

Изобретение касается способа отделения гемицеллюлозы от биомассы, содержащей гемицеллюлозу, а также биомассы и гемицеллюлозы, полученных этим способом.

Среди технической целлюлозы различают бумажную целлюлозу, которая кроме основного компонента α -целлюлозы может содержать вплоть до 25% гемицеллюлозы, и многоатомную химическую целлюлозу с долей α -целлюлозы свыше 90%, в которой доля гемицеллюлозы не должна превышать нескольких процентов. Как известно, химическая целлюлоза представляет собой один из важнейших факторов стоимости для производства ацетата целлюлозы, фильтров из жгутов и других высококачественных продуктов целлюлозы. К химической целлюлозе, служащей исходным веществом для получения этих продуктов целлюлозы, предъявляют повышенные требования качества. Так, содержание α -целлюлозы, особенно если предусмотрено последующее ацетилирование, как правило должно быть выше 96%. Эти высококачественные типы химической целлюлозы с менее чем 2% доли товара в общем производстве технической целлюлозы предлагают лишь немногие поставщики.

Для получения такой химической целлюлозы из древесины или сравнимой по свойствам биомассы помимо удаления лигнина также необходимо возможно более значительное отделение гемицеллюлозы, так как древесина представляет собой комбинированный материал с основными компонентами: целлюлозой, лигнином и гемицеллюлозой.

Согласно уровню техники были разработаны многочисленные способы разложения и удаления гемицеллюлозы из биомассы, содержащей гемицеллюлозу. Классическим способом удаления гемицеллюлозы является гидролитический процесс превращения в волокнистую массу варкой или размолом. При этом продукт обработки может быть подвергнут, например, посредством бесконтактного введения перегретого водяного пара при повышенном давлении гидролитической варки. Однако достигаемое при этом разложение гемицеллюлозы не является селективным, причем дополнительно имеет место существенное разложение самой целлюлозы.

Следующая возможность состоит в гидролизе в кислых условиях. По этому способу варки гемицеллюлоза также разлагается еще недостаточно селективно. Наблюдается отчетливое понижение вязкости, что объясняется значительным разложением целлюлозы. Частично это разложение целлюлозы уже идет с ухудшением степени белизны. Улучшение могло бы быть достигнуто посредством последующей экстракции технической целлюлозы, предварительно обработанной паром или кислотой, щелочными средами. Таким образом может быть достигнуто несколько более высокое содержание α -целлюлозы. Однако с этой последующей обработкой также не удастся провести отделение гемицеллюлозы достаточно селективно. Неожиданно оказалось, что этот классический способ варки гемицеллюлозы с кислотами и основаниями оказался полностью непригодным. Это, вероятно, также объясняется тем, что гемицеллюлоза в бумажной целлюлозе с высоким выходом частично опять выпадает в осадок на волокна целлюлозы. В этой форме гемицеллюлоза явно труднее гидролитически разлагается, чем в первоначальном древесном сырье.

Следующая известная возможность отделения гемицеллюлозы от биомассы, содержащей гемицеллюлозу, состоит в том, что гемицеллюлозу селективно подвергают разложению путем пригодной окислительной или восстановительной обработки и, тем самым, приводят в растворимую и, таким образом, экстрагируемую форму. Химические реакции, протекающие при этом, похожи на те, которые имеют место также при модифицировании технической целлюлозы. При этом используют типичные окислители, как нитрат мочевины, H_2O_2 и перкарбамид в водном растворе, частично в щелочных или кислых условиях, или восстановители, как, например, $Na[BH_4]$ в воде или метаноле. Посредством окислительного разложения, например, с перкарбамидом, принципиально возможно именно разложить гемицеллюлозу в бумажной целлюлозе. Однако область качественно высококачественной химической целлюлозы достигается при содержании α -целлюлозы свыше 96% не без заметного снижения средней степени полимеризации целлюлозы. Этим способом также не может быть достигнуто достаточно селективное разложение гемицеллюлозы без происходящего с ним разложения целлюлозы.

Следовательно, способы согласно уровню техники исходят или из дорогого сырья, особенно хлопкового линта, или требуют затратного проведения способа, причем, как правило, это ведет к более или менее сильным повреждениям технической целлюлозы, которые проявляются в понижении средней степени полимеризации (значение DP), потере доступности или реакционной способности и нежелательной окраске, например, при последующем ацетилировании. Заявка US-A-5876779 раскрывает способ получения зернового экстракта, содержащего целлюлозу. При этом растительные волокна экстрагируют раствором гидроксида натрия. Полученную смесь подкисляют, чтобы высадить первую фракцию гемицеллюлозы. Вторую фракцию гемицеллюлозы осаждают из полученного фильтрата путем добавления этанола. Описанный экстракт в целом является растворимым в щелочи комплексом смеси гемицеллюлозы.

На этом фоне в основу изобретения положена задача разработать способ отделения гемицеллюлозы из биомассы, содержащей гемицеллюлозу, который лишен недостатков вышеописанных способов и делает возможным получение высококачественной технической целлюлозы более простым и щадящим образом. В частности способ должен делать возможным селективное отделение гемицеллюлозы из биомассы, содержащей целлюлозу, без наличия значительного разложения целлюлозы. Сверх этого способ

должен работать рентабельно, то есть экономично и проходить без выбросов или с малыми выбросами в окружающую среду.

Эта задача согласно изобретению решается посредством способа отделения гемицеллюлозы от биомассы, содержащей гемицеллюлозу, с помощью следующих стадий:

а) экстрагирование гемицеллюлозы из биомассы, содержащей гемицеллюлозу, путем обработки комплексным соединением в водном растворе с образованием растворимого комплекса гемицеллюлозы, причем в качестве комплексного соединения в стадии а) используют координационное соединение переходного металла и моно- или полидентатного азотсодержащего и/или кислородсодержащего лиганда, и

б) отделение гемицеллюлозы в виде комплекса из биомассы.

