



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118946695 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202380033632.5

(22) 申请日 2023.04.11

(30) 优先权数据

2230107-1 2022.04.11 SE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/053663 2023.04.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/199201 EN 2023.10.19

(71) 申请人 斯道拉恩索公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 R·瓦兹博恩 M·比约克

L·托洛宁 A·塞缪尔森

M·哈马古奇

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李玉钢

(51) Int.Cl.

D21C 11/00 (2006.01)

C08H 7/00 (2006.01)

D21C 11/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

用于纯化木质素的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于纯化木质素的方法。所述方法包括以下步骤：提供碱性黑液；将无机杂质从黑液移除以获得纯化的黑液；将所述纯化的黑液酸化以沉淀木质素；将所述沉淀的木质素从酸化的纯化的黑液分离；将所述沉淀的木质素与酸性溶液混合以将无机杂质从所述沉淀的木质素移除并获得纯化的木质素；以及将所述获得的纯化的木质素从酸性溶液分离。通过根据本发明的方法减少了纯化的木质素中无机杂质的含量。

1. 用于纯化木质素的方法,其中所述方法包括以下步骤:
 - a) 提供碱性黑液;
 - b) 将无机杂质从所述黑液移除以获得纯化的黑液;
 - c) 将所述纯化的黑液酸化至在从9至11的范围中的pH值以沉淀木质素;
 - d) 将沉淀的木质素从酸化的纯化的黑液分离;
 - e) 将沉淀的木质素与酸性溶液混合以将无机杂质从所述沉淀的木质素移除并获得纯化的木质素;以及
 - f) 将获得的纯化的木质素从酸性溶液分离。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中将无机杂质从所述黑液移除的步骤涉及所述黑液的微滤或超滤。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中将无机杂质从所述黑液移除的步骤包括使所述黑液与预沉淀的木质素级分接触以将无机杂质从所述黑液移除至预沉淀的木质素。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述预沉淀的木质素级分通过将所述黑液酸化至在从11至13的范围中的pH值获得,并且其中用于酸化黑液的pH值比步骤c)中用于酸化纯化的黑液的pH值高。
5. 根据权利要求3或4任一项所述的方法,其中使所述黑液与预沉淀的木质素级分接触包括通过预沉淀的木质素级分过滤黑液。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中将无机杂质从所述黑液移除的步骤涉及离心所述黑液。
7. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中步骤d)中沉淀的木质素的分离和/或步骤f)中纯化的木质素的分离通过过滤进行。

用于纯化木质素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于纯化木质素的方法,所述方法涉及在木质素从所述黑液的沉淀之前将无机杂质诸如金属和其它无机物从黑液移除。获得的纯化的木质素由此包含低水平的无机杂质并且适用于需要纯木质素的应用中。

背景技术

[0002] 木质素是一种芳香族聚合物,其例如木材中的主要成分并且为地球上最丰富的碳来源之一。近年来,随着从制浆过程中提取纯化的、固体和特别(particularized,微粒)形式的木质素的技术的开发和商业化,作为目前源自于石化工业的主要的芳族化学前体的可能的可再生替代品,其引起了极大的关注。

[0003] 如今,木质素的最商业性关联的来源为硫酸盐(Kraft)木质素。该木质素从硬木或软木通过硫酸盐工艺获得。使用例如膜过滤或超滤可将木质素从碱性黑液分离。LignoBoost为一种惯常的分离工艺并且描述在W02006031175 A1中。在该工艺中,通过降低pH水平(通常地通过添加二氧化碳)将木质素从碱性黑液沉淀,并且随后过滤出。在下一步骤中在酸性条件下将木质素滤饼重新浆化(惯常地使用硫酸)并且进行洗涤。所述沉淀的洗涤的木质素可被直接使用或进一步干燥。

[0004] 黑液作为来自硫酸盐工艺的副产品容易可得,并且由此为成本高效的木质素来源。黑液含有一定量的无机杂质,大多源自木材和在制浆过程期间使用的蒸煮化学品。推测为,无机杂质可以盐、或以与木质素的复合物的形式沉淀,作为溶解的离子存在于黑液中。然而黑液中所有无机杂质的确切形式和分布是未知的。无机杂质还会存在于从黑液沉淀的木质素中。在许多潜在的高端应用中,诸如在生物粘合剂、生物燃料和用于木质素向碳富集的材料诸如碳纤维和碳粉末的转化中,重要的是使用的木质素尽可能地纯,特别是相对于无机杂质的量。

