[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21C 3/20 (2006.01)
D21C 3/22 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680021444.7

[43] 公开日 2008 年 6 月 11 日

[11] 公开号 CN 101198745A

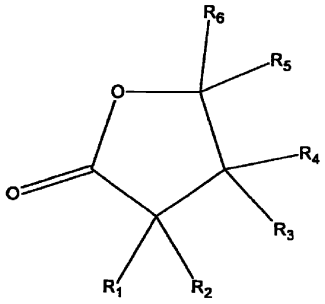
[22] 申请日 2006.6.14
[21] 申请号 200680021444.7
[30] 优先权
[32] 2005. 6.15 [33] EP [31] 05105245.4
[86] 国际申请 PCT/EP2006/063207 2006.6.14
[87] 国际公布 WO2006/134126 英 2006.12.21
[85] 进入国家阶段日期 2007.12.14
[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 L·彼得鲁斯（已死亡）
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 孙 爱
权利要求书 4 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

有机溶解制浆方法和 γ 内酯在用于有机溶解制浆的溶剂中的用途

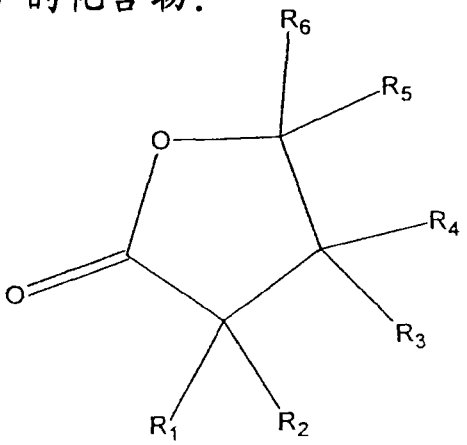
[57] 摘要

本发明提供了有机溶解制浆的方法，其中在 50－210℃下在溶剂中加热固体木素纤维素原料以得到占原料中所存在的纤维素的至少 50wt%的固体纤维素部分和液体部分，其中所述溶剂包括至少 10wt%的符合通式(1)的化合物，其中 R_1－R_6各自独立地代表氢原子或与内酯基团的碳原子连接的有机基团。 本发明还提供符合通式(1)的化合物在用于有机溶解制浆的溶剂中的用途。



(1)

1. 有机溶解制浆的方法，其中在 50-210℃下在溶剂中加热固体木素纤维素原料以得到占原料中所存在的纤维素的至少 50wt％的固体纤维素部分和液体部分，其中所述溶剂包括至少 10wt％的符合如下通式（1）的化合物：



(1)

其中 R_1－R_6各自独立地代表氢原子或与内酯基团的碳原子连接的有机基团。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述固体纤维素部分占原料中所存在的纤维素的至少 60wt％，优选至少 80wt％。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所得到的固体纤维素部分中的纤维素的平均聚合度至少为 300。

4. 前述权利要求的任一项的方法，其中在 100-200℃下，优选在 80-180℃下加热所述原料。

5. 前述权利要求的任一项的方法，其中所述溶剂包括至少 20wt％的符合通式（1）的化合物，优选至少 50wt%，甚至更优选至少 80wt％。

6. 前述权利要求的任一项的方法，其中所述溶剂包括酸催化剂，优选 pKa 低于 2.5 的强无机酸或强有机酸。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述酸催化剂是 pKa 低于 2.5 的强无机酸，优选磷酸或硫酸，更优选磷酸。

8. 权利要求 6 的方法，其中所述酸催化剂是 pKa 低于 2.5 的强

有机酸，优选乙二酸、2-氧代丙酸、马来酸、2,4,6-三羟基苯甲酸或它们中的两种或多种的组合。

9. 权利要求 6-8 的任一项的方法，其中所述酸催化剂的浓度为占所述溶剂的至多 5wt%，优选 0.01-3.0wt%，更优选 0.05-1.0wt%。

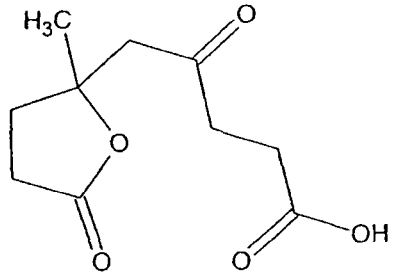
10. 权利要求 1-6 或 8 的任一项的方法，其中在 100-210℃下、优选 120-180℃下在不含无机酸的溶剂中加热所述原料。