Таким образом, способ согласно изобретению предназначен для получения высококачественной технической целлюлозы с долей α -целлюлозы свыше 96% и очень малой долей гемицеллюлозы. Итак, в форме экстракции можно осуществить высокоселективное отделение гемицеллюлозы из биомассы, содержащей гемицеллюлозу, в мягких условиях, причем это не приводит к достойному упоминания разложению целлюлозы.

Биомасса, используемая в способе согласно изобретению в качестве исходного материала, используется в рамках изобретения без ограничений. Примером предпочтительного целлюлозного сырья являются сульфат целлюлозы из хвойного лесоматериала, сульфит целлюлозы из древесины ели, сульфит целлюлозы из древесины бука и сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта. Например, целлюлозное сырье представляет собой особенно пригодный исходный материал для способа и может, таким образом, быть модифицировано до высококачественной химической целлюлозы. Предпочтительным является целлюлозное сырье, получаемое путем делигнификации биомассы, содержащей лигноцеллюлозу, особенно древесины. Предпочтительным образом используют биомассу в тонко измельченной форме, в особенности в молотой форме.

Согласно стадии а) способа согласно изобретению, используют комплексное соединение в водном растворе, образующее с гемицеллюлозой растворимый комплекс, который выделяется из биомассы растворением. При этом используют координационные соединения переходного металла и моно- или полидентатного азотсодержащего и/или кислородсодержащего лиганда. Особенно предпочтительными переходными металлами являются никель, медь, кадмий, кобальт, палладий и/или цинк. В качестве лигандов предпочтительными являются полидентатные азотсодержащие лиганды, особенно трис(2-аминоэтил)амин, этилендиамин и/или диэтилентриамин. В одной предпочтительной форме выполнения согласно изобретению в качестве комплексного соединения использован $[\text{Ni}(\text{трис}(2\text{-аминоэтил)амин})(\text{ОН})_2]$; в последующем обозначенный как «нитрен» «Nitren», причем «трен» «tren» обозначает лиганды трис(2-аминоэтил)амин.

Концентрация комплексного соединения в водном растворе предпочтительно находится в области приблизительно от 0,1 до 10, особенно около 1-3 мас.%. Если значение 0,1 мас.% сокращают, растворимые комплексы гемицеллюлозы больше не могут образоваться. При превышении 10 мас.% концентрации комплексного соединения в водном растворе это уже может приводить к заметному травлению растворителем целлюлозы, что нежелательно.

Экстракция может проводиться одно- или многоступенчато, причем предпочтительно работают в противотоке. Температура экстракции предпочтительно находится в области приблизительно от 0 до 90°C, особенно приблизительно от 10 до 80°C, и совсем особенно предпочтительно приблизительно от 20 до 40°C. Экстрагируют предпочтительно приблизительно от 5 мин до 16 ч, особенно приблизительно от 15 мин до 2 ч. Соотношение растворов, используемое при экстракции, в предпочтительной форме выполнения составляет приблизительно 1:3 до 1:30, особенно приблизительно 1:5 до 1:20, причем в рамках изобретения под «соотношением растворов» понимают соотношение биомассы, содержащей гемицеллюлозу (в кг), к водному раствору комплексного соединения (в л). Значение pH составляет при экстракции предпочтительно приблизительно 10 до 14, особенно приблизительно 13 до 14.

Гемицеллюлоза в виде комплекса, существующая благодаря реакции с комплексным соединением в растворе, затем отделяется на стадии б) из оставшейся биомассы, модифицированной согласно способу. Отделение происходит предпочтительно посредством фильтр-пресса. Чтобы очистить отпрессованную биомассу, модифицированную согласно способу, от прилипших остатков гемицеллюлозы в виде комплекса, биомассу подвергают целесообразным образом одно- или многоступенчатой промывке.

Предпочтительно промывают водой и/или водным раствором разбавленной кислоты, как уксусная кислота, комплексообразователя для переходного металла, как трис(2-аминоэтил)амин и/или этаноламин, NaOH или аммиак. В качестве особенно предпочтительной также оказалась промывка водным раствором аммиака концентрацией приблизительно от 0,5 до 3%, особенно около 1%. Чтобы осуществить еще более эффективную очистку биомассы, модифицированной согласно способу, стадия промывки может проводиться также в форме экстракции в приборе Сокслета, например, с приблизительно 0,5-3%-ным раствором уксусной кислоты. Техническая целлюлоза, полученная таким образом, может быть использована непосредственно или переработана далее в обычный вид, например, в производные целлюлозы.

Из отделенного раствора гемицеллюлозы в виде комплекса посредством снижения значения рН ниже 10, особенно около 5 до 3, гемицеллюлоза может быть осаждена. Вследствие снижения значения рН образованный олят-комплекс становится нестабильным, что приводит к выпадению гемицеллюлозы в осадок. Гемицеллюлоза может быть изолирована после осаждения, например, посредством фильтрации, и, в случае необходимости, вслед за тем промыта один или много раз.

Предметом изобретения является также модифицированная согласно способу биомасса, полученная посредством отделения гемицеллюлозы, характеризующаяся малым остаточным содержанием гемицеллюлозы. Особенно предпочтительно модифицированная биомасса, полученная таким образом, характеризуется остаточным содержанием гемицеллюлозы менее чем приблизительно 8%, особенно менее чем приблизительно 4%.