[0005] 在分离过程期间通过酸性洗涤可将一些无机杂质诸如钠和钾在大程度上从沉淀的木质素移除。然而更难将其它无机杂质诸如铝、钙、铁、锰、镁、锌、硅和磷从沉淀的木质素移除,并且因此在洗涤之后获得的木质素中的无机杂质的总含量对于许多高端应用而言可仍然太高。

[0006] 将金属和其它无机物从木质素移除的各种尝试已被进行。对于这些方法而言的共同为其相当复杂,涉及许多额外的加工步骤;和/或其在金属移除效率方面不充分地高效。

[0007] W02020013752 A1公开了将木质素溶解在酸性水溶剂中的方法。通过相分离获得两相系统,其中一个相为富木质素相,并且另一相缺乏木质素并且包含从木质素提取的金属阳离子。然而,需要许多额外的工艺步骤。

[0008] 由此,存在着针对用于纯化木质素的方法的需要,其中获得的纯化的木质素具有充分地低的无机杂质的含量使得所述纯化的木质素可还被用于需要高纯度的材料的应用中。此外,所述方法应不增加木质素制造方法的复杂性和成本,并且应不将新的或额外的化

学品引入到木质素制造方法中。

发明内容

[0009] 本发明的目的为提供用于获得纯化的木质素的改善的方法,该方法消除或减轻了现有方法的至少一些缺点。

[0010] 本发明的进一步目的为提供用于获得纯化的木质素的方法,其中获得的木质素具有充分地低的无机杂质的含量使得其可还被用于需要低量的无机杂质的应用中,诸如用于旨在用于能量储存应用中的碳富集的材料起始材料。

[0011] 本发明的进一步目的为提供用于获得纯化的木质素的方法,该方法不增加木质素制造方法的复杂性。

[0012] 上文提及的目的以及本领域技术人员根据本发明会意识到的其它目的,通过本发明的各种方面被实现。

[0013] 根据第一方面,本发明涉及用于获得纯化的木质素的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0014] a) 提供碱性黑液;

[0015] b) 将无机杂质从所述黑液移除以获得纯化的黑液;

[0016] c) 将所述纯化的黑液酸化至在从9至11的范围中的pH值以沉淀木质素;

[0017] d) 将所述沉淀的木质素从所述酸化的纯化的黑液分离;

[0018] e) 将所述沉淀的木质素与酸性溶液混合以将无机杂质从所述沉淀的木质素移除并获得纯化的木质素;以及

[0019] f) 将所述获得的纯化的木质素从酸性溶液分离。

[0020] 根据第一方面的本发明的方法基于以下出人意料的认识:在木质素从所述黑液的沉淀之前通过将无机杂质从黑液移除,可获得具有减少的含量的无机杂质的纯化的木质素。随着黑液中无机杂质的含量降低,在沉淀期间可在木质素中富集的这样的物质的量也降低。在木质素的沉淀以及随后的分离之后,将所述获得的沉淀的木质素与酸性溶液混合以将额外的无机杂质从沉淀的木质素移除。在分离之后,获得纯化的木质素。特别是,典型地难以从木质素移除的无机杂质诸如铝、钙、铁、镁、锰、锌、磷和二氧化硅的量,通过本发明的方法可减少。所述具有减少含量的无机杂质的获得的纯化的木质素适用于需要纯木质素的应用中。

具体实施方式

[0021] 在整个本说明书术语“木质素”旨在指任何种类的木质素。所述木质素的实例为但不限于从植物原材料诸如木材获得的木质素,例如软木木质素、硬木木质素和来自环状(annular)植物的木质素。本发明中的木质素通过从碱性黑液的沉淀获得。优选地,本发明的方法中使用的木质素为硫酸盐木质素,即通过硫酸盐工艺获得的木质素。优选地,硫酸盐木质素从硬木或软木获得。木质素可还从诸如蒸汽爆破或酸性预处理随后是酶水解的工艺获得。

[0022] 如本文中使用的术语“沉淀”指将木质素从黑液分离的过程。当黑液的pH降低使得其变得较不碱性时,溶解的木质素会变得较不可溶解并沉淀。沉淀的木质素形成聚结体,其

可从黑液分离(典型地通过过滤)。取决于诸如黑液的温度和离子强度、木质素的分子量、木质素上的带电基团、黑液中木质素的浓度和木质素的类型的因素,木质素会在不同的pH值下沉淀。

