(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118974067 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380029837.6
(22)申请日 2023.04.03
(30)优先权数据
2250426-0 2022.04.04 SE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2023/053331 2023.04.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/194866 EN 2023.10.12
(71)申请人 斯道拉恩索公司
地址 芬兰赫尔辛基
(72)发明人 V•奥尔森 U•斯托克维尔 M•比约克
(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.
*C07G 1/00*(2011.01)
*B01D 11/02*(2006.01)
*C08H 7/00*(2011.01)
*C08L 97/00*(2006.01)

权利要求书2页 说明书10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,包括以下的步骤:提供呈固体形式的木质素,将所述木质素沉浸在酸性水溶液中使得将金属从木质素移除至酸性水溶液并将所述纯化的木质素从酸性水溶液分离。本发明还涉及具有在200ppm以下的总金属含量的木质素。本发明中公开的纯化的木质素可进一步加工成碳富集的材料。

CN 118974067 A

1.用于纯化木质素的方法,其中所述方法包括以下步骤:

a)提供呈固体形式的木质素;

b)提供具有在6以下的pH的酸性水溶液;

c)将所述木质素沉浸在所述酸性水溶液中持续至少15分钟,其中在沉浸期间酸性水溶液的温度在从40℃至100℃的范围中,以将金属从木质素移除至酸性水溶液,使得获得所述纯化的木质素;

d)将获得的纯化的木质素从酸性水溶液分离;以及

e)任选地洗涤分离的纯化的木质素;

其中木质素在所述方法的所有步骤期间保持呈固体形式。

2.根据权利要求1所述的方法,其中步骤a)中提供的木质素为硫酸盐木质素。

3.根据权利要求1-2任一项所述的方法,其中步骤a)中提供的木质素具有至少500ppm的总金属含量。

4.根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中步骤a)中提供的木质素具有至少18ppm的铝含量;至少18ppm的钙含量;至少16ppm的铁含量;至少30ppm的钾含量;至少45ppm的镁含量;至少11ppm的锰含量;以及至少400ppm的钠含量。

5.根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中木质素呈颗粒的形式提供并且其中所述木质素颗粒的粒度分布使得至少80重量%的颗粒具有少于0.2mm的直径。

6.根据权利要求1-5任一项所述的方法,其中所述酸性水溶液中的酸的总量在从0.1至6重量%的范围中,基于沉浸在所述酸性水溶液中的木质素的干重计。

7.根据权利要求1-6任一项所述的方法,其中所述酸性水溶液包含至少一种有机酸。

8.根据权利要求7所述的方法,其中所述至少一种有机酸选自甲酸和草酸。

9.根据权利要求1-8任一项所述的方法,其中步骤d)中的分离使用过滤进行。

10.根据权利要求1-9任一项所述的方法,其中步骤c-d和任选地e)重复至少一次。

11.根据权利要求1-10任一项所述的方法,其中使分离的木质素经历用水性洗涤溶液洗涤。

12.根据权利要求1-11任一项所述的方法,其中所述方法包括干燥分离的和任选地洗涤的木质素的额外的步骤。

13.根据权利要求1-12任一项所述的方法,其中所述获得的纯化的木质素具有少于200ppm的总金属含量。

14.根据权利要求1-13任一项所述的方法,其中所述获得的纯化的木质素具有少于15ppm的铁含量。

15.根据权利要求1-14任一项所述的方法,其中所述获得的纯化的木质素具有少于10ppm的锰含量。

16.根据权利要求1-15任一项所述的方法,其中所述获得的纯化的木质素具有少于17ppm的铝含量;少于16ppm的钙含量;少于10ppm的钾含量;少于42ppm的镁含量;以及少于30ppm的钠含量。

17.具有少于200ppm的总金属含量的木质素。

18.根据权利要求17所述的木质素,其中所述木质素具有少于15ppm的铁含量。

19.根据权利要求17-18任一项所述的木质素,其中所述木质素具有少于10ppm的锰含

量。

20.根据权利要求17-19任一项所述的木质素,其中所述木质素具有少于17ppm的铝含量;少于16ppm的钙含量;少于10ppm的钾含量;少于42ppm的镁含量;以及少于30ppm的钠含量。

21.根据权利要求17-20任一项所述的木质素,其中所述木质素为硫酸盐木质素。

# 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,其中将金属从木质素移除。此外,本发明涉及具有在200ppm以下的总金属含量的木质素。可将所述纯化的木质素进一步加工为末端产品诸如碳富集的材料。

## 背景技术

[0002] 木质素(芳族聚合物)为例如木材中的主要成分,并且为地球上仅次于纤维素的最丰富的碳来源。近年来,随着从制浆过程中提取高度纯化的、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所述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例如WO2006031175 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。然而,由于黑液含有一定量的金属,所述金属大多源自木材和源自在制浆过程期间使用的蒸煮化学品,从黑液沉淀的木质素会也含有一定量的金属。一般地,木质素会包含相对高水平的钠和钾以及较低量的其它金属诸如铝、钙、铁、镁和锰。木质素可还包含微量的其它金属。

[0005] 在分离过程期间通过酸性洗涤步骤可将一些金属(诸如钠和钾)在大程度上从沉淀的木质素移除。然而更难将其它金属从沉淀的木质素移除。在许多潜在的应用中,诸如在生物燃料和用于向碳富集的材料(诸如碳纤维和碳粉末)的转化中,重要的为使用的木质素具有高纯度,特别是相对于金属的量,否则其可干扰材料的功能性。当将木质素进一步旨在用于向碳富集的材料转化(所述材料进而用于能量储存应用中)时,这为特别的重要。具体地,如果存在于涉及从木质素获得的碳富集的材料的能量储存应用中,过渡金属诸如铁和锰可对能量储存装置的长期稳定性具有消极的影响。认为这由在充电和放电期间过渡金属的沉淀导致,以及还由通过经由过渡金属催化进而反应的电解质的分解导致。

