



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012154207/05, 04.05.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.05.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.05.2011 US 61/482,425

(45) Опубликовано: 27.02.2014 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 2006-255676 A, 28.09.2006. US
20100043782 A1, 25.02.2010. EA 12161 B1,
28.08.2009. WO 2007009463 A3, 25.01.2007. RU
2338769 C1, 20.11.2008. SU 1086046 A1,
15.04.1984.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 13.12.2012(86) Заявка РСТ:
US 2012/036566 (04.05.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/151509 (08.11.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**ИЙЕР Кришнан В. (US),
СИМАРД Мишель А. (US),
КАДАМ Киран (US)**

(73) Патентообладатель(и):

РЕНМЭТИКС, ИНК. (US)**(54) ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГНИНА ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению лигнина из лигноцеллюлозной биомассы, а также к снижению засорения лигнином технологического оборудования при переработке лигноцеллюлозной биомассы. Осуществляют подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении и первой температуре. Биомасса включает первую твердую фракцию, включающую нерастворимый лигнин, и первую жидкую фракцию, включающую растворимые C₆ сахараиды, и растворимый лигнин. Перед указанной стадийной подачей из биомассы

удаляют по меньшей мере часть C₆ сахаридов фракционированием. Понижают первое давление биомассы до второго давления при практически одновременном понижении первой температуры биомассы до второй температуры. Осуществляют практически одновременное понижение второго давления и второй температуры до третьего давления и третьей температуры для осаждения растворимого лигнина в первой жидкой фракции. Образуется смесь, включающая вторую твердую фракцию, включающую нерастворимый лигнин, и осажденный лигнин, а также вторую жидкую фракцию,

включающую растворимые C_6 сахараиды. Изобретение обеспечивает получение продукта лигнина с частицами небольшого размера для повышения эффективности сгорания и для

предотвращения типичных проблем засорения оборудования и с повышением степени регенерации энергии. 2 н. и 27 з.п. ф-лы, 1 ил, 1 табл, 1 пр.

RU 2 5 0 8 3 0 1 C 1

RU 2 5 0 8 3 0 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08H 7/00 (2011.01)*C08H* 8/00 (2010.01)*C07G* 1/00 (2011.01)*C08L* 97/00 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012154207/05, 04.05.2012**(24) Effective date for property rights:
04.05.2012

Priority:

(30) Convention priority:
04.05.2011 US 61/482,425(45) Date of publication: **27.02.2014 Bull. 6**(85) Commencement of national phase: **13.12.2012**(86) PCT application:
US 2012/036566 (04.05.2012)(87) PCT publication:
WO 2012/151509 (08.11.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**IJER Krishnan V. (US),
SIMARD Mishel' A. (US),
KADAM Kiran (US)**

(73) Proprietor(s):

RENMEhTIKS, INK. (US)**(54) PRODUCING LIGNIN FROM LIGNOCELLULOSE BIOMASS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: lignocellulose biomass is fed at first pressure and first temperature. The biomass includes a first solid fraction which contains insoluble lignin and a first liquid fraction which contains soluble C₆ saccharides, and soluble lignin. Before said phased feeding, at least part of the C₆ saccharides is removed from the biomass by fractionation. The first biomass pressure is lowered to a second pressure while virtually simultaneously lowering the first biomass temperature to a second temperature. Virtually simultaneous reduction of second pressure and second temperature to third

pressure and third temperature is carried out to deposit soluble lignin into the first liquid fraction. A mixture is formed, which contains a second solid fraction which contains insoluble lignin, and deposited lignin, as well as a second liquid fraction which contains soluble C₆ saccharides. The invention enables to obtain a lignin product with small particles for improving combustion efficiency and preventing typical problems of equipment clogging and high degree of energy recovery.

EFFECT: reduced clogging of equipment with lignin when processing lignocellulose biomass.

29 cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Эта заявка испрашивает приоритет заявки на Патент США № 61/482425, зарегистрированной 4 мая 2011 года, содержание которой приводится в описании изобретения путем ссылки на нее.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение в целом относится к способам получения лигнина из лигноцеллюлозной биомассы. Более конкретно, оно относится к способам получения лигнина из лигноцеллюлозной биомассы с использованием согласованных действий по понижению давления и температуры для отделения и тонкого измельчения лигнина без засорения оборудования и с повышением степени регенерации энергии.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В существующих процессах, перед тем как направить лигноцеллюлозную биомассу на стадию конверсии целлюлозы с использованием растворителей или других химических реагентов, ее подвергают делигнификации. В таких процессах делигнификации обычно используют сложное оборудование, которое является дорогим в эксплуатации вследствие применения растворителя и химических реагентов и недостаточности методов извлечения. В других существующих процессах твердофазная конверсия лигноцеллюлозной биомассы на стадии предварительной обработки (фракционирования) и гидролиза требует высоких температур для полной или частичной солюбилизации присутствующего лигнина. При охлаждении лигнин выпадает из раствора в осадок. Лигнин может быть извлечен из процесса и подвергнут сжиганию для получения тепловой энергии. Частицы извлекаемого лигнина могут различаться по размерам и быть слишком крупными для осуществления эффективного сжигания, что требует отдельной стадии тонкого измельчения. Кроме того, по мере охлаждения лигнина в растворе он становится липким (обычно в области температуры стеклования лигнина, которая составляет приблизительно 100°C при давлении внешней среды) и имеет тенденцию засорять технологическое оборудование до такой степени, что это делает невозможным осуществление этого процесса. Для повышения эффективности горения для улучшения свойств лигнина при его использовании в качестве исходного сырья при получении других химических веществ и для предотвращения типичных проблем засорения оборудования было бы полезным иметь способы получения практически однородного лигнина с небольшим размером частиц. Кроме того, было бы также полезным максимально увеличить степень регенерации энергии в процессе. Способы и композиции настоящего изобретения направлены на решение этих проблем, а также на решение других важных задач.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном варианте осуществления изобретение относится к способам получения лигнина из лигноцеллюлозной биомассы, где способы включают:

подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении, по меньшей мере, приблизительно 220 бар и при первой температуре, по меньшей мере, приблизительно 360°C, включающей:

первую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

первую жидкую фракцию, включающую:

растворимые C₆ сахараиды; и

растворимый лигнин;

постепенное понижение указанного первого давления указанной

лигноцеллюлозной биомассы до второго давления при практически одновременном и постепенном понижении указанной первой температуры указанной
 лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере,
 приблизительно на 1°С выше температуры стеклования лигнина при указанном
 5 втором давлении;

где указанная первая жидкая фракция практически не находится в газообразном состоянии; и

необязательно, практически одновременное понижение указанного второго
 10 давления и указанной второй температуры до третьего давления и третьей температуры за время меньше, чем приблизительно 1 секунда для осаждения указанного растворимого лигнина в указанной первой жидкой фракции и образования смеси, включающей:

вторую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

осажденный лигнин; и

вторую жидкую фракцию, включающую:

растворимые C₆ сахараиды.

В другом варианте осуществления изобретение относится к способам уменьшения засорения лигнином оборудования в процессе переработки лигноцеллюлозной биомассы, включающим:

подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении, по меньшей мере, приблизительно 220 бар и при первой температуре, по меньшей мере,
 25 приблизительно 360°С, включающей:

первую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

первую жидкую фракцию, включающую:

30 растворимые C₆ сахараиды; и

растворимый лигнин;

постепенное понижение указанного первого давления указанной лигноцеллюлозной биомассы до второго давления при практически одновременном и постепенном понижении указанной первой температуры указанной
 35 лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере, приблизительно на 1°С выше температуры стеклования лигнина при указанном втором давлении;

где указанная первая жидкая фракция практически не переходит в газообразное состояние; и

необязательно, практически одновременное понижение указанного второго давления и указанной второй температуры до третьего давления и третьей температуры за время меньше, чем приблизительно 1 секунда для осаждения указанного растворимого лигнина в указанной первой жидкой фракции и образования смеси, включающей:

вторую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

осажденный лигнин; и

50 вторую жидкую фракцию, включающую:

растворимые C₆ сахараиды.

В еще одних вариантах осуществления изобретение относится к продуктам лигнина, полученным с помощью способов изобретения.

В дополнительных вариантах осуществления изобретение относится к композициям, включающим:

лигнин;

где указанный лигнин получают из лигноцеллюлозной биомассы экстракцией с помощью сверхкритической или околоскритической жидкости.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Прилагаемые чертежи, которые приводятся для более глубокого понимания изобретения и являются составной частью описания изобретения, иллюстрируют варианты осуществления изобретения и вместе с описанием помогают объяснить основные положения изобретения. На чертежах:

На ФИГ. 1 представлена принципиальная схема способа получения лигнина из лигноцеллюлозной биомассы в одном варианте осуществления изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Следует иметь в виду, что, если не указано иное, то используемые в изобретении следующие термины имеют приведенные далее значения.

Используемые в описании изобретения формы единственного числа включают и форму множественного числа, если в контексте однозначно не указано иное.

Поскольку настоящее изобретение может быть осуществлено в различных формах, приводимое ниже описание нескольких вариантов осуществления следует рассматривать только в качестве примеров осуществления изобретения, и эти приведенные конкретные варианты осуществления не следует считать в качестве ограничений изобретения. Заголовки приводятся только для удобства, и их никоим образом не следует считать в качестве ограничений изобретения. Варианты осуществления, приведенные под любым заголовком, могут быть объединены с вариантами осуществления, приведенными под любым другим заголовком.

Если однозначно не указано иное, то использование численных значений в различных количественных величинах, приводимых в этой заявке, следует считать приближенными значениями, то есть, как если бы перед минимальным и максимальным значениями внутри указанного интервала стояло слово "приблизительно". Следовательно, при небольших отклонениях от заявленной величины могут быть достигнуты практически такие же результаты, как и в случае заявленной величины. Кроме того, предполагается, что описываемые интервалы представляют собой непрерывный интервал, включающий каждое значение между указанными минимальным и максимальным значениями, также как и любые интервалы, которые могут быть образованы с помощью таких значений. Кроме того, в описании изобретения приводятся все без исключения соотношения (и интервалы любых таких соотношений), которые могут быть образованы путем деления указанного численного значения на любое другое указанное численное значение. Соответственно, для специалиста в этой области является очевидным, что многие такие соотношения, интервалы и интервалы соотношений могут быть однозначно получены из приведенных в описании изобретения численных значений, и во всех возможных случаях такие соотношения, интервалы и интервалы соотношений представляют различные варианты осуществления настоящего изобретения.