[0023] 如本文中使用的术语“酸化”指降低溶液(在这种情形中指碱性黑液)的pH值的过程。然而即使在酸化过程之后,溶液的pH可仍然为碱性,即在7以上。

[0024] 根据第一方面,本发明涉及用于纯化木质素的方法。根据第一方面的方法的步骤a)涉及提供碱性黑液。如本文中使用的术语“黑液”指在碱性化学制浆工艺诸如硫酸盐工艺中在木材的消化(digestion)和纤维素纤维的分离之后剩余的液体。黑液为强碱性,使得所述黑液具有在13以上的pH值。步骤a)中提供的黑液的固体含量为典型地30-40重量%。黑液包含溶解的木质素,所述木质素可通过若干不同的方式诸如沉淀和过滤从黑液分离。除了木质素之外,所述黑液还包含来自木材的其它提取物诸如半纤维素、脂肪酸、纤维素级分以及无机物。约三分之一的黑液由无机物构成,然而剩余的三分之二由有机材料构成。

[0025] 如本文中使用的术语“无机杂质”指存在于黑液中的无机元素,诸如金属和其它无机物质。黑液中无机杂质的量可变化,取决于例如使用的制浆工艺和木材原材料。一般地,黑液包含高水平的钠和钾,以及较低量的金属诸如铝、钙、铁、镁、锰和锌。黑液可还包含微量的其它金属。除了金属之外,黑液典型地包含无机物诸如磷和硅。

[0026] 根据第一方面的方法的步骤b)涉及将无机杂质从黑液移除以获得纯化的黑液。如本文中使用的术语“纯化的黑液”指无机杂质已被从所述黑液移除的黑液。由此纯化的黑液中的无机杂质的总含量比原始的黑液中的无机杂质的总含量低。在一个实施方式中,通过根据第一方面的方法减少了黑液中的无机杂质诸如铝、钙、铁、镁、锰、磷、二氧化硅和锌的量。

[0027] 在木质素从黑液的沉淀期间,推测为在沉淀之后存在于黑液中的无机杂质可变得截留在沉淀的木质素中或与沉淀的木质素形成复合物,并且可由此残留在木质素聚结体中。由此在沉淀期间木质素中可富含无机杂质。通过在木质素的沉淀之前将无机杂质从黑液移除,可减少沉淀的木质素中的无机杂质的量。

[0028] 在一个实施方式中,将无机杂质从黑液移除的步骤涉及黑液的微滤或超滤。通过经由过滤器过滤黑液,可将呈盐颗粒形式的无机杂质从黑液移除,由此提供纯化的黑液。在优选的实施方式中,将无机杂质从黑液移除的步骤涉及黑液的微滤。

[0029] 在一个实施方式中,将无机杂质从黑液移除的步骤包括使黑液与预沉淀的木质素级分接触以将无机杂质从黑液移除至预沉淀的木质素。如本文中使用的术语“预沉淀的木质素”指已使用比在沉淀剩余的木质素级分时更高的pH从黑液沉淀的木质素的某些级分。所述预沉淀的木质素通常构成比黑液中剩余的木质素级分更小的级分,取决于在预沉淀期间的pH。在较低的pH下,更大的木质素的级分沉淀,并且预沉淀的木质素级分会变得更大。一般地,预沉淀的木质素会具有比剩余的级分中的木质素更高的分子量。

[0030] 在一个实施方式中,预沉淀的木质素级分通过将黑液酸化至在从11至13的范围中的pH值获得,其中用于酸化黑液的pH值比用于酸化根据第一方面的方法的步骤c)中纯化的黑液的pH值高。任何合适的酸可用于黑液的酸化。在一个实施方式中,黑液的酸化通过将二氧化碳添加至黑液进行。

[0031] 通过使黑液与预沉淀的木质素级分接触,可减少黑液中的无机杂质的量。不受任

何理论的约束,推测为呈固体盐形式的无机杂质可从黑液与预沉淀的木质素一起分离。黑液中的无机杂质在自身预沉淀过程期间可还截留在预沉淀的木质素中。这些无机杂质可与预沉淀的木质素级分一起分离以将其从黑液移除,由此获得纯化的黑液。

[0032] 如本文中使用的术语“接触”指将预沉淀的木质素级分与黑液接触的过程。通过使黑液与预沉淀的木质素级分接触,将无机杂质从黑液移除至预沉淀的木质素。接触可例如涉及诸如过滤和离心的过程。

[0033] 在一个实施方式中,使黑液与预沉淀的木质素级分接触包括通过预沉淀的木质素级分过滤黑液。在过滤包含预沉淀的木质素级分的黑液时,所述预沉淀的木质素级分会在过滤器上形成层并且所述预沉淀的木质素级分会充当用于黑液的额外的过滤器。

