

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046746**

(13) **B9**

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

(15) Информация об исправлении
**Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в формуле: п.3**

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

(48) Дата публикации исправления
2024.06.24, Бюллетень №6'2024

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.17

(21) Номер заявки
202292240

(22) Дата подачи заявки
2021.02.26

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

(31) **3,074,198**

(56) CN-110485188

(32) **2020.02.28**

(33) **СА**

(43) **2022.10.25**

(86) **PCT/CA2021/000018**

(87) **WO 2021/168538 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)

(57) Способ делигнификации растительного материала, где способ включает предоставление растительного материала, содержащего целлюлозные волокна и лигнин; воздействие на целевой растительный материал композицией, содержащей алкансульфоновую кислоту и пероксид, где алкилсульфоновая кислота и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем от 1:1 до 15:1, и длительность воздействия достаточна для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в растительном материале. Также описаны композиции, подходящие для проведения делигнификации.

B9

046746

046746

B9

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу и композиции, которые подходят для разложения органического материала, такого как биомасса, посредством ее окисления, общие примеры которого могут включать, без ограничений, делигнификацию вещества древесины (извлечение лигнина, англ. delignification), и, в частности, настоящее изобретение относится к способу и композиции для проведения делигнификации в более мягких условиях, чем те условия, в которых выполняют 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 гемицеллюлоза. 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 разложения 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 разложение 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, т.е. укорочение волокон, и загрязнение лигнином или присутствие остаточного лигнина на целлюлозных волокнах, т.е. 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 получения древесно-целлюлозной массы, 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 снижение прочности волокон, обрабатываемых такими комбинированными способами получения пульпы. Обычно эти способы включают укороченную химическую обработку (по сравнению с традиционными 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 химическим раствором. Это производят смачиванием древесной щепы и последующим предварительным нагреванием щепы водяным паром. При этом древесная щепка набухает, и из нее удаляется присутствующий в ней воздух, который заменяется жидкостью. Затем щепу насыщают черным щелоком и белым щелоком. Черный щелок представляет собой 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 различных растворах ее подвергают варке. Для делигнифи-

кации 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.

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.

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 содорегенерационной 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.

В работе Rackemann с соавт. "Влияние предварительной обработки на катализируемый метансульфоновой кислотой гидролиз багассы до левулиновой кислоты, муравьиной кислоты и фурфурала (The effect of pretreatment on Methanesulfonic acid-catalyzed hydrolysis of bagasse to levulinic acid, formic acid and furfural)" (2018) описано воздействие метансульфоновой кислоты на багассу, предварительно обработанную щелочным раствором.

В патентной заявке US 2016/0074549 описаны активированные дезинфицирующие композиции на основе пероксида водорода, образующие малые количества пены. Описан концентрат, который должен быть разбавлен конечным пользователем, где концентрат включает источник пероксида водорода, не имеющую поверхностно-активных свойств органическую сульфоновую кислоту или ее соль, неионное поверхностно-активное вещество и необязательно органическую кислоту. Также описан готовый для применения пероксид водорода, дезинфицирующий раствор, содержащий биоцидное количество пероксида водорода, не имеющую поверхностно-активных свойств органическую сульфоновую кислоту или ее соль, неионное поверхностно-активное вещество, воду в качестве растворителя и необязательно органическую кислоту. Конечный пользователь может дезинфицировать поверхность, уничтожая микроорганизмы посредством контакта поверхности с дезинфицирующей композицией в течение периода времени, достаточного для уничтожения большей части микробов, находящихся на поверхности.

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.

Учитывая существующие в настоящее время экологические проблемы и изменения климата, вызванные техногенным загрязнением окружающей среды, было бы чрезвычайно желательно осуществлять разложение органического материала посредством мягкого окисления. Это позволило бы усовершенствовать способы получения пульпы с целью получения высококачественных волокон, не нанося при этом заметного вреда окружающей среде. Соответственно, все еще имеется необходимость создания композиции, подходящей для делигнификации вещества древесины при умеренных температуре и давлении.