Используемая в описании изобретения фраза "практически не содержит" означает наличие не больше, чем приблизительно 1%, предпочтительно, меньше, чем приблизительно 0,5%, более предпочтительно, меньше, чем приблизительно 0,1%, по массе компонента в расчете на суммарную массу любой композиции, содержащей компонент.

Сверхкритическая жидкость представляет собой жидкость при температуре выше ее критической температуры и при давлении выше ее критического давления.

Сверхкритическая жидкость существует в ее "критической точке" или выше ее

"критической точки", точки самой высокой температуры и давления, при которых жидкая и паровая (газовая) фазы могут находиться в равновесии друг с другом. Выше критического давления и критической температуры различие между жидкой и газовой фазами исчезает. Сверхкритическая жидкость обладает проникающими свойствами, почти такими же, как у газа, и одновременно растворяющими свойствами жидкости.

Соответственно, экстракция с помощью сверхкритической жидкости имеет преимущество, связанное с высокой проникающей способностью и хорошей растворяющей способностью.

Опубликованные критические температуры и давления включают: для чистой воды - критическую температуру около 374,2°C и критическое давление около 221 бар; для диоксида углерода - критическую температуру около 31°C и критическое давление около 72,9 атмосфер (приблизительно 1072 фунт/квадратный дюйм).

Околокритическая вода имеет температуру приблизительно 300°C или выше 300°C, и ниже критической температуры воды (374,2°C), и достаточно высокое давление для обеспечения нахождения всей жидкости в жидкой фазе. Докритическая вода имеет температуру меньше, чем приблизительно 300°C и достаточно высокое давление для обеспечения нахождения всей жидкости в жидкой фазе. Температура докритической воды может быть больше, чем приблизительно 250°C и меньше, чем

приблизительно 300°C, и во многих случаях докритическая вода имеет температуру от приблизительно 250°C до приблизительно 280°C. Термин "горячая вода под давлением" используется в описании изобретения взаимозаменяемо для воды, которая находится в критическом состоянии или выше ее критического состояния, или которая определяется в описании изобретения как околокритическая или докритическая, или при любой другой температуре выше приблизительно 50°C (предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 100°C), но ниже, чем докритическая, и при давлениях, при которых вода находится в жидком состоянии.

Используемая в описании изобретения жидкость, которая является "сверхкритической" (например, сверхкритическая вода, сверхкритический CO₂ и другие), означает жидкость, которая может быть сверхкритической, если она присутствует в чистом виде при заданных значениях температуры и давления.

Например, "сверхкритическая вода" означает воду, присутствующую при температуре, по меньшей мере, приблизительно 374,2°C и давлении, по меньшей мере, приблизительно 221 бар, независимо от того, является ли вода чистой водой или присутствует в виде смеси (например, воды и этанола, воды и CO₂ и других). Таким образом, например, "смесь докритической воды и сверхкритического диоксида углерода" означает смесь воды и диоксида углерода при температуре и давлении выше температуры и давления критической точки для диоксида углерода, но ниже температуры и давления критической точки для воды, независимо от того, содержит ли сверхкритическая фаза воду, и независимо от того, содержит ли водная фаза какое-либо количество диоксида углерода. Например, смесь докритической воды и сверхкритического CO₂ может иметь температуру от приблизительно 250°C до приблизительно 280°C и давление, по меньшей мере, приблизительно 225 бар.

Используемый в описании изобретения термин "непрерывный" означает процесс, который не прерывают в течение времени его осуществления или прерывают, приостанавливают или задерживают только на мгновение относительно времени

осуществления процесса. Обработка биомассы является "непрерывной", когда биомассу вводят в аппарат без прерывания или без достаточно длительного прерывания, или когда для переработки биомассы не используется периодический процесс.

5 Используемый в описании изобретения термин "пребывает" означает промежуток времени, в течение которого данная порция или частица материала находится внутри реакционной зоны или внутри реактора. Используемый в описании изобретения, включая примеры и данные, технологический параметр "время пребывания"

10 приводится для условий окружающей среды, и оно необязательно соответствует истинному времени пребывания.

Используемый в описании изобретения термин "практически не содержит" относится к композиции, имеющей меньше, чем приблизительно 1% по массе, предпочтительно, меньше, чем приблизительно 0,5% по массе, и более

15 предпочтительно, меньше, чем приблизительно 0,1% по массе заявленного материала, в расчете на суммарную массу композиции.

Используемый в описании изобретения термин "осахаривание" и "осахаренный" относится к разложению полисахаридов на более мелкие полисахариды, включая

20 олигосахариды и моносахариды, либо в результате гидролиза, либо в результате использования ферментов, либо другими способами, обычно на жидкую фракцию и твердую фракцию.

Используемый в описании изобретения термин "температура стеклования" или "Tg" означает температуру, при которой аморфные области полукристаллического

25 материала изменяют свое состояние от хрупкого стекловидного состояния до эластичного или пластичного состояния. Температура стеклования зависит от композиции материала, подвергаемого испытанию, включая содержание влаги и степени отжига. Температура стеклования может быть определена с помощью

30 дифференциальной сканирующей калориметрии, термомеханического анализа, динамического механического анализа и других подобных методов.

Используемое в описании изобретения выражение "тонко измельчать" означает получение частиц малого размера, например, с помощью разбрызгивания или распыления, или уменьшение размера частиц данного материала с использованием

35 или без использования механических средств.