[0034] 所述预沉淀的木质素级分可恰好在黑液的过滤之前或与黑液的过滤同时从黑液沉淀,使得在酸化之后在黑液的过滤期间在过滤器上形成预沉淀的木质素级分的层。替代地,在黑液的酸化和过滤之前可将预沉淀的木质素级分的预形成的层施加至过滤器。预沉淀的木质素级分的预形成的层可从涉及预沉淀步骤的先前的分离过程获得。在黑液的酸化之后,在黑液的过滤期间额外的预沉淀的木质素会沉积在过滤器上的预形成的层上。

[0035] 通过经由使黑液与预沉淀的木质素级分接触将无机杂质移除,提供了减少黑液中无机杂质的含量的高效方法,因为仅采用惯常地使用的设备。此外,不需要额外的化学品。这有利于与现存的加工线集成。

[0036] 在一个实施方式中,将无机杂质从黑液移除的步骤涉及离心黑液。通过离心黑液,可将呈盐颗粒形式的无机杂质从黑液移除,由此提供纯化的黑液。

[0037] 使用用于将无机杂质从黑液移除的多于一种方式也在本发明的范围内。由此上文限定的方式可以任何合适的组合进行组合。例如,可首先使用微滤过滤黑液随后是使黑液与预沉淀的木质素级分接触的步骤。

[0038] 根据第一方面的方法的步骤c)涉及将纯化的黑液酸化至在从9至11的范围中的pH以沉淀木质素。在该步骤中,pH降低至比预沉淀步骤中更低的pH,如上文进一步讨论的。由此,与预沉淀步骤(如果进行)相比,在步骤c)中大量的木质素会典型地沉淀。通过将pH降低至在从9至11的范围中的值,纯化的黑液中的大级分的木质素沉淀。任何合适的酸均可用于纯化的黑液的酸化。在一个实施方式中,纯化的黑液的酸化通过将二氧化碳添加至黑液进行。

[0039] 根据第一方面的方法的步骤d)涉及将所述沉淀的木质素从酸化的纯化的黑液分离。如本文中使用的术语“分离”指将沉淀的木质素从液体诸如从酸化的纯化的黑液分离的过程。在本发明中,还将纯化的木质素从酸性溶液分离,如下文关于步骤f)进一步讨论的。在分离过程中,将沉淀的木质素收集并可进行进一步处理或加工。在优选的实施方式中,分离涉及酸化的纯化的黑液的过滤。如本领域技术人员已知的压滤机或任何其它合适的设备可用于过滤。在该实施方式中,沉淀的木质素形成滤饼。在替代的实施方式中,分离可涉及离心。

[0040] 根据第一方面的方法的步骤e)涉及将沉淀的木质素与酸性溶液混合以将无机杂质从沉淀的木质素移除并获得纯化的木质素。此外,还将任何剩余的黑液从沉淀的木质素移除。在优选的实施方式中,酸性溶液具有在从2至4的范围中的pH值。酸性溶液可包含任何合适的酸。在一个实施方式中,酸性溶液包含硫酸。在将沉淀的木质素与酸性溶液混合时,

将在步骤b)中通过黑液的纯化未移除的额外的无机杂质从沉淀的木质素移除至酸性溶液。沉淀的木质素中的无机杂质的量由此减少。特别是,可溶于水的无机杂质诸如钾和钠的量在步骤e)中减少。

[0041] 通过结合将无机杂质从黑液移除的步骤和将沉淀的木质素与酸性洗涤溶液混合的步骤,获得具有低总含量的无机杂质的纯化的木质素。这种纯化的木质素可用于需要低含量的无机杂质的应用中。这样的应用的实例包括在生物燃料中以及作为用于碳富集的材料诸如碳纤维和碳粉末的起始材料。

[0042] 在本发明的方法中,首先通过将无机杂质从黑液移除减少木质素中无机杂质的含量,使得与从未纯化的黑液沉淀的木质素相比,从纯化的黑液沉淀的木质素具有较低总含量的无机杂质。特别是,一旦木质素已沉淀就难以移除的某些无机杂质诸如铝、钙、铁、镁、锰、锌、磷和二氧化硅的含量,在从纯化的黑液沉淀的木质素中减少。

[0043] 通过将沉淀的木质素与酸性溶液混合,沉淀的木质素中的无机杂质的含量进一步减少。将沉淀的木质素与酸性溶液混合会特别地减少沉淀的木质素中的可溶于水的无机杂质诸如钾和钠的含量。由此,与从未纯化的黑液沉淀并随后与酸性溶液混合的木质素中的无机杂质的含量相比,从纯化的黑液沉淀并随后与酸性溶液混合的木质素中的无机杂质的含量较低。