11. 前述权利要求的任一项的方法，其中在溶剂中在 1-10 巴（绝压）下、优选 1-5 巴（绝压）下加热所述原料。

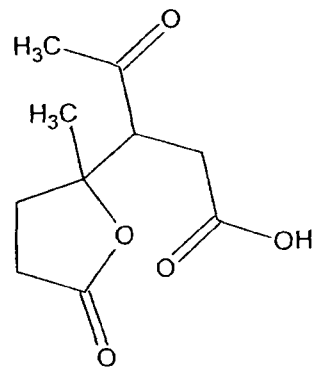
12. 前述权利要求的任一项的方法，其中 R_1、R_2、R_3和 R_4每一个是氢原子。

13. 权利要求 12 的方法，其中 R_5是甲基。

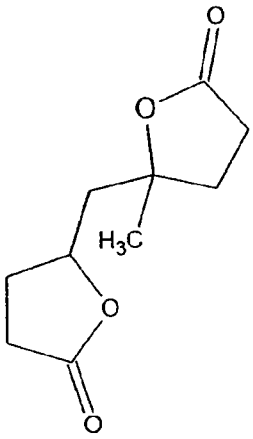
14. 权利要求 13 的方法，其中符合通式（1）的化合物是γ戊内酯（R_6是氢原子）、2-甲基－5-氧代四氢呋喃－2-羧酸（R_6是羧基）、分子结构符合分子式（2）－（5）的任一项的化合物或分子结构符合分子式（2）或（3）的化合物的酯



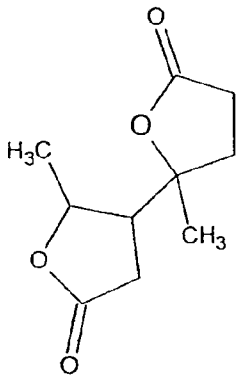
(2)



(3)

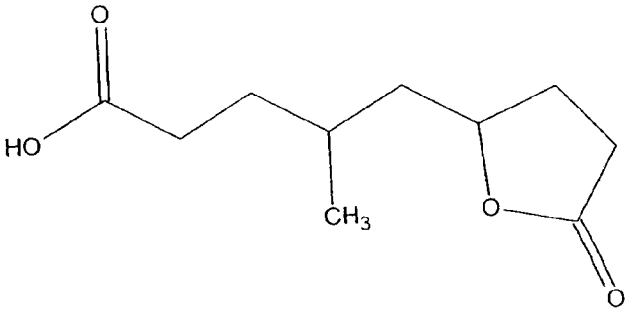


(4)

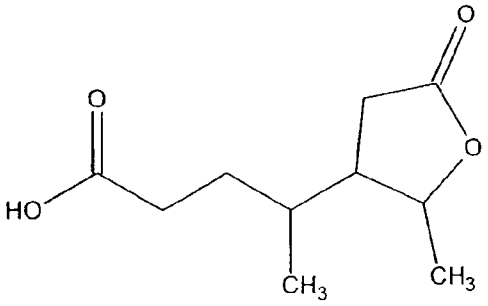


(5)

15. 权利要求 1-11 的任一项的方法，其中所述具有 γ 内酯基团的化合物的分子结构符合分子式（6）或（7）：



(6)



(7)

或是分子结构符合分子式（6）或（7）的化合物的酯。

16. 符合通式(1)的化合物在用于有机溶解制浆的溶剂中的用途。

有机溶解制浆方法和γ内酯在用于有机溶解制浆的溶剂中的用途

发明领域

本发明提供了有机溶解制浆的方法和γ内酯在用于有机溶解制浆的溶剂中的用途。

发明背景

最广泛使用的纸浆制造工艺是 Kraft 工艺。然而，Kraft 制浆工艺的重要缺点是生成大量的包括有害组分的无机废流。为了避免无机废料的生成，已经提出并研究了有机溶解制浆作为 Kraft 制浆的备选方案。在有机溶解制浆中，在包括有机化合物和任选的水的溶剂中加热木素纤维素材料，以溶解更大部分的半纤维素和木素并得到高质量的、高分子量的适合于造纸的纤维素。通过简单的蒸馏将该溶剂与溶解的半纤维素和木素分离用于再循环。用于有机溶解制浆的公知的溶剂包括有机化合物，例如：低级脂族醇例如甲醇或乙醇、低级羧酸例如甲酸或乙酸、丙酮、多元醇例如乙二醇或甘油、或它们的混合物。通常水是所述溶剂的一部分，一般水的量多至 50wt％。可向所述溶剂中加入少量的强无机酸作为催化剂，一般为十分之几至百分之几。可向所述溶剂中加入氧化剂例如过氧化氢或过氧酸可改进漂白。