Используемый в описании изобретения термин "постепенно" или "постепенный", применяемый в отношении понижения давления или температуры, относится к постепенным изменениям давления или температуры, соответственно. Постепенные

40 изменения в единицу времени могут быть одинаковыми или различными. Предпочтительно, чтобы индивидуальное изменение составляло меньше, чем приблизительно 50%, более предпочтительно, меньше, чем приблизительно 25%, еще более предпочтительно, меньше, чем приблизительно 20%, и еще более

45 предпочтительно, меньше чем приблизительно 10%, или даже меньше чем приблизительно 5% или 1% от интервала, охватывающего исходное и конечное значение давления или температуры.

Используемый в описании изобретения термин "одновременно" или "одновременный", применяемый в отношении понижения температуры, относится к

50 постепенному изменению температуры, которое практически совпадает с соответствующим понижением давления.

Используемый в описании изобретения термин "превращенный в газ" или "превращение в газ" означает, что материал переходит из жидкого состояния в

газообразное состояние.

Используемая в описании изобретения "лигноцеллюлозная биомасса или ее составная часть" относится к растительной биомассе, содержащей целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин из различных источников, включающих, но этим не ограничивая (1) сельскохозяйственные отходы (включая кукурузную солому и выжимки сахарного тростника), (2) сельскохозяйственные культуры, используемые в качестве источника энергии, (3) древесные отходы (включающие отходы древесины твердых пород, мягких пород, отходы лесопилок и целлюлозно-бумажных комбинатов, и (4) городские отходы и их составляющие части, включающие, без ограничения, лигноцеллюлозную биомассу саму по себе, лигнин, C_6 сахараиды (включающие целлюлозу, целлобиозу, C_6 олигосахарида, C_6 моносахарида, C_5 сахараиды (включающие гемицеллюлозу, C_5 олигосахарида и C_5 моносахарида).

В целом, в способах изобретения для предотвращения засорения технологического оборудования лигнином и снижения при этом тепловых потерь используется взаимосвязь между температурой стеклования (T_g) и давлением. Вместо того, чтобы просто охлаждать пульпу по мере ее выхода, например, из реактора гидролиза целлюлозы, в способах изобретения используют охлаждение пульпы так, что происходит одновременное понижение давления и охлаждение и не происходит никакого перехода компонентов смеси пульпы в газообразное состояние, то есть не происходит мгновенного охлаждения при высоких температурах. Это позволяет достигать более высокой степени регенерации тепла, используя, например, теплообменники. По мере того как при охлаждении постепенно понижают давление над пульпой, значение T_g лигнина постепенно понижается до значения T_g при атмосферном давлении (то есть приблизительно 100°C). В результате, температура пульпы постоянно составляет величину выше значения T_g , что позволяет предотвращать засорение технологического оборудования и налипание внутри него частиц лигнина при более высоких температурах. Необязательно, но пульпу можно подвергнуть моментальному охлаждению от температуры выше значения T_g для осаждения и тонкого измельчения (получения частиц небольшого размера) лигнина. Это достигается путем охлаждения потока, содержащего лигнин, до температуры, немного выше его температуры стеклования (T_g), для предотвращения слипания частиц, и затем быстрого сброса давления, в результате чего лигнин при его осаждении из раствора в виде частиц небольшого размера находится при температуре, значительно ниже его значения T_g , и при новом давлении. Несмотря на то, что эта необязательная стадия приводит к некоторым потерям низкотемпературного тепла, тем не менее она обладает преимуществом, связанным с получением более концентрированного жидкого продукта и лигнина более высокого качества.

Соответственно, в одном варианте осуществления, изобретение относится к способам получения лигнина из лигноцеллюлозной биомассы, включающим:

подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении, по меньшей мере, приблизительно 220 бар и при первой температуре, по меньшей мере, приблизительно 360°C , включающую:

первую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

первую жидкую фракцию, включающую:

растворимые C_6 сахараиды; и

растворимый лигнин;

постепенное понижение указанного первого давления указанной

лигноцеллюлозной биомассы до второго давления при практически одновременном и постепенном понижении указанной первой температуры указанной
 лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере,
 приблизительно на 1°С выше температуры стеклования лигнина при указанном
 5 втором давлении;

где указанная первая жидкая фракция практически не переходит в газообразное состояние; и

необязательно, практически одновременное понижение указанного второго
 10 давления и указанной второй температуры до третьего давления и третьей температуры за время меньше, чем приблизительно 1 секунда для осаждения указанного растворимого лигнина в указанной первой жидкой фракции и образования смеси, включающей:

вторую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

осажденный лигнин; и

вторую жидкую фракцию, включающую:

растворимые С₆ сахараиды.

В другом варианте осуществления изобретение относится к способам снижения засорения технологического оборудования лигнином в процессе переработки
 лигноцеллюлозной биомассы, включающим:

подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении, по меньшей мере,
 приблизительно 220 бар и при первой температуре, по меньшей мере,
 25 приблизительно 360°С, включающую:

первую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

первую жидкую фракцию, включающую:

30 растворимые С₆ сахараиды; и

растворимый лигнин;

постепенное понижение указанного первого давления указанной
 лигноцеллюлозной биомассы до второго давления при практически одновременном и
 постепенном понижении указанной первой температуры указанной
 35 лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере,
 приблизительно на 1°С выше температуры стеклования лигнина при указанном
 втором давлении;

где указанная первая жидкая фракция практически не переходит в газообразное
 40 состояние; и

необязательно, практически одновременное понижение указанного второго
 давления и указанной второй температуры до третьего давления и третьей
 температуры за время меньше, чем приблизительно 1 секунда для осаждения
 указанного растворимого лигнина в указанной первой жидкой фракции и образования
 45 смеси, включающей:

вторую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

осажденный лигнин; и

50 вторую жидкую фракцию, включающую:

растворимые С₆ сахараиды.