Далее данное изобретение также касается гемицеллюлозы, полученной способом согласно изобретению, например ксилана или галактоманнана. Особенно интересный продукт, образующийся при выделении гемицеллюлозы, является ксиланом. Полимерный ксилан имеет чрезвычайный спрос особенно в фармацевтическом секторе. Ксилан используют в качестве сырья для получения полисульфата ксилана (полисульфата пентозана). Полисульфат ксилана имеет многообразный спектр действия, сопоставимый с действием гепарина. Постоянно возрастающая потребность в биологически активных соединениях такого рода не позволяет удовлетворяться природным гепарином, так что постоянно требуются заменители. Полисульфат ксилана находит применение, например, в качестве антитромбозных средств, антикоагулянтов, для понижения уровня липидов в крови, против артроза, в качестве иммуностимулятора (против СПИДа, против опухолей) и в других фармацевтических средствах с широким спектром показаний (например, TAVAN-SP 54[®], Fibrezym[®], Thrombocid[®], Klismacort[®], Tacholiquin[®], CARTOPHEN VET[®], Elmigon[®] и другие). Это говорит о том, что гемицеллюлоза, выделяемая способом согласно изобретению, имеет большой интерес для промышленного использования.

Следующим фактором, принимаемым во внимание после окончания стадии способа b), является остаточное содержание переходного металла, как, например, никеля, который с помощью комплексного соединения остается в образующейся биомассе, модифицированной согласно способу, и гемицеллюлозе. Если содержание переходного металла в продуктах способа является слишком высоким для желательной дальнейшей переработки, можно уменьшить его посредством стадий промывки и/или обработки до желаемой величины. В отдельном случае может быть полезным, если получаемая согласно способу изобретения биомасса, модифицированная по способу, характеризуется содержанием упомянутого переходного металла приблизительно менее 100 ppm, особенно приблизительно менее 10 ppm, что, например, может быть достигнуто соответствующей промывкой.

В целом экономическое рассмотрение способа согласно изобретению приводит к очень положительным результатам. Экономичность заключается в том, что гемицеллюлоза, существующая в виде комплекса в растворе, может быть без больших затрат выделена из биомассы посредством простой стадии способа. С точки зрения экономики особенное преимущество реализуется, если выделенная гемицеллюлоза образуется особенно в форме ксилана и маннана и, таким образом, представляет собой ценный побочный продукт. Поэтому способ особенно эффективен для такой бумажной целлюлозы с высокой долей ксилана, как, например, эвкалиптовая целлюлоза (Cellbi von Bacell).

Для дальнейшего улучшения экономичности можно целесообразным образом вновь обратиться к технологии, как рекомпрессия пара или мембранное разделение, для регенерации или концентрирования используемого комплексного соединения в растворе, так что экстрагирующий агент может использоваться повторно, и возможно экономичное рециркулирование. Можно исходить из приемлемого по цене сырья, как, например, бумажная целлюлоза. Способ приводит к высококачественной химической целлюлозе, у которой целлюлоза не испытывает понижения степени полимеризации (DP) посредством гидролитического или окислительного расщепления.

Также возможна комбинация способа согласно изобретению с известными способами. Так можно с успехом комбинировать известный процесс делигнификации со способом согласно изобретению в экономически выгодный общий процесс. Так можно обработать очень приемлемую по цене техническую целлюлозу с высоким выходом на первой стадии путем делигнификации (например, обработка еловой древесины этаноламином), после чего способ согласно изобретению непосредственно примыкает в качестве второй стадии. Комбинация обоих способов дает экономию энергии, так как дополнительные промежуточные стадии очистки или сушки могут быть исключены. Далее можно исключить изменение рН, обычно используемое при варке гемицеллюлозы. Это означает избежание потерь выхода и сниженное разложение целлюлозы, которое достигается посредством комбинации обоих способов.

Ниже техническая сущность изобретения наглядно поясняется с помощью приведенных фигур чертежей, причем изобретение не ограничивается приводимыми формами выполнения. Напротив, для специалиста в рамках существа изобретения имеют силу и другие формы выполнения. На фигурах показано:

фиг. 1 - химическая формула комплексного соединения, используемого согласно изобретению для экстракции гемицеллюлозы из биомассы, а также реакция его образования и превращение согласно изобретению;

фиг. 2 - схематическое представление предпочтительной формы выполнения способа согласно изобретению;

фиг. 3 - диаграмма остаточного содержания никеля в технической целлюлозе или ацетате целлюлозы после различных стадий промывки/способа и

фиг. 4 - диаграмма остаточного содержания никеля в ксилане после различных ступеней промывки.

На фиг. 1 приведен пример комплексного соединения, используемого для экстракции гемицеллюлозы из биомассы, содержащей гемицеллюлозу, в стадии а) способа согласно изобретению. При этом речь идет о координационном соединении переходного металла и полидентатного азотсодержащего лиганда, причем переходный металл представляет собой никель. В этом примере полидентатный азотсодержащий лиганд является трис-(2-аминоэтил)амином, и комплекс получают путем взаимодействия гидроксида никеля-II с трис-(2-аминоэтил)амином в соотношении 1:1. Реакция (1) воспроизводит образование комплекса $[\text{Ni}(\text{трис}(2\text{-аминоэтил)амин})(\text{OH})_2]$ («нитрен») («Nitren»). Речь идет о растворе глубокого голубого цвета со значением pH около 13-14. Комплекс образует относительно устойчивые олят-комплексы с диолами, как например, спирты сахаров. На примере ксилана в реакции (2) представлено образование комплекса нитрена с гемицеллюлозой.

