу. В качестве контроля в испытаниях использовали коммерчески доступный лигнин (Sigma-Aldrich; лигнин сульфатной варки; No. продукта 471003). В качестве контроля в испытаниях также использовали коммерчески доступную целлюлозу (Sigma-Aldrich; целлюлозное волокно (среднее); No. продукта С6288).

Твердую фазу отфильтровывали из каждой смеси после протекания реакции в течение 20 ч, промывали водой и сушили в сушильном шкафу при 45°C до постоянной массы. Смесь с подходящей эффективностью должна растворять весь лигнин и как можно меньше затрагивать целлюлозу. Результаты экспериментов представлены ниже в таблице.

Выход твердого вещества (% от исходной массы) после протекания реакции в течение 20 ч

Смесь	Древесина (мас.% остаток после реакции)	Лигнин, контроль (мас.% остаток после реакции)	Целлюлоза, контроль (мас.% остаток после реакции)
28:1:1:28	43,21	0,00	43,21
10:1:1:10	47,13	0,00	88,63
2:1:1:2	54,65	21,74	91,92

Применение смеси, имеющей отношение серная кислота (применяли 96% конц.)/MSA/ТЕОА/пероксид водорода (30%-ный раствор), составляющее 28:1:1:28, приводило при обработке древесины и целлюлозы к массовому выходу, составляющему 43%. Это показывает, что смесь кислоты/пероксид слишком агрессивна и вызывает деполимеризацию слишком большого количества целлюлозы. При этом лигнин не извлекается, что является требуемым результатом. Если концентрация ингибирующей смеси MSA/ТЕОА достигает десятой части концентрации кислоты и пероксида, то весь лигнин подвергается деполимеризации в достаточной степени для перехода в раствор. Однако в этом случае целлюлоза уже не подвергается воздействию. Применение этой смеси позволяет извлекать 89% целлюлозы. Повышение концентрации ингибиторов до половины концентрации кислоты/пероксида замедляет разложение биомассы, так что оно протекает в гораздо меньшей, чем желательной степени. Может быть извлечено 55% древесной массы и 92% целлюлозы, но при этом 22% лигнина не переходит в раствор.

Способ, выполняемый в периодическом режиме с использованием смеси H_2SO_4 :ТЕОА:MSA: H_2O_2 , взятых в молярном отношении, составляющем 10:1:1:10.

Для масштабирования применения композиций и вышеописанного способа, способ выполняли в периодическом режиме. Для проведения способа в периодическом режиме в большой стеклянный реактор (10 л) помещали 3409 г серной кислоты (93%) и туда добавляли 444 г метансульфоновой кислоты (70%) и 482 г триэтанолamina. Смесь перемешивали со скоростью 100 об/мин. Затем к модифицированной кислоте медленно добавляли (в течение времени, составляющего от 1 до 1,5 ч) 3665 г раствора (29%) пероксида водорода. Реактор охлаждали для отвода выделившегося тепла, чтобы температура смеси не превышала 40°C. После добавления пероксида водорода реакционную систему оставляли уравниваться до обычной температуры (30 мин). Молярное отношение в смеси (в порядке добавления) составляло 10:1:1:10. В реактор медленно добавляли 400 г несортированных древесных стружек (опилок). Отслеживали повышение температуры. Когда температура реактора достигала 55°C, реактор охлаждали до температуры 26°C. После этого охлаждение больше не требовалось. Реакцию продолжали в течение 20 ч, затем реакционную смесь переносили в систему для фильтрования, содержащую фильтр из тефлонового листа с размерами пор 20 мкм. Фильтрат отбрасывали, и оставшийся на фильтре осадок промывали 12 литрами воды до тех пор, пока показатель рН промывного раствора не достиг величины приблизительно 6. Осадок от фильтрования сушили (45°C) в сушильном шкафу в течение ночи. Выход целлюлозы от введенного количества биомассы составил 43,2%.