Принципиальная схема одного варианта осуществления изобретения приведена на
 ФИГУРЕ 1. Лигнинсодержащую пульпу выводят из процесса гидролиза 1 при первой

температуре и первом давлении. Ее сначала охлаждают до первой промежуточной температуры, используя теплообменник предварительного охлаждения 2, и сбрасывают давление до первого промежуточного давления, используя клапан сброса давления 3. Далее ее охлаждают до второй промежуточной температуры, используя теплообменник предварительного охлаждения 4, и сбрасывают давление до второго промежуточного давления, используя клапан сброса давления 5. Затем ее далее охлаждают до третьей промежуточной температуры, используя теплообменник предварительного охлаждения 6, и сбрасывают давление до третьего промежуточного давления, используя клапан сброса давления 7. Затем ее охлаждают до четвертой промежуточной температуры, используя теплообменник предварительного охлаждения 8, и быстро сбрасывают давление, используя клапан сброса давления 9, и затем быстро испаряют жидкость (то есть воду), содержащуюся в пульпе. Это приводит к мгновенному осаждению растворимого лигнина в виде тонких частиц внутри установки тонкого измельчения лигнина 11. В конкретных вариантах осуществления установка тонкого измельчения имеет относительно небольшой объем для постоянного поддержания движения пульпы и предотвращения оседания лигнина. В других вариантах осуществления установка тонкого измельчения может иметь большой объем, в котором может происходить оседание лигнина, который может быть извлечен с помощью механических средств, в частности, при использовании полного испарения. Входной трубопровод для установки тонкого измельчения может быть расположен либо выше, либо ниже, либо с обеих сторон установки тонкого измельчения. Атмосферное давление в случае полного сброса давления или промежуточное давление в случае частичного снижения давления поддерживается в установке тонкого измельчения с помощью клапана регулирования противодавления 10. В вариантах осуществления, в которых используют полный быстрый сброс давления до атмосферного давления, в использовании регулятора противодавления нет необходимости. Любой извлекаемый поток поступает в конденсатор 12 (не показан) для регенерации тепла. После установки тонкого измельчения пульпу пропускают через регулятор расхода 14 и затем дополнительно охлаждают для регенерации еще большего количества тепла в теплообменнике 16, и снижают давление до атмосферного давления, если она еще находится не при атмосферном давлении, с помощью клапана сброса давления 18 в баке-отстойнике 20. В баке лигнин оседает на дно. И наконец, пульпа может быть пропущена через фильтровальную установку для разделения твердых и жидких веществ 22 для окончательного разделения жидкости 24 и лигнина 26.

Преимущества способов изобретения заключаются в том, что тонкое измельчение (приготовление мелких частиц и/или уменьшение среднего размера частиц) растворимого и нерастворимого лигнина облегчает проведение с ним технологических операций, ускоряет процесс сушки и улучшает процесс сжигания лигнина. Еще одно преимущество способов изобретения заключается в том, что предотвращается нахождение лигнина в фазе стеклования как растворимого, так и нерастворимого, что позволяет избегать засорения технологического оборудования.

В конкретных вариантах осуществления способа лигноцеллюлозную биомассу подвергают фракционированию для удаления, по меньшей мере, части C_5 сахаридов любыми подходящими методами, включающими, но не ограниваясь этим, гидротермальную обработку (например, горячей водой под давлением, докритической, околокритической или сверхкритической водой, которая может содержать другие жидкости, включающие спирт, кислоту или основание),

ферментативную обработку и другие подобные методы.

В конкретных вариантах осуществления способа средний размер частиц указанного нерастворимого лигнина и осажденного лигнина составляет меньше, чем приблизительно 500 микрон.

Предпочтительно, чтобы способы изобретения представляли собой непрерывные процессы, хотя они могут быть осуществлены и в виде периодических или полупериодических процессов.

Способы изобретения могут быть осуществлены в любом подходящем реакторе, включая, но не ограничиваясь этим, трубчатый реактор, реактор для ферментативного разложения (вертикальный, горизонтальный или наклонный) или другие подобные реакторы. Подходящие реакторы для ферментативного разложения включают систему реакторов, включающую реактор для ферментативного разложения и установку для обработки паром, описанную в патентном документе US-B-8057639, содержание которого приводится в описании изобретения путем ссылки на него.

В конкретных вариантах осуществления в способах используют множество клапанов сброса давления и множество теплообменников.

В конкретных вариантах осуществления способов первая температура составляет от приблизительно 360°C до приблизительно 380°C, предпочтительно от приблизительно 360°C до приблизительно 377°C, и более предпочтительно от приблизительно 365°C до приблизительно 377°C.

В конкретных вариантах осуществления способов вторая температура составляет, по меньшей мере, приблизительно на 5°C выше температуры стеклования лигнина при указанном втором давлении. В конкретных вариантах осуществления способов вторая температура составляет, по меньшей мере, приблизительно на 10°C выше температуры стеклования лигнина при указанном втором давлении. В конкретных вариантах осуществления способов вторая температура составляет от приблизительно 110°C до приблизительно 150°C, предпочтительно от приблизительно 110°C до приблизительно 135°C, и более предпочтительно, от приблизительно 110°C до приблизительно 120°C.