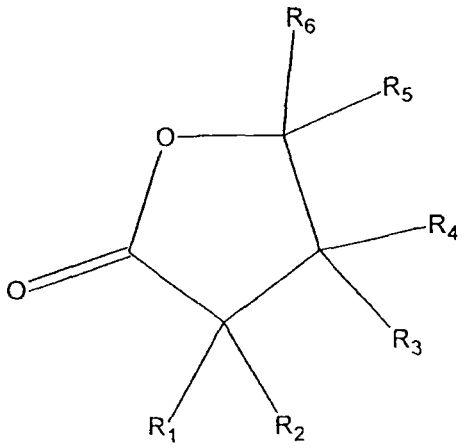
有机溶解制浆一般在 80-180℃下实施。操作压力主要取决于溶剂的挥发度。压力应该使溶剂仍处于液相。一般地，有机溶解制浆在刚好低于液体的沸腾温度下进行。使用相对挥发的溶剂的缺点是需要相对高的操作压力。

在 E. Muurinen，“Organosolv Pulping - A review and distillation study related to peroxyacid pulping”，University of Oulu, Finland, 2000, ISBN 951-42-5661-1 中给出了现有技术中有机溶解工艺的详尽的评述。

发明概述

已经发现，具有γ内酯基团的化合物可非常合适地用作有机溶解制浆的溶剂或溶剂的一部分。

因此，本发明提供了有机溶解制浆的方法，其中在50-210℃下在溶剂中加热固体木素纤维素原料以得到占原料中所存在的纤维素的至少50wt%的固体纤维素部分和液体部分，其中所述溶剂包括至少10wt%的符合通式（1）的化合物，



(1)

其中 R_1-R_6 各自独立地代表氢原子或与内酯基团的碳原子连接的有机基团。

另一方面，本发明提供了符合通式（1）的化合物在用于有机溶解制浆的溶剂中的用途。

对于有机溶解制浆来说，在溶剂中使用具有γ内酯基团的化合物的重要的优点是它具有相对高的沸点和因此有机溶解制浆可在相对低的压力下实施。

本发明的方法和用途的其它优点是符合分子式（1）的化合物是极性的和相对惰性的。因此，它是有效的有机溶解溶剂，它难以与木素纤维素原料或与在有机溶解工艺过程中生成的组分生成反应产物。

发明详述

本发明的方法是用于有机溶解制浆的方法，其中在包括至少10wt

%的具有γ内酯基团的化合物的溶剂中加热固体木素纤维素原料以得到固体纤维素部分和液体部分。该液体部分含有所述溶剂和溶解的半纤维素和木素分解产物。有机溶解制浆的目标是得到适合于造纸的高质量的固体纤维素部分或纤维素浆。因此，根据温度、压力、加热时间和所用的溶剂来选择正确的工艺条件，使得更大部分的纤维素保持完整，即，没有被解聚并溶解在液体部分中。在本发明的方法中，至少 50wt%的存在于原料中的纤维素被回收在所述固体纤维素部分中，优选至少 60wt%，更优选至少 80wt%。可例如通过对材料的样品进行水解然后对糖进行鉴定和定量（根据 TAPPI 方法 T 249 cm-00 由气相色谱法鉴定和定量）来确定原料和所得到的固体纤维素部分的纤维素含量。通过减去衍生自存在于样品中的葡甘露聚糖的葡萄糖部分对葡萄糖值进行校正之后，由校正过的葡萄糖值计算纤维素含量。

优选地，所得到的固体纤维素部分的平均聚合度至少为 300。本文所称的纤维素的平均聚合度是指重均聚合度。可例如根据 TAPPI 方法 T 230 om-04 测量已知浓度的纤维素部分的溶液的粘度来确定聚合度。