Было определено, что содержание углеводов в полученной целлюлозе составило 94,4%, и это значение близко к содержанию углеводов, равному 95,7%, в партии WXBC9745V целлюлозы, поставляемой Sigma-Aldrich, которую применяли в качестве стандарта для сравнения. Согласно определениям, содержание воды составило 1,70%; это значение близко к содержанию воды, равному 3%, в партии

WXBC9745V целлюлозы, поставляемой Sigma-Aldrich, которую применяли в качестве стандарта для сравнения. Величина Карра# = 0, и это означает, что лигнин в образце отсутствует. Образец исследовали способом рентгеноструктурного дифракционного анализа, согласно которому кажущаяся кристалличность образца составила 58,2%, что согласуется с полученными ранее значениями, и в целлюлозе, коммерчески поставляемой Aldrich, эта величина составила 62,9%. Исследование с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что материал имеет очень высокое содержание волокна.

Способ получения глюкозы из древесно-целлюлозной массы был бы прекрасной альтернативой применяемому в настоящее время способу, в котором для конверсии древесно-целлюлозной массы требуется применение химических средств и большое количество энергии, и при этом способ не является экономичным, приводит к серьезным выбросам в окружающую среду, небезопасен и не приводит к высокоэффективным результатам, в особенности, в случае крупномасштабного производства. Было бы желательно применять такие композиции, с помощью которых можно было бы проводить делигнификацию древесины и которые также позволяли бы производителю осуществлять определенный контроль, позволяющий сохранять целлюлозу, не превращая ее в углеродную сажу, и при этом позволяли бы обеспечить более высокую эффективность и выходы при одновременном повышении безопасности и снижении общих затрат.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления способа согласно настоящему изобретению, может быть произведено отделение лигнина, и полученные целлюлозные волокна могут быть дополнительно обработаны для получения глюкозных мономеров. Глюкоза имеет широкий спектр применения в химической промышленности, включая ее использование в качестве исходного вещества для получения широко используемых химических веществ, некоторые примеры которых включают, без ограничений, диацетонид, дитиоацеталь, глюкозид, глюкаль и гидроксиглюкаль.

Согласно другому предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, композиция может быть применена для разложения органического материала посредством окисления, например, материалов, применяемых для обработки воды, очистки воды и/или обессоливания воды. Одним из примеров такого применения является удаление (т.е. разрушение) водорослей на фильтрующих мембранах. Как таковые, мембраны могут быть весьма дорогостоящими, и поэтому их срок службы должен быть по возможности максимально длительным. Однако, учитывая сложности с удалением органического материала, который накапливается на их поверхности с течением времени, необходимы новые подходы, которые позволяли бы делать это эффективно и с минимально возможными повреждениями мембраны. Минеральные кислоты оказываются слишком сильными и, несмотря на то, что они удаляют органический материал, они также повреждают фильтрующие мембраны. Предпочтительная композиция согласно настоящему изобретению позволяет решать эту проблему, поскольку она менее агрессивна, чем минеральные кислоты, и, таким образом, удаляет органические загрязняющие вещества в более мягких условиях, не повреждая мембрану.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения композиция может быть применена при обработке и деполимеризации целлюлозы из растительного источника.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу делигнификации растительного материала, в котором растительный материал, содержащий целлюлозные волокна и лигнин, подвергают воздействию композиции по настоящему изобретению в течение периода времени, достаточного для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в растительном материале.

Несмотря на то, что для большей ясности и понимания настоящее изобретение было достаточно подробно описано выше, специалистам в данной области техники после ознакомления с приведенным выше описанием должно быть понятно, что в примеры осуществления изобретения могут быть внесены различные изменения форм и деталей, не выходящие за пределы объема изобретения, определяемого формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