В конкретных вариантах осуществления способов третья температура составляет от приблизительно 20°C до приблизительно 100°C, предпочтительно от приблизительно 20°C до приблизительно 80°C, и более предпочтительно от приблизительно 20°C до приблизительно 60°C.

В конкретных вариантах осуществления способов первое давление составляет от приблизительно 220 бар до приблизительно 300 бар, предпочтительно от приблизительно 220 бар до приблизительно 250 бар, и более предпочтительно от приблизительно 240 бар до приблизительно 250 бар.

В конкретных вариантах осуществления способов второе давление является большим, чем атмосферное давление. В конкретных вариантах осуществления способов второе давление составляет от приблизительно 50 бар до приблизительно 150 бар, предпочтительно от приблизительно 50 бар до приблизительно 125 бар, и более предпочтительно от приблизительно 50 бар до приблизительно 100 бар. В конкретных вариантах осуществления способов второе давление равно атмосферному давлению.

В конкретных вариантах осуществления способы могут дополнительно включать стадию регенерации, по меньшей мере, части тепла, вводимого в систему, например, путем использования, по меньшей мере, одного теплообменника.

В конкретных вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию понижения давления на указанную смесь до третьего давления. Регулирование давления влияет на температуру процесса быстрого испарения, в котором осаждаемую лигноцеллюлозную биомассу охлаждают за очень короткий период времени (например, менее чем одна секунда). Давление на входе должно быть равно или больше, чем давление насыщенного пара при данной температуре, для того, чтобы жидкие компоненты фракции оставались в виде жидкости. Что касается переработки лигноцеллюлозной биомассы, то предпочтительно избегать использования температурного интервала от приблизительно 180°C до приблизительно 240°C, интервала температуры стеклования лигнина при типичных условиях его переработки. Таким образом, если температура на входе составляет, по меньшей мере, 240°C+1°C, то тогда необходимо, чтобы минимальное давление на входе составляло приблизительно 34 бар, но оно может быть и значительно выше. Например, обычно используют давление на входе 40 бар. Температуру на выходе определяют в зависимости от давления на выходе. Если, например, проводят мгновенное охлаждение осаждаемой лигноцеллюлозной биомассы до температуры 180°C, то тогда необходимо, чтобы давление на выходе равнялось давлению насыщенного пара при 180°C, которое составляет приблизительно 10 бар. Давление на выходе регулируют с помощью клапана для регулирования противодействия, и температура на выходе определяется давлением на выходе. Если давление на выходе изменяется, также изменяется и температура на выходе. Температура на выходе представляет собой температуру насыщенного пара при выбранном давлении.

В конкретных вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию получения указанного нерастворимого лигнина и указанного осаждаемого лигнина, на которой лигнин был тонко измельчен (подаваемый в виде частиц малого размера или для уменьшения размера частиц) для разделения гравиметрическими методами.

В конкретных вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию разделения указанной второй твердой фракции и указанной второй жидкой фракции. Для специалистов в этой области являются хорошо известными подходящие методы разделения, включающие методы фильтрации, такие как использование фильтров-декантаторов, фильтр-пресса, обратного осмоса и нанофильтрации, деантирующих центрифуг и других подобных методов.

В другом варианте осуществления изобретение относится к продуктам лигнина, полученным с помощью способов изобретения, включающим топлива, такие как топлива, используемые в бойлерах технологического тепла. Получаемый лигнин может быть также использован в качестве функциональной замены фенола, в качестве функциональной замены полиола или в качестве элементарного звена для углеродного волокна. В конкретных вариантах осуществления получаемый лигнин используют в качестве топлива, реагента, придающего липкость, удешевляющей добавки к фенолформальдегидной смоле при производстве древесностружечных плит и фанеры, при производстве формовочных составов, уретановых и эпоксидных смол, антиоксидантов, лекарственных средств с контролируемым высвобождением, средств для регулирования потока, при смешении цемента/бетона, в производстве штукатурки, при нефтедобыче, в качестве общей дисперсии, при дублении кож, при нанесении дорожных покрытий, при производстве ванилина, производстве диметилсульфида и диметилсульфоксида, в качестве заменителя фенола при введении фенольных смол в полиолефиновые смеси, ароматических (фенольных) мономеров, различных

дополнительных мономеров, при получении углеродных волокон, для удаления металлов из растворов, в качестве основы при гелеобразовании, при получении сополимера полиуретана и их комбинаций.

В другом варианте осуществления изобретение относится к композициям, включающим:

лигнин;

где указанный лигнин получают из лигноцеллюлозной биомассы экстракцией с помощью сверхкритической или околокритической жидкости.

В предпочтительных вариантах осуществления композиция практически не содержит органического растворителя. В предпочтительных вариантах осуществления лигнин имеет средний размер частиц меньше, чем приблизительно 500 микрон, более предпочтительно 300 микрон, еще более предпочтительно менее чем приблизительно 250 микрон, и даже еще более предпочтительно менее чем приблизительно 50 микрон. Размер частиц лигнина может быть определен с помощью стандартного аппарата для ситового анализа, микроскопии, инфракрасной спектроскопии и других стандартных методов анализа гранулометрического состава.