Сущность изобретения

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

алкилсульфоновую кислоту и пероксид,

где алкилсульфоновая кислота и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем от

1:1 до 15:1.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что делигнификация органического материала, такого как древесный материал (примеры которого включают, без ограничений, щепу или опилки), 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 высококачественные целлюлозные волокна. В одном из предпочтительных примеров осуществления способа согласно настоящему изобретению образец древесины обрабатывали при 30°C, воздействуя на него композицией 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.

Снижение потребления энергии и, таким образом, капитальных затрат в способе получения пульпы в соответствии с принципами настоящего изобретения позволяет снизить выбросы в окружающую среду, выделяемые при получении древесно-целлюлозной пульпы, за счет сжигания меньшего количества ископаемого топлива или органического материала, чем требуется для получения тепла, необходимого для осуществления традиционного способа получения пульпы. Способ согласно изобретению также позволяет сохранять большое количество ценных составляющих биомассы, которые обычно разлагаются или разрушаются при сульфатной варке, например, ароматических мономеров. Изложенная в настоящей работе методика является существенным усовершенствованием и с точки зрения охраны окружающей среды, и как способ получения химических соединений, применяемых в качестве строительных блоков или исходных материалов в ряде промышленных химических способов.

Один из аспектов настоящего изобретения относится к водной кислотной композиции, содержащей: алкилсульфоновую кислоту и пероксид,

где кислота присутствует в количестве, составляющем от 20 до 65 мас.% от общей массы композиции и где пероксид присутствует в количестве, составляющем от 1 до 30 мас.% от общей массы композиции.

Другой аспект настоящего изобретения относится к водной кислотной композиции, содержащей: алкилсульфоновую кислоту и пероксид,

где алкилсульфоновая кислота и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем не менее 1:1.

Предпочтительно композиция дополнительно содержит соединение, содержащее аминный фрагмент.

Предпочтительно алкилсульфоновая кислота выбрана из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, в которых алкильные группы включают от 1 до 6 атомов С и являются линейными или разветвленными, и комбинаций таких алкилсульфоновых кислот. Предпочтительно 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. Более предпочтительно алкилсульфоновая кислота представляет собой метансульфоновую кислоту.

Другой аспект настоящего изобретения относится к водной композиции, применяемой для делигнификации биомассы/древесины, где композиция содержит:

алкилсульфоновую кислоту и пероксид,

где алкилсульфоновая кислота и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем от 1:1 до 15:1.

Предпочтительно пероксид представляет собой пероксид водорода.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу делигнификации биомассы/растительного материала, где способ включает:

предоставление растительного материала, содержащего целлюлозные волокна и лигнин; воздействие на указанный требуемый растительный материал композиции, содержащей:

алкансульфоновую кислоту и пероксид,

где алкансульфоновая кислота и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем от 1:1 до 15:1, и длительность воздействия достаточна для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в растительном материале.

Предпочтительно композиция дополнительно содержит соединение, содержащее аминный фрагмент. Предпочтительно соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, со-

ставляющую менее 300 г/моль. Также предпочтительно соединение, содержащее аминный фрагмент, представляет собой первичный амин. Более предпочтительно соединение, содержащее аминный фрагмент, представляет собой алканоламин. Предпочтительно 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.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что делигнификация древесного материала (примеры которого включают, без ограничений, древесную щепу или другую обычную биомассу) может быть проведена при существенно более низких температурах, чем температуры проведения традиционной сульфатной варки. Действительно, в результате проведения некоторых экспериментов с предпочтительными композициями согласно настоящему изобретению при средних комнатных температурах, составляющих от 18 до 21°C, было показано, что лигнин, содержащийся в древесной щепе, очень эффективно разлагается, высвобождая целлюлозные волокна. В другом предпочтительном примере осуществления способа согласно настоящему изобретению образец древесины растворялся при 30°C под действием 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, сопряженные с этим капитальные затраты, а также значительно снизить соответствующие выбросы, выпускаемые в настоящее время в окружающую среду при проведении делигнификации целлюлозной массы.