Вследствие комплексообразующих свойств нитрен способен растворять полисахариды. Необходимая для этого концентрация нитрена зависит от структуры, то есть, в том числе от элементарных звеньев сахара, соединения, длины цепи и молекулярного веса полисахарида. Предпочтительно концентрация комплексного соединения в водном растворе находится в области приблизительно от 0,1 до 10 мас. %.

Фиг. 2 показывает упрощенную схему предпочтительной формы выполнения способа согласно изобретению. При этом согласно стадии а) к подвергающейся экстракции технической целлюлозе добавляют комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$ («нитрен») в разбавленном водном 1-4%-ном растворе и некоторое время интенсивно перемешивают. Отфильтровывают согласно стадии б), промывают 0,4%-ной натриевой щелочью и затем водой. Экстрагированная техническая целлюлоза, модифицированная согласно способу, может затем в случае необходимости после сушки быть переработана далее, например, до производных. Фильтрат голубого цвета смешивают с небольшим количеством кислоты, вследствие чего значение pH изменяется от 13 до 10. Таким образом, гемицеллюлоза выпадает в осадок, который может быть отделен простым способом. Путем добавления NaOH и вызванного этим повышения значения pH от 10 до 13 экстрагирующий агент регенерируется и может быть возвращен в повторный цикл.

Описанное регулирование pH может происходить также с помощью ионообменника. Таким образом, например, в повторном цикле экстракции можно избежать обогащения солями, которые ухудшают свойства экстрагирующего агента. Промывные щелочи, образующиеся в качестве отходов при очистке технической целлюлозы, могут быть сконцентрированы посредством выпарного аппарата и возвращены в повторный цикл. Используемыми химикалиями в этом варианте согласно изобретению являются, таким образом, гидроксид натрия, кислота или ионообменник, причем в целом их используют в значительно меньших количествах, чем в известных щелочных способах экстракции.

Фиг. 3 наглядно показывает диаграмму остаточного содержания никеля в технической целлюлозе или ацетате целлюлозы после различных ступеней промывки/обработки. Согласно изобретению оказалось, что преимущество может состоять в том, чтобы соответственно сокращать остаточное содержание переходного металла из используемого комплексного соединения. Так, возможно с помощью соответствующих промывок, например, водой, удалить остатки нитрена из технической целлюлозы. Посредством следующих промывок разбавленной кислотой, как уксусная кислота, можно заметно понизить остаточное содержание переходного металла. Так, после прессования фильтровального осадка с около 40 мас. % твердого вещества и содержанием никеля 0,37 г Ni/кг влажной технической целлюлозы после экстракции методом Сокслета с 1%-ной уксусной кислотой, содержание никеля может быть отчетливо снижено до 0,029 г Ni/кг.

Дополнительно промывку также можно проводить в противотоке, чтобы повысить эффективность этого процесса.

Также при промывке может стоять вопрос о добавке пригодных вытесняющих лигандов, как раствор аммиака или разбавленная натриевая щелочь, которые высвобождают комплексное соединение и полисахарид из олят-комплекса.

Следующая возможность снижения содержания переходного металла состоит в том, чтобы проводить обмен растворителя. Например, техническую целлюлозу с 0,37 г Ni/кг фильтровального осадка после обмена растворителя подвергали взаимодействию с уксусной кислотой для ацетилирования и гидролиза до 2,5-ацетата целлюлозы. Полученный ацетат целлюлозы имел остаточное содержание никеля лишь 23 ppm.

Для использования в качестве фильтров из жгутов (Filtertow) предпочтительно снизить содержание переходного металла до <10 ppm. Это может быть достигнуто, например, переосаждением ацетата целлюлозы, благодаря чему может достигаться остаточное содержание менее 1 ppm.

Отдельные стадии обработки с соответствующим остаточным содержанием никеля приведены на фиг. 3.

На фиг. 4 показано, что по отношению к отделенной гемицеллюлозе существует возможность посредством соответствующей последующей обработки снизить содержание никеля до желаемой величины. Это происходит целесообразным образом, если требуется соответствующее коммерчески используемое качество, например, ксилана. Так, промывка с основными, вытеснительными лигандами оказывает явно положительный эффект. Эффективность удаления никеля, например, из ксилана, возрастает, соответственно, для 1%-ного раствора в такой последовательности: этаноламин < NaOH < аммиак < трис-(2-аминоэтил)амин. При этом, как и следовало ожидать, последующая обработка образовавшегося никельсодержащего ксилана избыточным нитреном эффективна более всего. Также имеется возможность обрабатывать 1%-ным раствором аммиака, что особенно предпочтительно, так как аммиак благодаря своей летучести может быть легко удален из сильно щелочного раствора нитрена и отделен.

Преимущества, связанные с изобретением, многообразны. Так, способ согласно изобретению проявляет относительно количественных и качественных ограничительных условий по сравнению со способами уровня техники, упомянутыми в начале, поразительную гибкость. В качестве исходного материала можно использовать многие виды технической целлюлозы, которые при отделении гемицеллюлозы делают возможным простой переход к химической целлюлозе. Можно исходить из приемлемого по цене сырья, как например, бумажная целлюлоза. Бумажная целлюлоза приводит к высококачественной химической целлюлозе, у которой целлюлоза не подвергнута снижению средней степени полимеризации путем гидролитического или окислительного разложения. Вследствие этого возможно простым способом достаточно селективное и эффективное отделение гемицеллюлозы без повреждения α -целлюлозы. Так, можно обогатить бумажную целлюлозу (содержание α -целлюлозы обычно около 81%) без повреждения целлюлозы (без разложения целлюлозы) до химической целлюлозы с содержанием α -целлюлозы свыше 96%. Кроме этого повышается доступность и, таким образом, реакционная способность технической целлюлозы по сравнению с технической целлюлозой, получаемой известными способами.