优选地，在本发明的有机溶解工艺中，从原料中除去至少 50wt%的木素纤维素原料中的木素，更优选至少 80wt%。

在溶剂中在有机溶解工艺典型的温度（即，50-210℃，优选 100-200℃，更优选 80-180℃）下加热木素纤维素原料。

在本发明的方法中使用的溶剂包括至少 10wt%的具有γ内酯基团的化合物，即符合通式（1）的化合物。优选地，所述溶剂包括至少 20wt%的这种化合物，更优选至少 50wt%，甚至更优选至少 80wt%，wt%基于所述溶剂的总重量。

本文所称的溶剂是指全液相，固体原料在其中加热。除了一种或多种符合通式（1）的化合物以外，所述溶剂可包括其它有机化合物，所述其它有机化合物是用于有机溶解制浆的已知溶剂。这些已知化合物的实例是低级脂族醇例如甲醇或乙醇；多元醇特别是在相邻的碳原子上具有羟基的二醇例如乙二醇、甘油、1,2-丙二醇或 2,3-丁二醇；低级羧酸例如甲酸或乙酸；和丙酮。所述溶剂还可包括水，水的量优

选至多 50wt%，更优选至多 20wt%。

所述溶剂可包括酸催化剂。可使用任何已知适合在有机溶解制浆作为催化剂的酸。特别是强无机酸例如磷酸、硫酸、盐酸和硝酸，是已知对有机溶解制浆非常有效的催化剂。该催化剂优选 pKa 低于 2.5 的强无机酸或强有机酸。优选的强无机酸是磷酸或硫酸，更优选磷酸。优选的强有机酸是乙二酸、2-氧代丙酸、马来酸、2,4,6-三羟基苯甲酸。也可使用这些酸的组合。

优选地，保持溶剂中的无机化合物的浓度尽可能低以避免无机废流。因此，所述酸催化剂，特别是在无机催化剂的情况下，优选浓度低于溶剂的 5wt%，更优选浓度为 0.01-3.0wt%，甚至更优选为 0.05-1.0wt%。对于 100-210℃的加热温度，优选使用不含无机酸的溶剂。因此，在本发明的方法的优选的实施方案中，在 100-210℃下、更优选在 120-180℃下在不含无机酸的溶剂中加热原料。对于较低的加热温度，即低于 100℃，优选在溶剂中存在酸催化剂。

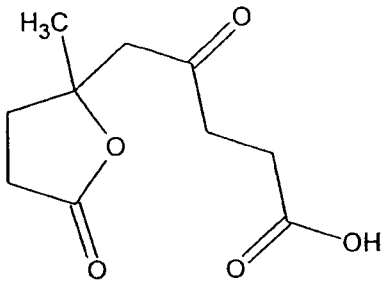
木素纤维素原料可以是已知适合作为制浆工艺原料的任何木素纤维素材料。这类材料的实例是硬木、软木、甘蔗渣、麦秸、细叶芒（miscanthus）、柳枝稷（switch grass）、芦苇、或亚麻。原料可以处于已知适合于有机溶解制浆的任何形态，一般为尺寸为几厘米级的粒子态，例如木屑或切碎的秸秆。

本发明的有机溶解工艺可以以间歇、半间歇或连续操作来实施。在间歇操作中，溶剂与固体原料的比例优选为 2-50,更优选为 3-15。在连续操作中，即溶剂连续供应和排出，所述溶剂的液体小时速率优选为 1-50 升溶剂每千克原料每小时，更优选为 2-25 升/千克/小时。

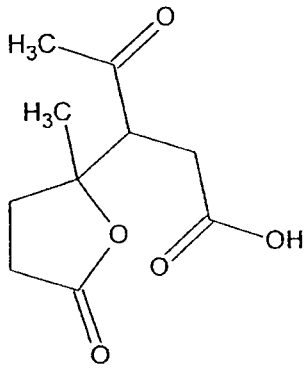
本文所称的具有γ内酯的化合物是符合通式（1）的化合物，其中 R_1-R_6 各自独立地代表 H 原子或与内酯基团的碳原子连接的有机基团。该化合物的碳原子总数优选至多 20,更优选至多 15。