Один из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения относится к многоэтапному способу, зависящему от продолжительности, температуры и молярных соотношений в предпочтительной композиции согласно настоящему изобретению, в котором в отдельных этапах растворения осуществляют:

- 1) делигнификацию;
- 2) растворение гемицеллюлозы и
- 3) растворение кристаллической целлюлозы.

Краткое описание графических материалов

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

на фиг. 1 представлена фотография древесной щепки, находившейся в композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, в течение времени $t=1$ мин;

на фиг. 2 представлена фотография древесной щепки, находившейся в композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, в течение времени $t=60$ мин;

на фиг. 3 представлена фотография древесной щепки, находившейся в композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, в течение времени $t=1$ сутки;

на фиг. 4 представлена фотография древесной щепки, находившейся в композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, в течение времени $t=8$ суток.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Для лучшего понимания иллюстративных примеров осуществления изобретения, описанных в настоящей работе, здесь приведено описание, содержащее множество конкретных деталей. Однако специалистам в данной области техники должно быть понятно, что описанные в настоящей работе примеры осуществления могут быть воплощены без рассмотренных конкретных деталей. В других примерах хорошо известные способы, процедуры и компоненты не были подробно описаны, чтобы не загромождать изложение примеров осуществления изобретения. Кроме того, настоящее описание не должно рассматриваться как каким-либо образом ограничивающее объем примеров осуществления, описанных в настоящей работе, но лишь как описание воплощения различных примеров осуществления изобретения.

Один из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения относится к кислотной композиции, содержащей в качестве компонентов алкилсульфоновую кислоту и пероксид. При контакте этой композиции с биомассой, такой как древесная щепа, происходит делигнификация древесной щепы, и при этом целлюлоза и гемицеллюлоза остаются неповрежденными. Обработка, аналогичная описанной выше, может быть предпочтительной при получении целлюлозной массы из органического материала. Отделение лигнина от целлюлозного и гемицеллюлозного материала облегчает этапы обработки ниже по потоку, нацеленные на извлечение мономеров лигнина и других компонентов. Под мономерами лигнина понимают химические вещества, которые находились в составе структуры лигнина до проведения кислотного гидролиза материала.

Один из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения относится к способу обработки органического материала с целью получения пульпы и/или целлюлозного материала, где способ включает следующие этапы:

предоставление органического материала, содержащего целлюлозу и лигнин;

предоставление кислотной композиции, содержащей в качестве компонентов алкилсульфовую кислоту и пероксид;

приведение в контакт указанного органического материала с указанной композицией в течение периода времени, достаточного для удаления по существу всего лигнина из органического материала; и необязательно отделение лигнина от целлюлозы.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, оставшийся целлюлозный материал может быть дополнительно обработан для получения, в конечном итоге, глюкозных мономеров. Предпочтительно этот этап обработки выполняют с применением серной кислоты или модифицированной кислоты, содержащей серную кислоту в качестве компонента.

Предпочтительно обработка органического материала после делигнификации включает промежуточный этап, в котором гемицеллюлозу отделяют от целлюлозы и затем удаляют из оставшейся целлюлозы. Отделенная гемицеллюлоза может быть дополнительно обработана для получения ряда химических соединений, пригодных для дальнейшего использования. Оставшаяся целлюлоза может быть дополнительно разложена посредством кислотного гидролиза до глюкозных мономеров. Полученная глюкоза затем может быть применена как исходное вещество в ряде промышленных химических способов.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления способа согласно настоящему изобретению, извлеченный лигнин не требует существенной обработки для последующего отделения от гемицеллюлозы и/или целлюлозы, поскольку селективность способа достаточно высока. Предпочтительно, выполнение способа при подходящем контроле значительно облегчает последующую обработку лигнина перед его применением в других областях. Лигнин имеет множество применений в различных областях, например, его добавляют в присадки к буровому раствору для добычи нефти и газа, в сельскохозяйственные химикаты, в специализированные полимеры, но наиболее часто его используют в качестве источника топлива. Действительно, применение лигнина и его производных в различных отраслях промышленности в настоящее время составляет многомиллионный (в долларовом эквиваленте) рынок, и улучшение каналов поставок при одновременном снижении требований к обработке для дальнейшего использования было бы крайне желательно.