Таким образом, высокочистая химическая целлюлоза может использоваться для специального применения, например, в качестве заменителя хлопкового пуха или для производных, которые требуют особенно высокую степень полимеризации и содержание α -целлюлозы, как например, сложные эфиры целлюлозы, простые эфиры целлюлозы, нитраты целлюлозы и т.д. Согласно изобретению можно также осуществить обогащение линтового сырья до хлопковой целлюлозы, что представляет особенный интерес с экономической точки зрения.

Важное преимущество способа согласно изобретению в частности состоит в том, что помимо его простого проведения в малое количество стадий при комнатной температуре или также при охлаждении экстрагирующий агент, например, при использовании рекомпрессии пара или мембранного разделения, можно использовать повторно, так что возможно экономичное проведение процесса с повторным циклом. Посредством регенерации комплексного соединения его потери за цикл процесса могут составлять приблизительно менее 2%, так что стоимость химикатов остается небольшой. Вследствие этого использование способа согласно изобретению возможно в крупном промышленном масштабе.

Гемицеллюлозу, например, в форме ксилана или галактоманнана, после отделения раствора, содержащего гемицеллюлозу в виде комплекса, можно посредством осаждения почти количественно выделять в полимерной форме от экстрагированной биомассы, модифицированной согласно способу, и таким образом далее перерабатывать до готовых продуктов в коммерческих целях. Гемицеллюлоза представляет собой ценный побочный продукт способа согласно изобретению и имеет большой спрос, например, в фармацевтической области.

Далее в полученных продуктах способа можно понизить содержание переходного металла до желательной величины, если необходимо, путем соответствующей обработки, как стадии промывки и обработки, так что при дальнейшей переработке не возникнет проблем, относящихся к этому.

Кроме того, описанный способ пригоден для комбинации с другими известными способами, как для отделения гемицеллюлозы из экстракции этаноламином делигнифицированной древесины, и поэтому может особенно предпочтительно объединяться с этим способом. Вследствие этого стадии способа могут быть экономлены, так как возможна непосредственная дальнейшая переработка.

Если обусловлена высокая эффективность, малые энергетические затраты и возможность почти полностью регенерировать используемое комплексное соединение, способ согласно изобретению работает очень экономично и одновременно экологически чисто.

Далее изобретение поясняется с помощью отдельных примеров, которые не должны ограничивать идею изобретения. Для специалиста существо изобретения понятно из следующих примеров выполнения.

Примеры

Приведенное впоследствии число каппа (содержание лигнина) берется с помощью определения по Zellcheming Merkblatt IV/37/80. При этом титруют 0,1 н. раствором перманганата калия (3,161 г/л). Число мл 0,1 н. раствора перманганата калия, требуемое для гидратации на г технической целлюлозы, соответствует числу каппа. Содержание лигнина (в % от технической целлюлозы) можно определить из числа каппа посредством умножения на 0,15.

Пример 1. Состав исходной технической целлюлозы.

Для опытов в качестве исходной субстанции выбирали бумажную целлюлозу различных производителей. Она различалась в отношении используемого сырья (сорта древесины), а также способами варки и отбеливания. Соответствующие результаты анализа обобщены в табл. 1-3.

Таблица 1. Характеристика исходной технической целлюлозы

	число каппа	Зола, %	SiO ₂ , %	ДХМ, %	Вязкость, мл/г	R10, %	Степень белизны*, % ISO
Сульфит целлюлозы из древесины ели, ECF	1,58	0,24	<0,01	0,24	795	86,15	87,5
Сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта, ECF	0,96	<0,01	<0,01	0,07	904	94,84	89,2

*-измерено на листах целлюлозы

ДХМ (DCM) - экстракт дихлорметана

R10 - 10%-ный экстракт натриевой щелочи (смотри DIN 54355)

ECF - отбелено без элементарного хлора

Таблица 2. Относительный углеводный состав исходной технической целлюлозы

	Глюкоза, %	Манноза, %	Ксилоза, %	Остаток, %
Сульфит целлюлозы из древесины ели, ECF	85,74	6,96	7,72	0
Сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта, ECF	80,57	0	18,65	0

Значения, смотря по обстоятельствам, являются средними значениями из трех отдельных определений.

Таблица 3. Содержание металлов в исходной технической целлюлозе

	Ca, [ppm]	Mg, [ppm]	Mn, [ppm]	Fe, [ppm]	Cu, [ppm]
Сульфит целлюлозы из древесины ели, ECF	98	352	1,0	34,6	0,6
Сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта	129	74	0,3	4,8	0,6
Сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта (после промывки водой)	136	49	0,3	4,9	1,1
Сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта (после промывки, распушенный) (geflufft)	143	26	0,4	16,9	4,4

Таким образом, выбранная техническая целлюлоза представляет собой широкий набор типов бумажной целлюлозы с различным содержанием α-целлюлозы (около 80 до 89%) при различном составе гемицеллюлозы (ксилан 4-19%, маннан 0-7%). Далее следуют отчасти значительные различия, обусловленные способом получения, особенно в структуре листа и волокна, остаточном содержании лигнина (число каппа), а также в распределении гемицеллюлозы.

Для получения химической целлюлозы из бумажной целлюлозы могут существовать различные пути. Сюда относятся классическая варка гемицеллюлозы с кислотами и основаниями, а также окислительное или восстановительное разложение гемицеллюлозы. Ниже с помощью сравнительных примеров описаны отдельные возможности.