符合通式（1）的化合物优选是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 是氢原子的化合物，更优选是 R_1、R_2、R_3 和 R_4 是氢原子且 R_5 是甲基的化合物。这类更优选的化合物的实例是：也称作 5-甲基二氢呋喃-2(3H)-酮的γ戊内酯

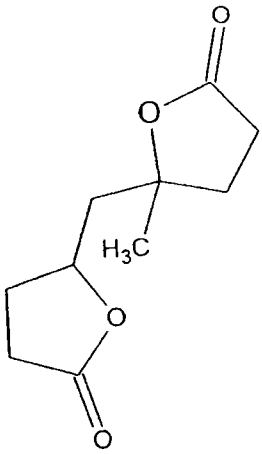
（R_6是氢原子）、2-甲基－5-氧代四氢呋喃－2-羧酸（R_6是羧基）、分子结构符合分子式（2）－（5）的任一项的化合物或分子结构符合分子式（2）或（3）的化合物的酯。



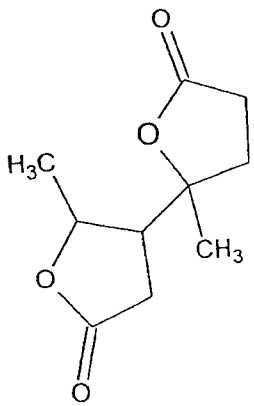
(2)



(3)



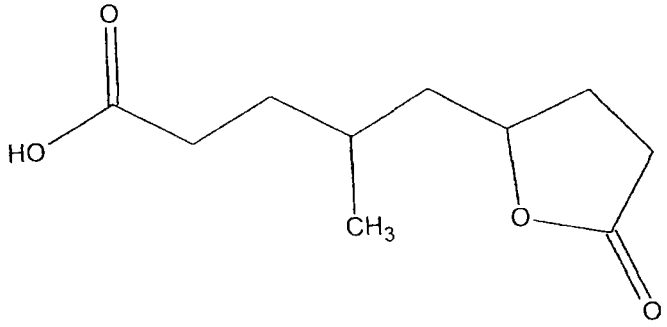
(4)



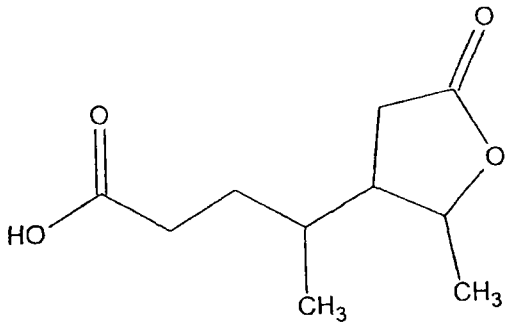
(5)

符合分子式（2）-（5）的化合物是乙酰丙酸二聚物，它可由乙酰丙酸在氢的存在下在升高的温度下和优选在升高的压力下与强酸性催化剂接触而得到，所述强酸性催化剂具有加氢功能，例如 Pd/阳离子交换的树脂。典型的工艺温度和压力分别为 60-170℃和 1-200 巴(绝压）。在同时待审的专利申请 EP 04106107.8 中详细描述了这类乙酰丙酸二聚工艺。本方法的催化剂和工艺条件类似于在由丙酮生产甲基异丁基酮的已知的单步工艺中使用的那些。

适合在本发明的有机溶解工艺的溶剂中使用的其它具有 γ 内酯基团的化合物，是分子结构符合分子式（6）或（7）的化合物或它们的酯，它们可通过上述乙酰丙酸二聚工艺而得到。



(6)



(7)

如果具有 γ 内酯基团的化合物是符合分子式（2）、（3）、（6）或（7）的酸的酯，则该酯优选为具有至多 10 个碳原子的醇片断的烷基酯，更优选具有至多 5 个碳原子的醇片断的直链烷基酯，甚至更优选甲基酯或乙基酯。

在本发明的有机溶解工艺中，优选在溶剂中在 1-10 巴（绝压）的压力下加热原料，更优选 1-5 巴（绝压）。由于符合通式（1）的化合物与常规有机溶解溶剂例如低级脂族羧酸或醇相比相对挥发度低，本