[0044] 在一个实施方式中,与从在木质素沉淀之前无机杂质未被从其移除的黑液沉淀的木质素相比,通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素包含较低量的铝、钙、铁、镁、锰、锌、磷和二氧化硅。

[0045] 如本文中使用的术语“无机杂质的总含量”指存在于木质素中的无机杂质诸如金属和其它无机物质的总量。每种无机物质的含量通过元素分析诸如电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)确定。无机杂质的总含量通过总结所有单个无机物质的量确定。

[0046] 根据第一方面的方法的步骤f)涉及将获得的纯化的木质素从酸性洗涤溶液分离。在一个实施方式中,分离涉及酸性溶液的过滤以将纯化的木质素从酸性溶液分离。在替代的实施方式中,分离涉及离心。

[0047] 在一个实施方式中,步骤d)中沉淀的木质素的分离和/或步骤f)中纯化的木质素的分离通过过滤进行。如本领域技术人员已知的压滤机或任何其它合适的设备可用于过滤。

[0048] 在从酸性溶液分离之后,可使所述获得的纯化的木质素经历各种处理,诸如洗涤、干燥、粉碎和加热。在一个实施方式中,将所述获得的纯化的木质素在分离之后进行洗涤。

[0049] 在一个实施方式中,将所述获得的纯化的木质素在分离之后进行干燥。干燥可使用如本领域已知的任何合适的方式进行。在一个实施方式中,将所述干燥的纯化的木质素粉碎以获得木质素粉末。

[0050] 在一个实施方式中,使所述纯化的木质素经历热处理。通过在高温下进行热处理,可获得碳富集的材料。从纯化的木质素获得的碳富集的材料会具有充分地低含量的无机杂质使得其适用于能量储存应用中。

[0051] 实施例

[0052] 实施例1(对比)

[0053] 使用来自软木硫酸盐蒸煮、具有30.4%的总干固体含量、13.4的pH以及1.22 g/cm³

的密度的黑液。通过在约60°C的温度下使用二氧化碳将黑液的pH降低至10.0,将木质素从黑液沉淀。使用过滤将所述沉淀的木质素分离并收集,并且将所述沉淀的木质素中的单个无机物质的含量进行重量法测量。随后通过将沉淀的木质素与具有2.5的pH值的硫酸混合将所述沉淀的木质素洗涤以获得洗涤的木质素。在过氧化氢中的氧化和随后在微波炉中用硝酸进行湿消化之后,使用ICP-OES方法测量洗涤的木质素中单个无机物质的含量。来自测量的结果总结在表1中。

[0054] 实施例2

[0055] 通过经由二氧化碳的添加将黑液的pH分别降低至11.2或11.8,获得预沉淀的木质素级分。使用与实施例1中相同的黑液。在50至55°C之间的温度下使用6 bar (g) 的进料压力,经由通过从预沉淀的木质素形成的木质素饼过滤,将无机杂质从黑液移除。随后将主要的木质素级分从纯化的黑液沉淀、分离、收集和洗涤,如实施例1中描述的。使用ICP-OES方法测量沉淀的木质素中和洗涤的木质素中单个无机物质的含量,如为实施例1描述的。来自测量的结果总结在表1中。

[0056] 表 1:从黑液沉淀的木质素(沉淀的木质素)中和在酸性溶液中洗涤之后沉淀的木质素(洗涤的木质素)中的无机杂质的含量。在pH 11.2/11.8下预沉淀指从这样的黑液沉淀的木质素:已经经由通过分别在11.2/11.8的pH下预沉淀的木质素级分过滤而纯化。

[0057]

样品	Al (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	Si (ppm)
对比, 沉淀的木质素	45	152	5627	211	78	78352	46	252
对比, 洗涤的木质素	41	55	1642	63	24	20775	14	230
在 pH 11.2 下预沉淀, 沉淀的木质素	21	40	9047	79	43	130070	23	222
在 pH 11.2 下预沉淀, 洗涤的木质素	28	19	2568	24	14	34683	9	159
在 pH 11.8 下预沉淀, 沉淀的木质素	37	68	5638	115	68	78541	25	236
在 pH 11.8 下预沉淀, 洗涤的木质素	13	19	1092	23	14	13254	6	67

[0058] 实施例表明,原本难以从木质素移除的无机杂质诸如铝、钙、镁、锰、磷和硅的量,在已从纯化的黑液沉淀的木质素中比在没有纯化步骤的情况下从黑液沉淀的木质素中低。

[0059] 鉴于本发明的上文具体描述,对于本领域中技术人员其它修改和变化会变得明晰。然而应为明晰的为,在不脱离本发明的精神和范围的情况下可实现这样的其它修改和

变化。