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 по существу 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.

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 в течение 1 ч (фиг. 1 и 2). На фиг. 3 и 4 показано нахождение древесных щепок в растворе в течение времени. Испытуемый раствор включал метансульфовую кислоту и пероксид водорода в соотношении (концентрации) 5,6/1. Полученную композицию титровали перманганатом, и результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Титрование композиции примера 1	
Продолжительность	MSA-H ₂ O ₂ (% выход H ₂ O ₂)
При синтезе (смешивании)	100
Спустя 4 суток	97,6
Спустя 7 суток	95,8

Зарегистрированная величина pH составляла -0,45 в обычных условиях (pH < 0). Молярное отношение MSA к пероксиду составляло 5,6:1.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, основным компонентом композиции согласно настоящему изобретению является метансульфовая кислота, исходя из ее объема и процентной массовой концентрации в композиции. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, pH композиции составляет менее 1. Согласно другому предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, pH композиции составляет менее 0,5.

На фиг. 3 и 4 представлена делигнификация древесной щепки в присутствии алкилсульфоновой кислоты (метансульфоновой кислоты) и пероксида водорода при температуре приблизительно 22°C в течение периода времени, составляющего до 8 суток. Следует отметить, что к моменту окончания эксперимента (сутки 8) не было даже следов углеродной сажи. Это указывает на то, что разложение целлюлозно-

го материала на его базовые составляющие не происходит.

Проведенный выше эксперимент ясно показывает, что 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 приводит к более высоким выходам, получаемым производителями, и увеличивает прибыль, и при этом снижает выбросы и уменьшает риски для здоровья рабочих, работников подрядных организаций и общественности.

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.

Предпочтительно соединение алкилсульфоновая кислота и пероксид водорода присутствуют в молярном отношении, составляющем от 1:1 до 15:1. Предпочтительно pH полученной композиции составляет менее 1. Более предпочтительно pH полученной композиции составляет менее 0,5.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, соединение, содержащее фрагмент сульфоновой кислоты, выбрано из группы, состоящей из алкилсульфоновых кислот, в которых алкильные группы включают от 1 до 6 атомов С и являются линейными или разветвленными, и комбинаций таких алкилсульфоновых кислот. 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.

Специалистам в данной области техники должно быть понятно, что термин "алкилсульфоновая кислота" включает алкилсульфоновые кислоты, в которых алкил может быть насыщенным или ненасыщенным, циклическим, линейным или разветвленным и/или замещенным или незамещенным.

Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, комбинация высокой концентрации алкилсульфоновой кислоты и пероксида образует модифицированную кислотную композицию, с помощью которой можно проводить контролируемую делигнификацию органического материала, сохраняя целлюлозные волокна относительно неповрежденными.

Делигнификация древесины с помощью композиции согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения позволяет выполнять способ при существенно более низких температурах и давлениях по сравнению с температурами и давлениями, применяемыми в настоящее время в традиционной сульфатной варке. Это приводит к значительным преимуществам, из которых можно отметить следующие: для проведения делигнификации 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 даже при такой низкой температуре, как 25°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 0°C. Согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 20°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. Согласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 80°C. Согласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 90°C. Согласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобрете-

ния, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 100°C. Согласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 120°C. Согласно иному предпочтительному примеру осуществления настоящего изобретения, делигнификация древесины может быть проведена при температуре, составляющей 130°C.