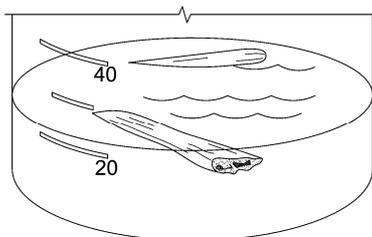
1. Водная кислотная композиция для делигнификации биомассы, содержащая:
 - серную кислоту;
 - соединение, содержащее аминный фрагмент, выбранное из группы, состоящей из алканоломинов;
 - соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, где алкильные группы содержат от 1 до 6 атомов С и являются линейными или разветвленными; и
 - пероксид;где серная кислота и указанное соединение, содержащее аминный фрагмент, и указанное соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 1:1:1.
2. Композиция по п.1, где серная кислота, указанное соединение, содержащее аминный фрагмент, и указанное соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 28:1:1 до 2:1:1.
3. Композиция по любому из пп.1, 2, в которой указанное соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, составляющую менее 300 г/моль.
4. Композиция по любому из пп.1-3, в которой указанное соединение, содержащее аминный фрагмент, представляет собой первичный амин.
5. Композиция по любому из пп.1-3, в которой указанное соединение, содержащее аминный фрагмент, представляет собой третичный амин.
6. Композиция по любому из пп.1-3, в которой указанный алканолламин выбран из группы, состоящей из моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и их комбинаций.
7. Композиция по любому из пп.1-3, в которой указанный алканолламин представляет собой триэтаноламин.
8. Композиция по любому из пп.1-7, в которой указанная алкилсульфоновая кислота выбрана из группы, состоящей из метансульфоновой кислоты, этансульфоновой кислоты, пропансульфоновой кислоты, 2-пропансульфоновой кислоты, изобутилсульфоновой кислоты, трет-бутилсульфоновой кислоты, бутансульфоновой кислоты, изопентилсульфоновой кислоты, трет-пентилсульфоновой кислоты, пентансульфоновой кислоты, трет-бутилгексансульфоновой кислоты и их комбинаций.
9. Композиция по любому из пп.1-8, в которой указанное соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, представляет собой метансульфовую кислоту.
10. Композиция по любому из пп.1-9, в которой пероксид представляет собой пероксид водорода.
11. Применение водной композиции в делигнификации древесины, где указанная композиция содержит:
 - серную кислоту;
 - соединение, содержащее аминный фрагмент, выбранное из группы, состоящей из алканоломинов;
 - соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, где алкильные группы содержат от 1 до 6 атомов С и являются линейными или разветвленными; и
 - пероксид;где серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 2:1:1 до 28:1:1.
12. Применение водной композиции при обработке и деполимеризации целлюлозы из растительного источника, где указанная композиция содержит:
 - серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.% от общей массы композиции;
 - соединение, содержащее аминный фрагмент, выбранное из группы, состоящей из алканоломинов;
 - соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, где алкильные группы содержат от 1 до 6 атомов С и являются линейными или разветвленными; и
 - пероксид;где серная кислота, соединение, содержащее аминный фрагмент, и соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, присутствуют в молярном отношении, составляющем от 2:1:1 до 28:1:1.
13. Способ делигнификации растительного материала, включающий стадии, на которых:
 - берут указанный растительный материал, содержащий целлюлозные волокна и лигнин;
 - подвергают указанный растительный материал воздействию композиции, содержащей:
 - серную кислоту в количестве от 20 до 70 мас.% от общей массы композиции;
 - соединение, содержащее аминный фрагмент, выбранное из группы, состоящей из алканоломинов;
 - соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбранное из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, где алкильные группы содержат от 1 до 6 атомов С и являются линейными или разветвленными; и

пероксид,

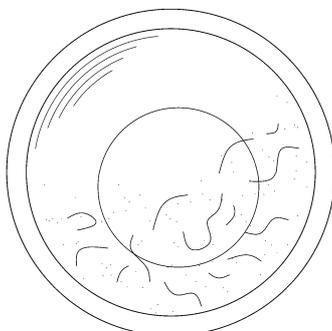
в течение периода времени, достаточного для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в указанном растительном материале.

14. Способ по п.13, в котором указанное соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбрано из группы, состоящей из метансульфоновой кислоты, этансульфоновой кислоты, пропансульфоновой кислоты, бутансульфоновой кислоты, пентансульфоновой кислоты, гексансульфоновой кислоты и их комбинаций.

15. Способ по п.13 или 14, в котором указанное соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, составляющую менее 300 г/моль.



Фиг. 1



Фиг. 2