发明的有机溶解工艺可在相对低的压力实施。

优选地，回收在所述溶剂中使用的符合通式（1）的化合物用来再循环。这可通过例如在上述溶剂中加热原料之后应用如下工艺步骤来完成：

（a）把固体纤维素部分与液体部分分开；

（b）向分离后的液体部分中加入水并在酸催化剂的存在下在100-300℃下加热该分离后的液体部分以得到水解的液体部分；

（c）从符合通式（1）的化合物中蒸出所述水解的液体部分中的低沸点化合物；和

（d）在溶剂中使用在步骤（d）中得到的符合通式（1）的化合物，其中原料在该溶剂中被加热。

在步骤（a）中，通过常规手段例如过滤把本发明的有机溶解方法中所得到固体和液体部分彼此分开。如此得到的液体部分包括溶剂和溶解的原料降解产物，主要是解聚的半纤维素和木素。在步骤（b）中，在加入水后，液体部分进一步水解以把所溶解的原料分解产物转化为比符合通式（1）的化合物的沸腾温度低的化合物。水解步骤（b）在酸催化剂的存在下实施。在液体部分已经含有酸催化剂（即在有机溶解步骤中所用的酸催化剂）的情况下，无需加入额外的催化剂。在没有酸催化剂下实施有机溶解步骤的情况下，向步骤（a）中所得到的液体部分加入均相的或非均相的酸催化剂，优选非均相的酸催化剂。

在步骤（c）中，从符合通式（1）的化合物中蒸出所述水解的溶解的原料的分解产物。如果在所述溶剂中存在低沸点的常规溶剂化合物，例如甲醇、乙醇、甲酸或乙酸，它们也可从符合通式（1）的化合物中蒸出。然而，如果在所述溶剂中存在对于有机溶解溶剂来说高沸点的常规化合物，即沸点与符合分子式（1）的化合物相当或比符合分子式（1）的化合物高的化合物，它们可以与符合通式（1）的化合物一起保留在底部馏分中。

在步骤(d)中，将符合通式（1）的化合物再循环至有机溶解步骤以在所述溶剂中使用。

本发明的方法的优点是所述溶剂在相对高的温度下沸腾，和因此，可从所述溶剂中蒸出水解的溶解的原料的降解产物，由此所述溶剂可再循环。在常规的有机溶解工艺中，溶剂在较低的温度下沸腾，和因此需要从原料降解产物中蒸出溶剂，这要求更大的蒸馏能力。

实施例

通过如下非限制性实施例来进一步举例说明本发明的方法。

实施例 1-5

向活塞流反应器的反应器管内称入约 4 克干燥的桦木（Betula ssp.）锯末，其纤维素含量为 49wt%。溶剂以 8 升每千克木材每小时的液体小时速率连续地通入反应器管并从反应器管排出。反应器压力保持在 4 巴（绝压）。在第一小时内，将所述溶剂从室温加热到反应温度，然后温度在反应温度下维持 1 小时，和然后溶剂从反应温度冷却到室温。冷却后，停止通入溶剂并向反应器中通入丙酮以从固体残留物中除去残留的液体。用氮气清洗该丙酮洗过的残留物一整夜来干燥它，从反应器中移出并称重。

在所有实验过程中，从反应器管中排出深色的液体部分，和得到的丙酮洗过的残留物，即所述固体纤维素部分，具有比原料显著更浅的颜色。

在表中，对于实施例 1-5,示出了所述溶剂的组成、反应温度、作为原料重量的百分比的残留物的量和残留物的纤维素含量。通过水解所有的多糖然后对糖进行鉴定和定量（根据 TAPPI 方法 T 249 cm－00 由气相色谱法鉴定和定量）来确定纤维素的含量。

表 实施例 1-5

实施例	溶剂	T（℃）	残留物（wt％）	残留物的纤维素含量
1	10.0wt％的 gVL* 90.0wt％的甲酸	100	47	n.d.**
2	90wt％的 gVL 10wt％的乙二酸	150	43	n.d.**
3	97.1wt％的 gVL 2.5wt％的磷酸 0.4wt％的水	175	34	80
4	89.2wt％的 gVL 10.8wt％的甲酸	175	65	63
5	78.6wt％的 gVL 20.7wt％的乙二醇 0.6wt％的磷酸 0.1wt％的水	175	57	72

* gVL: γ戊内酯

** n.d.: 未测定