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

Кроме того, для делигнификации древесины посредством сульфатной варки требуется высокое давление. 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. Это также позволяет оборудовать установки для делигнификации в различных регионах мира, там, где создание целлюлозно-бумажных предприятий 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 при варке приводит не только к серьезным выбросам в окружающую среду, но и вносит существенный вклад в высокую стоимость готовой целлюлозной массы. Экономия энергии в способе согласно одному из предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения приведет к снижению цены целлюлозной массы, а также окажет благоприятное экономическое и экологическое влияние, как немедленное, так и долговременное, т.е. полезное для многих поколений людей.

Дополнительная экономия средств при воплощении 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.

Способ получения глюкозы из древесно-целлюлозной массы был бы прекрасной альтернативой применяемым в настоящее время способам, в которых для конверсии требуется применение большое количество химических средств, и при этом способ не приводит к значительным результатам, в особенности, в случае крупномасштабного производства. Было бы желательно применить такую композицию, с помощью которой можно было бы проводить делигнификацию биомассы, и которая также позволяла бы производителю осуществлять определенный контроль, позволяющий сохранять целлюлозу, не превращая ее в углеродную сажу. Предоставляя тем самым дополнительные источники дохода работникам таких предприятий.

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, включая ее использование в качестве исходного вещества для получения широко используемых химических веществ, некоторые примеры которых включают, без ограничений, диацетонид, ди-тиоацеталь, этанол, глюкозид, глюкаль и гидроксиглюкаль.

Другим преимуществом применения предпочтительной композиции согласно настоящему изобретению по сравнению с применяемой в настоящее время сульфатной варкой является отсутствие ядовитых газов или паров. Как полагают, источником паров при сульфатной варке в основном являются выбросы SO₂. Делигнификация с использованием предпочтительной композиции согласно настоящему изобретению, насколько может быть определено на настоящий момент известными способами обнаружения, не приводит к выделению SO₂.

Для оценки влияния различных молярных соотношений на глубину протекания реакции, готовили смеси метансульфоновой кислоты (англ. methanesulfonic acid, сокращенно MSA), триэтанолamina (англ. triethanolamine, сокращенно TEOA) и пероксида водорода, содержащие различные концентрации MSA, TEOA и пероксида водорода, и вводили эти смеси в реакции с биомассой (древесными щепками), которые проводили в течение ночи в условиях обычных температур и давлений. 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 C6288).

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 сухого вещества. Все данные представляют собой среднее из трех определений. Композиция с подходящей эффективностью должна растворять весь лигнин и как можно меньше затрагивать целлюлозу. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Таблица 2

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

Соотношение	Древесина (% масс. остаток после реакции)	Лигнин, контроль (% масс. остаток после реакции)	Целлюлоза, контроль (% масс. остаток после реакции)
1:0:1	57,61	25,47	80,89
1:0:7	85,07	51,16	79,54
15:0:1	58,8	37,73	82,94
1:1:1	100	54,39	83,87
1:1:7	100	71,05	91,57

Способ, проводимый в периодическом режиме, с использованием смеси MSA:H₂O₂, взятых в молярном отношении 1:1.

Для оценки и верификации вышеописанных композиций и способа, который проводили в небольших объемах, выполняли более крупномасштабную обработку в периодическом режиме. Для проведения более крупномасштабной обработки в периодическом режиме в большом химическом стакане в обычных условиях (охлаждение не требовалось из-за минимального тепловыделения реакции) 548 г метансульфоновой кислоты (MSA) (70%) смешивали с 453 г раствора (29%) пероксида водорода. Молярное отношение в смеси составляло 1:1. Добавляли 50 г несортированных древесных стружек (опилок), и смесь перемешивали в обычных условиях. Спустя 20 ч реакционную смесь переносили в систему для фильтрации, содержащую фильтр из тефлонового листа с размерами пор 20 мкм, и твердый остаток сушили при 45°C в течение 12 ч. Выход твердого вещества от введенного количества биомассы составил 54,2%.