Сравнительный пример 1. Гидролитическая варка

Для гидролиза без кислотных или основных добавок проводили обработку паром при 140°C (p=3,6-3,7 бар) при времени обработки от 20 до 80 мин, например, эвкалиптовой целлюлозы. Значение R18 (18%-ая натриевая щелочь; см. DIN 54355) при этом снижалось приблизительно от 95 до 91,5%, и вязкость, которая прямо пропорциональна степени полимеризации, снижалась от 920 до 370 мл/г. Сравнение с анализом исходной технической целлюлозы с содержанием α-целлюлозы около 80% показывает, что при этих условиях нет селективного разложения гемицеллюлозы, а также происходит существенное разложение целлюлозы. Поэтому такого рода обработка типов технической целлюлозы в описанных условиях чрезвычайно невыгодна.

Сравнительный пример 2. Варка в кислых условиях

Опыты по кислотному гидролизу проводили как с ледяной уксусной кислотой, так и с разбавленной уксусной кислотой (1%-ной). Обработка происходила в течение 20-120 мин при температуре от 40 до 140°C. В этом способе варки гемицеллюлоза разлагалась также недостаточно селективно. Уже наблюдается отчетливое падение вязкости, что объясняется существенным разложением целлюлозы. Частично это разложение целлюлозы идет уже с ухудшением степени белизны. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Варка бумажной целлюлозы, содержащей сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта, в кислых условиях

Обработка	Темп [°C]	Время [мин]	Выход [%]	η [мл/г]	R18	Степень белизны
Необработанная	-	-		920	95	91,7
1% уксусная кислота	140	20	98,6	430	92,5	88,6
1% уксусная кислота	140	40	94,3	340	91,3	86,9
1% уксусная кислота	140	80	95,9	280	90,0	85,1
Ледяная уксусная кислота	80	40	99,9	875	93,4	91,8
Ледяная уксусная кислота	140	40	93,7	260	85,3	86,7

Сравнительный пример 3. Щелочная экстракция после обработки паром и кислотой

Посредством последующей экстракции технической целлюлозы, обработанной паром или кислотой, хотя и достигается несколько повышенное содержание α -целлюлозы немного более 90%, однако этой обработкой также ни из каких исследуемых проб технической целлюлозы не удастся извлечь гемицеллюлозу достаточно селективно или совсем полностью.

Пример 2. Одноступенчатая экстракция эвкалиптовой целлюлозы

Пригодность способа согласно изобретению для мягкого отделения гемицеллюлозы из целлюлозного сырья исследовали на примере экстракции эвкалиптовой целлюлозы нитреном. Экстракция происходила с 3%-ным раствором нитрена при комнатной температуре в течение различных промежутков времени. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5. Одноступенчатая экстракция эвкалиптовой целлюлозы 3%-ным раствором нитрена при комнатной температуре

Продолжительность обработки	Содержание α -целлюлозы, [%]
Не обрабатывали	80,57
30 мин	92,11
16 час	92,80

Результаты, приведенные в табл. 5, отчетливо показывают, что посредством экстракции нитреном достигают эффективного отделения гемицеллюлозы при производстве технической целлюлозы с высоким содержанием α -целлюлозы. Далее показано, что для используемой эвкалиптовой целлюлозы увеличение продолжительности экстракции свыше 30 мин не приносит преимуществ. Для исследуемого времени (30 мин и 16 ч) практически не наблюдалось зависимости достигнутого содержания α -целлюлозы от времени экстракции. Полученные значения колеблются в пределах ошибок метода. Однако следует принять во внимание, что при использовании листов технической целлюлозы (или грубо измельченной технической целлюлозы) необходимо около 1-2 ч для равномерного смачивания и набухания целлюлозы, так что время экстракции соответственно удлиняется.

При названных условиях разложения целлюлозы не наблюдалось. При непосредственном сравнении после экстракции нитреном измеряли более высокую предельную вязкость, чем в необработанной технической целлюлозе. Она отходит назад в первую очередь на экстракции гемицеллюлозы.

Пример 3. Одно- и двухступенчатая экстракция эвкалиптовой целлюлозы

Кроме одноступенчатой экстракции нитреном проводили для сравнительных целей также двухступенчатую экстракцию нитреном при тех же условиях, как в примере 2. Результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6. Предельная вязкость эвкалиптовой целлюлозы с обработкой нитреном или без обработки

Эвкалиптовая целлюлоза	Вязкость (Cuen) * [мл/г]
Необработанная	840
1-ступенчатая экстракция нитреном	905
2-ступенчатая экстракция нитреном	970

* Cuen (см. DIN 54270)

Вышеуказанные значения вязкости показывают, что без экстракции имеет место разложение целлюлозы.

Пример 4. Двухступенчатая экстракция эвкалиптовой целлюлозы и сульфита целлюлозы из древесины ели

Кроме эвкалиптовой целлюлозы в сравнительных целях сульфит целлюлозы из древесины ели (Paskov) также подвергали двухступенчатой экстракции 3%-ным раствором нитрена при растворном соотношении 1:10. Результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7. Двухступенчатая экстракция (растворное соотношение 1:10) 3%-ным раствором нитрена

Техническая целлюлоза	Температура, [°C]	Число ступеней экстракций	Глюкоза, [%]	Ксилоза, [%]	Манноза, [%]
Сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта	Необработан		80,57	18,65	0
Сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта	0	2	94,81	5,07	0,12
Сульфат целлюлозы из древесины эвкалипта	25	2	96,13	3,76	0,11
Сульфит целлюлозы из древесины ели	Необработан		85,74	7,72	6,96
Сульфит целлюлозы из древесины ели	25	2	95,04	0,46	4,50

Результаты с сульфитом целлюлозы из древесины ели показывают, что нитрен предпочтительнее извлекает ксилан из бумажной целлюлозы.