В предпочтительном варианте осуществления лигнин имеет теплоту сгорания, измеренную в соответствии со стандартом ASTM-D240, по меньшей мере, приблизительно 5000 БТЕ/фунт при 30% содержании влаги. В предпочтительном варианте осуществления лигнин имеет теплоту сгорания, измеренную в соответствии со стандартом ASTM-D240, по меньшей мере, приблизительно 7500 БТЕ/фунт при 15% содержании влаги. В предпочтительном варианте осуществления лигнин имеет теплоту сгорания, измеренную в соответствии со стандартом ASTM-D240, по меньшей мере, приблизительно 8000 БТЕ/фунт при 5% содержании влаги.

Настоящее изобретение дополнительно описывается с помощью следующих далее примеров, в которых, если не указано иное, то все части и проценты являются массовыми. Следует иметь в виду, что эти примеры, демонстрирующие предпочтительные варианты осуществления изобретения, приводятся только с целью иллюстрации, и их ни в коем случае не следует считать ограничивающими. Любой специалист в этой области, ознакомившись с приведенным выше обсуждением и этими примерами, может понять главные характерные особенности этого изобретения и без отклонения от сущности и объема изобретения может осуществлять различные изменения и модификации изобретения для адаптирования к различным областям применения и к различным условиям.

ПРИМЕРЫ

Пример 1:

Способы изобретения могут быть осуществлены, используя следующие изменения давления и температуры и используя аппараты, приведенные на ФИГУРЕ 1:

	Температура (°C)	Давление (бар)
Исходные условия	≥ -365	≥ -250
1. При исходном давлении понижают температуру до приблизительно 250°C и затем понижают давление до 150 бар	$\geq -365 \rightarrow -250$	$\geq -250 \rightarrow -150$
2. Понижают температуру до приблизительно 210°C и затем понижают давление до 50 бар	$-250 \rightarrow -210$	$-150 \rightarrow -50$
3. Понижают температуру до приблизительно 145°C и затем понижают давление до 20 бар	$-210 \rightarrow -145$	$50 \rightarrow 20$
4. Понижают температуру до приблизительно 120°C и затем мгновенно понижают давление	$-145 \rightarrow -120$	$20 \rightarrow \text{атмосферное}$

Традиционные способы обладают существенными недостатками с точки зрения

потери тепла при мгновенном испарении, которые снижает степень регенерации тепла. В отличие от этого, в способах настоящего изобретения используется одновременное охлаждение и понижение давления, для того, чтобы исключить мгновенное испарение. Другими словами, может быть регенерировано все тепло, подводимое в систему, так как в этом случае отсутствует образование водяного пара. Даже если мгновенное испарение в небольшой степени и будет иметь место, потери тепла будут составлять небольшую величину. Следовательно, способ настоящего изобретения позволяет снижать тепловые потери в системе.

Когда в описании изобретения при указании физических свойств, таких как молекулярная масса, или химических свойств, таких как химический состав, используют интервалы, то предполагается, что в них включены все комбинации и субкомбинации интервалов конкретных вариантов осуществления.

Содержание каждого упомянутого патента, патентной заявки и публикации приводятся в описании изобретения путем ссылки на них.

Для специалистов в этой области является очевидным, что для предпочтительных вариантов осуществления изобретения могут быть сделаны многочисленные изменения и модификации, и что такие изменения и модификации могут быть сделаны без отклонения от сущности изобретения. Поэтому предполагается, что прилагаемые пункты формулы изобретения охватывают все эти эквивалентные изменения как соответствующие истинной сущности изобретения и подпадающие под его объем.

Формула изобретения

1. Способ получения лигнина из лигноцеллюлозной биомассы, включающий: подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении, по меньшей мере, приблизительно 220 бар и при первой температуре, по меньшей мере, приблизительно 360°C, включающей:

первую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

первую жидкую фракцию, включающую:

растворимые C₆ сахараиды; и

растворимый лигнин;

где указанную лигноцеллюлозную биомассу фракционируют для удаления, по меньшей мере, части C₅ сахаридов перед указанной стадией подачи;

постепенное понижение указанного первого давления указанной лигноцеллюлозной биомассы до второго давления при практически одновременном и постепенном понижении указанной первой температуры указанной лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере, приблизительно на 1°C выше температуры стеклования лигнина при указанном втором давлении;

где указанная первая жидкая фракция практически не переходит в газообразное состояние; и

практически одновременное понижение указанного второго давления и указанной второй температуры до третьего давления и третьей температуры за время меньше, чем приблизительно 1 с для осаждения указанного растворимого лигнина в указанной первой жидкой фракции и образования смеси, включающей:

вторую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

осажденный лигнин; и

вторую жидкую фракцию, включающую:

растворимые С₆ сахараиды.

2. Способ по п.1, где указанная первая температура составляет от приблизительно 360°C до приблизительно 380°C.

3. Способ по п.1, где указанная вторая температура составляет, по меньшей мере, приблизительно на 5°C выше температуры стеклования лигнина при указанном втором давлении.

4. Способ по п.1, где указанная вторая температура составляет от приблизительно 110°C до приблизительно 120°C.

5. Способ по п.1, где указанная третья температура составляет от приблизительно 20°C до приблизительно 100°C.

6. Способ по п.1, где указанное первое давление составляет от приблизительно 220 бар до приблизительно 250 бар.

7. Способ по п.1, где указанное второе давление является большим, чем атмосферное давление.

8. Способ по п.1, где указанное второе давление составляет от приблизительно 50 бар до приблизительно 150 бар.