Согласно проведенным определениям, содержание углеводов в полученной целлюлозе составило 93,0%, 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 3,38%; это значение сравнимо с содержанием воды, равному 3%, в партии WXBC9745V целлюлозы, поставляемой Sigma-Aldrich, которую применяли в качестве стандарта для сравнения. Величина Карра# = 11, и это означает, что делигнификация прошла не совсем полностью, но качество продукта достаточно для изготовления картона и хозяйственной бумаги. 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 61,3%. Исследование с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что материал имеет очень высокое содержание волокон.

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 с экономической точки зрения их срок службы должен быть по возможности максимально длительным. Однако, учитывая сложности с удалением органического материала, который накапливается 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, минимизируя, таким образом, повреждения мембраны.

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:
алкилсульфоновую кислоту, где алкильная группа включает от 1 до 6 атомов С и является линейной или разветвленной;
соединение, содержащее аминный фрагмент, которое выбрано из группы, состоящей из алканоламинов; и
пероксид,

где кислота присутствует в количестве, составляющем от 20 до 65 мас.% от общей массы композиции, и пероксид присутствует в количестве, составляющем от 1 до 30 мас.% от общей массы композиции; и

где указанные алкилсульфоновая кислота и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем от 1:1 до 15:1.

2. Водная кислотная композиция для делигнификации биомассы, содержащая:

алкилсульфоновую кислоту;

соединение, содержащее аминный фрагмент, которое выбрано из группы, состоящей из алканоламинов; и

пероксид,

где указанные алкилсульфоновая кислота и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем от 1:1 до 15:1.

3. Композиция по любому из пп.1-2, 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.

4. Композиция по любому из пп.1-3, в которой указанная алкилсульфоновая кислота представляет собой метансульфоновую кислоту.

5. Композиция по любому из пп.1-4, в которой пероксид представляет собой пероксид водорода.

6. Композиция по любому из пп.1-5, в которой соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, составляющую менее 300 г/моль.

7. Композиция по любому из пп.1-6, в которой указанный алканолламин выбран из группы, состоящей из моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и их комбинаций.

8. Композиция по п.7, в которой указанный алканолламин представляет собой триэтаноламин.

9. Способ делигнификации биомассы/растительного материала, включающий стадии, на которых:

берут указанный растительный материал, содержащий целлюлозные волокна и лигнин;

подвергают указанный растительный материал воздействию композиции, содержащей алкилсульфоновую кислоту, соединение, содержащее аминный фрагмент, и пероксид,

при этом указанные алкилсульфоновая кислота и пероксид присутствуют в молярном отношении, составляющем от 1:1 до 15:1, и длительность воздействия достаточна для удаления по существу всего лигнина, присутствующего в указанном растительном материале.

10. Способ по п.9, в котором соединение, содержащее аминный фрагмент, имеет молекулярную массу, составляющую менее 300 г/моль.

11. Способ по любому из пп.9 или 10, в котором указанное соединение, содержащее аминный фрагмент, выбрано из группы, состоящей из моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и их комбинаций.

12. Способ по любому из пп.9-11, в котором указанное соединение, содержащее аминный фрагмент, представляет собой триэтаноламин.

13. Способ по любому из пп.9-12, в котором пероксид представляет собой пероксид водорода.

Затраченное время $t=1$ мин
(MSA-H₂O₂)



Фиг. 1

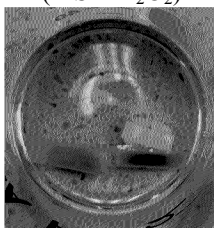
Затраченное время $t=60$ мин
(MSA-H₂O₂)



Фиг. 2

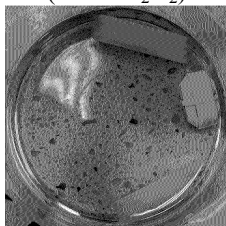
046746

Затраченное время $t=1$ сутки
(MSA-H₂O₂)



Фиг. 3

Затраченное время $t=8$ суток
(MSA-H₂O₂)



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