Гемицеллюлозу, растворенную таким образом, осаждали из раствора нитрена посредством понижения значения pH близко к количественному. Осаждение начиналось при pH 10 и проходило полностью при pH 4. В случае одноступенчатой экстракции согласно углеводному анализу получали практически чистый (99%) ксилан. После двухступенчатой экстракции осадок из экстракта содержал около 85% ксилана и около 15% глюкозы. Примечательно то, что ксилан, полученный этим способом, выпадал без обычно типичных коричневых красителей в полимерной форме.

Пример 5. Баланс никеля посредством одноступенчатой экстракции целлюлозы с последующими стадиями промывки

Дальнейшее представлено посредством табличных сопоставлений отдельных вариантов способа согласно изобретению. В качестве комплексного соединения использовали нитрен. После экстракции пресовали и дважды промывали водой и один раз 0,5%-ной уксусной кислотой.

Экстракция (1-ступенчатая)

Техническая целлюлоза C ₀			
Брутто	Влажность	α-целлюлоза	Гемицеллюлоза (ксилан)
87 г	6,95%	65,2 г	15,0 г
Раствор нитрена			
Вес раствора	Нитрен измерено		Ni измерено
869 г	2,73%		6,69 г/л
	23,7 г		5,8 г
Общее количество			
Раствор (Flotte)	Нитрен		Ni
956 г	23,7 г		5,8 г

Фильтровальный осадок С ₁		
Навеска	Ni измерено	Ni общий
174,4 г	9,68 г/кг	1,67 г
18,00%		28,80%

Экстракт Е ₁			
Навеска	Потери	Ni измерено	Ni общий
761 г	22,6 г	4,95 г/л	3,88 г
79,60%	2,40%		66,90%

Отклонение = -0,25 г Ni = -4,3% от используемого общего количества Ni.

1. Промывка (H₂O)

Общее используемое количество*		
Раствор	Фильтровальный осадок С ₁	Вода
1000,1 г	167,1 г	833 г

*соответствует 96,9% отпрессованного волокнистого материала из экстр. = 1,62 г Ni(отбор пробы = 0,05 г Ni - потери)

Фильтровальный осадок С ₂			Фильтрат W ₁			
Навеска	Ni измерено	Ni общий	Навеска	Потери	Ni измерено	Ni общий
155,2 г	4,34 г/кг	0,67 г	837,6 г	7,3 г	0,51 г/л	0,43 г
[15,5%]		11,6%	[83,7%]	[0,7%]		7,40%

Отклонение = -0,52 г Ni = -8,6% от используемого общего количества Ni.

2. Промывка (H₂O)

Общее *		
Взвешено	Фильтровальный осадок С ₂	Вода
894,5 г	149,5 г	745 г

*соответствует 96,4% отпрессованного волокнистого материала из 1 промывки = 0,65 г Ni(отбор пробы = 0,02 г Ni - потери) [93,4% технической целлюлозы Со]

Фильтровальный осадок С ₂			Фильтрат W ₂			
Навеска	Ni измерено	Ni общий	Навеска	Потери	Ni измерено	Ni общий
147,9 г	2,49 г/кг	0,37 г	741,9 г	4,7 г	0,32 г/л	0,24 г
[16,6%]		6,40%	[82,9%]	[0,5%]		4,15%

3. Промывка (0,5%-ная уксусная кислота)

Общее *		
Взвешено	Фильтровальный осадок С ₃	0,5%-ная уксусная кислота
847,7 г	141,7 г	706 г

*соответствует 95,8% отпрессованного волокнистого материала из 2 промывки = 0,35 г Ni(отбор пробы = 0,02 г Ni - потери) [89,5% технической целлюлозы Со]

Фильтровальный осадок С ₄			Фильтрат W ₃			
Навеска	Ni измерено	Ni общий	Навеска	Потери	Ni измерено	Ni общий
137,4 г	0,37 г/кг	51 мг	704,8 г	5,5 г	0,48 г/л	0,34 г
[16,2%]		0,80%	[83,1%]	[0,7%]		5,90%

Отклонение = +0,04 г Ni = +0,6% от используемой массы Ni. Общие потери Ni составляют 2,2%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отделения гемицеллюлозы от биомассы, содержащей гемицеллюлозу, отличающийся посредством следующих стадий:

а) экстрагирование гемицеллюлозы из биомассы, содержащей гемицеллюлозу, путем обработки комплексным соединением в водном растворе с образованием растворимого комплекса гемицеллюлозы, причем в качестве комплексного соединения в стадии а) используют координационное соединение переходного металла и моно- или полидентатного азотсодержащего и/или кислородсодержащего лиганда, и
 б) отделение гемицеллюлозы в виде комплекса из биомассы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве биомассы, содержащей гемицеллюлозу, используют целлюлозное сырье.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что используют целлюлозное сырье, получаемое посредством делигнификации биомассы, содержащей лигноцеллюлозу, в частности, древесины.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что используют тонко размельченную биомассу, в частности, в молотой форме.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что в качестве переходного металла используют никель, медь, кадмий, кобальт, палладий и/или цинк.

6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что используют полидентатный азотсодержащий лиганд.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что полидентатный азотсодержащий лиганд выбран из группы, состоящей из трис(2-аминоэтил)амин, этилендиамина и/или диэтилентриамина.

8. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что в качестве комплексного соединения используют [Ni(трис(2-аминоэтил)амин)(ОН)₂].

9. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что используют комплексное соединение в водном растворе в концентрации приблизительно от 0,1 до 10 мас.%, в частности, приблизительно от 1 до 3 мас.%.

10. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что экстракцию проводят при температуре приблизительно от 0 до 90°C, в частности, приблизительно от 10 до 80°C.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что экстракцию проводят при температуре приблизительно от 20 до 40°C.

12. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что продолжительность экстракции составляет приблизительно от 5 мин до 16 ч, в частности, приблизительно от 15 мин до 2 ч.

13. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что для экстракции выбирают соотношение растворов в диапазоне приблизительно от 1:3 до 1:30, в частности, приблизительно от 1:5 до 1:20.

14. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что экстракцию проводят при значении pH приблизительно от 10 до 14, в частности, приблизительно от 13 до 14.

15. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что гемицеллюлозу в виде комплекса выделяют из водного раствора согласно стадии б) посредством фильтр-прессов.

16. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что биомассу, модифицированную согласно способу, подвергают одной или нескольким ступеням промывки.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что полученную биомассу, модифицированную согласно способу, для снижения содержания никеля подвергают промывке водой и затем разбавленной кислотой и/или комплексообразователем для переходного металла.

18. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что гемицеллюлозу в виде комплекса в водном растворе после выделения из биомассы обрабатывают таким образом, что гемицеллюлоза выпадает в осадок из раствора.

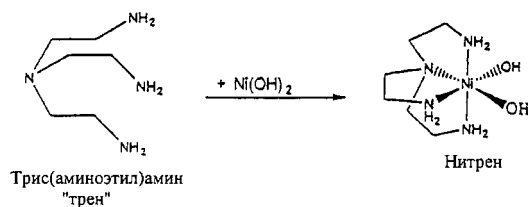
19. Способ по п.18, отличающийся тем, что осаждение гемицеллюлозы происходит путем понижения значения pH приблизительно ниже 10, в частности, приблизительно от 5 до 3.

20. Способ по п.18 или 19, отличающийся тем, что гемицеллюлозу после осаждения отделяют.

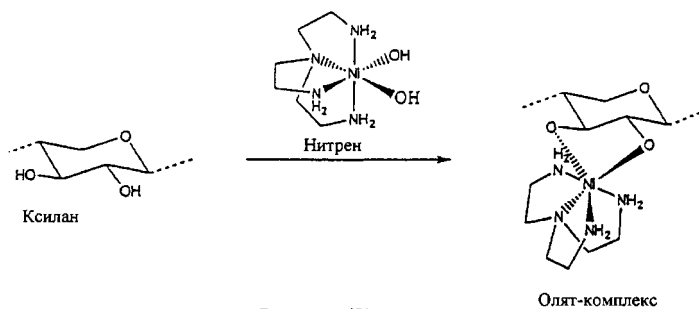
21. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что отделенную гемицеллюлозу для снижения содержания никеля подвергают промывке водным раствором этаноламина, NaOH, аммиака и/или трис(2-аминоэтил)амин.

22. Гемицеллюлоза, полученная согласно способу по одному из пп.1-21.

23. Модифицированная биомасса с остаточным содержанием гемицеллюлозы менее приблизительно 8%, в частности, менее приблизительно 4%, полученная согласно способу по одному из пп.1-21.

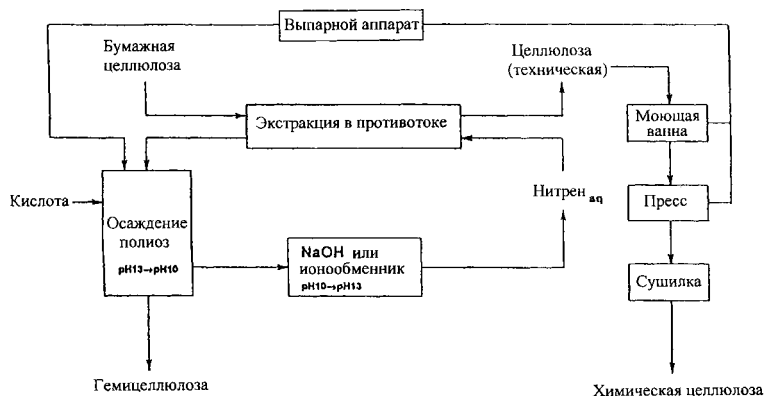


Реакция (1)

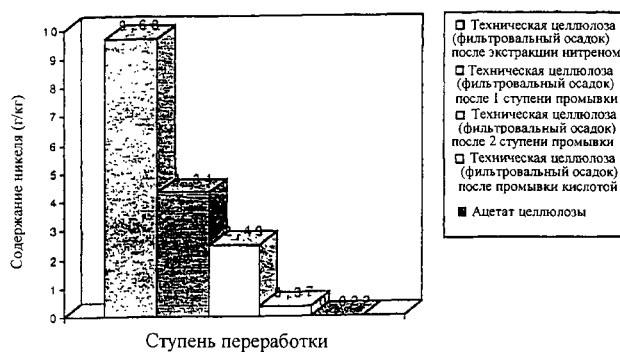


Реакция (2)

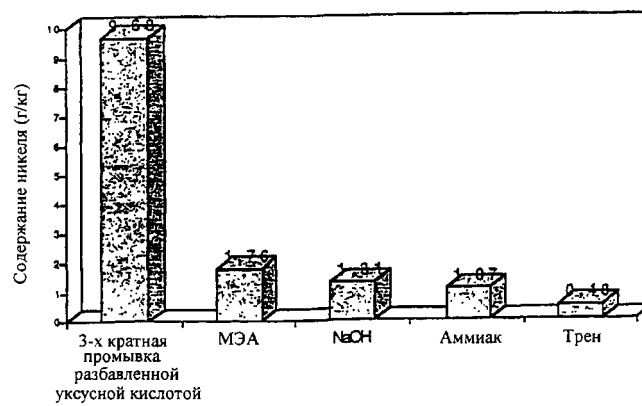
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