9. Способ по п.1, дополнительно включающий регенерацию, по меньшей мере, части тепла.

10. Способ по п.1, дополнительно включающий возможность отделения указанного нерастворимого лигнина и указанного осажденного лигнина под действием силы тяжести.

11. Способ по п.1, дополнительно включающий разделение указанной второй твердой фракции и указанной второй жидкой фракции.

12. Способ по п.1, где указанный способ является непрерывным.

13. Способ по п.1, где в указанном способе используют множество клапанов сброса давления и множество теплообменников.

14. Способ по п.1, где средний размер частиц указанного нерастворимого лигнина и осажденного лигнина составляет меньше, чем приблизительно 500 мКМ.

15. Способ снижения засорения лигнином технологического оборудования при переработке лигноцеллюлозной биомассы, включающий:

подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении, по меньшей мере, приблизительно 220 бар и при первой температуре, по меньшей мере, приблизительно 360°C, включающей:

первую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

первую жидкую фракцию, включающую:

растворимые С₆ сахараиды; и

растворимый лигнин;

постепенное понижение указанного первого давления указанной

лигноцеллюлозной биомассы до второго давления при практически одновременном и постепенном понижении указанной первой температуры указанной

лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере,

приблизительно на 1°C выше температуры стеклования лигнина при указанном

втором давлении;

где указанная первая жидкая фракция практически не переходит в газообразное состояние; и

необязательно, практически одновременное понижение указанного второго

давления и указанной второй температуры до третьего давления и третьей температуры за время меньше, чем приблизительно 1 с для осаждения указанного растворимого лигнина в указанной первой жидкой фракции и образования смеси, включающей:

5 вторую твердую фракцию, включающую:
нерастворимый лигнин; и
осажденный лигнин; и
вторую жидкую фракцию, включающую:

10 растворимые C₆ сахарады.

16. Способ по п.15, где указанная первая температура составляет от приблизительно 360°C до приблизительно 380°C.

17. Способ по п.15, где указанная вторая температура составляет, по меньшей мере, приблизительно на 5°C выше температуры стеклования лигнина при указанном
15 втором давлении.

18. Способ по п.15, где указанная вторая температура составляет от приблизительно 110°C до приблизительно 120°C.

19. Способ по п.15, где указанная третья температура составляет от
20 приблизительно 20°C до приблизительно 100°C.

20. Способ по п.15, где указанное первое давление составляет от приблизительно 220 бар до приблизительно 250 бар.

21. Способ по п.15, где указанное второе давление является большим, чем атмосферное давление.

22. Способ по п.15, где указанное второе давление составляет от приблизительно 50
25 бар до приблизительно 150 бар.

23. Способ по п.15, где указанное второе давление равняется атмосферному давлению.

24. Способ по п.15, дополнительно включающий: регенерацию, по меньшей мере,
30 части тепла.

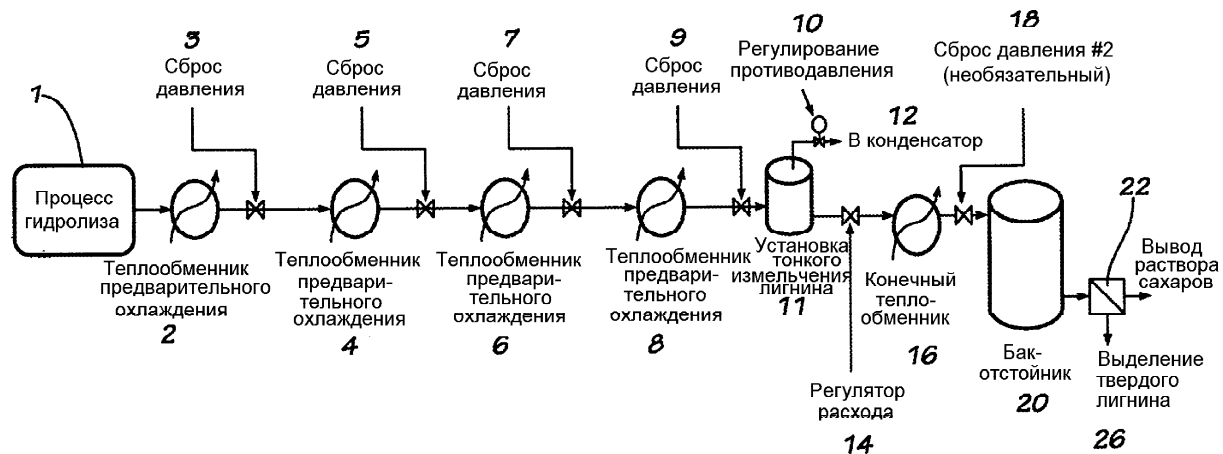
25. Способ по п.15, дополнительно включающий: возможность отделения указанного нерастворимого лигнина и указанного осажденного лигнина под действием силы тяжести.

26. Способ по п.15, где указанный способ является непрерывным.

27. Способ по п.15, где в указанном способе используют множество клапанов сброса давления и множество теплообменников.

28. Способ по п.15, где указанную лигноцеллюлозную биомассу фракционируют
40 для удаления, по меньшей мере, части C₅ сахаридов перед указанной стадией подачи.

29. Способ по п.15, где средний размер частиц указанного нерастворимого лигнина и осажденного лигнина составляет меньше чем приблизительно 500 мкм.



Фиг.1