[0006] 木质素可还通过不同的分级分离方法诸如有机溶剂工艺或水解木质素获得。然而与硫酸盐工艺相比,对于生产木质素而言有机溶剂工艺的商业利益较低。

[0007] 将金属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点为其相当复杂,涉及许多额外的加工步骤;和/或其在其金属移除效率方面不充分地高效,导致不充分的纯度水平和/或长洗涤时间。

[0008] KR101451299 B1公开了这样的方法,其中将木质素重复地溶解和沉淀以获得具有低灰分含量的木质素。然而,需要许多额外的工艺步骤。

[0009] WO2020013752 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。

[0010] 由此,存在着针对用于纯化木质素的改善的方法的需要,其中获得的纯化的木质素具有充分地低的金属含量使得可将所述纯化的木质素还使用于需要高纯度的材料的应用中。此外,所述方法应为成本高效的并且与大规模制造相容。

## 发明内容

[0011] 本发明的目的为提供用于纯化木质素的改善的方法,该方法消除或减轻了现有技术方法的至少一些缺点。

[0012] 本发明的进一步目的为提供用于纯化木质素的方法,其中获得的木质素具有降低的总金属含量。

[0013] 本发明的进一步目的为提供用于纯化木质素的方法,该方法与大规模制造相容。

[0014] 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。

[0015] 根据第一方面,本发明涉及用于纯化木质素的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0016] a)提供呈固体形式的木质素;

[0017] b)提供具有在6以下的pH的酸性水溶液;

[0018] c)将所述木质素沉浸在所述酸性水溶液中持续至少15分钟,其中在沉浸期间酸性水溶液的温度在从40℃至100℃的范围中,以将金属从木质素移除至酸性水溶液,使得获得所述纯化的木质素;

[0019] d)将所述获得的纯化的木质素从酸性水溶液分离;以及

[0020] e)任选地洗涤所述分离的纯化的木质素

[0021] 其中木质素在所述方法的所有步骤期间保持呈固体形式。

[0022] 根据第一方面的本发明的方法基于以下的出人意料的认识:通过将木质素沉浸在从40℃至100℃的范围中的温度下的酸性水溶液中持续至少15分钟,可将金属从呈固体形式的木质素移除。这能够实现用于纯化木质素的方法,所述方法快速并且包括少的额外的方法步骤,并且其可使用在来自黑液的木质素的生产期间采用的现有加工设备进行。所述方法由此与大规模制造相容。

[0023] 根据第二方面,本发明涉及具有在200ppm以下或等于200ppm的总金属含量的木质素。

[0024] 具有低含量的金属的木质素材料在多个不同的应用中引人关注,诸如在生物燃料和用于向碳富集的材料(诸如碳纤维和碳粉末)的转化中,特别是为了在能量储存应用中使用。

## 具体实施方式

[0025] 根据第一方面的方法的步骤a)涉及提供呈固体形式的木质素。在整个本说明书,表述“木质素”旨在涵盖任何种类的木质素,例如源自硬木、软木或环状(annular)植物的木质素。木质素还可为化学性改性的。优选地,在被用于根据本发明的工艺中之前木质素已被

纯化或分离。在被用于根据本发明的工艺中之前可将木质素从黑液分离并且任选地进一步纯化。纯化典型地使得木质素材料的纯度为至少90％、优选地至少95％、更优选地至少98％,基于木质素材料的干重计。由此,根据本发明的工艺使用的木质素材料优选地含有少于10％、优选地少于5％、更优选地少于2％的杂质,诸如纤维素和无机化合物,基于木质素材料的干重计。

[0026] 木质素可通过不同的分级分离方法诸如有机溶剂工艺或硫酸盐工艺获得。优选地,根据第一方面的方法的步骤a)中提供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,所述硫酸盐木质素从硬木或软木获得,最优选地从软木获得。

[0027] 木质素可通过使用WO2006031175 A1中公开的惯常地被称为LignoBoost工艺的工艺获得。典型地,该工艺涉及这样的步骤:通过酸化进行的木质素从碱性黑液的沉淀;所述沉淀的木质素的分离;和在酸性条件下至少一次重新浆化木质素。可将获得的木质素干燥和粉碎并且由此作为固体颗粒提供。通过这种方法获得的木质素典型地具有在从500ppm至5000ppm的范围中的总金属含量,主要地源自木材来源和在制浆过程期间添加的蒸煮化学品。获得的木质素的pH典型地在从3至4的范围中。获得的木质素的硫含量为典型地约1-3重量％。这种木质素为本发明的方法的优选的起始材料。

[0028] 如本文中使用的术语“总金属含量”指存在于木质素中的金属的总量。典型地,存在于木质素中的金属为钠、钾、镁、钙、铝、铁和锰。还可存在微量的其它金属。金属含量可通过无机元素分析确定。总金属含量通过总结所有单个金属的量确定。在一个实施方式中,根据第一方面的本发明的方法的步骤a)中提供的木质素具有至少500ppm、优选地至少600ppm和更优选地至少700ppm的总金属含量。在另一实施方式中,根据第一方面的方法的步骤a)中提供的木质素具有在从500ppm至5000ppm的范围中、优选地从600ppm至3000ppm的范围中、和更优选地从700ppm至1500ppm的范围中的总金属含量。

[0029] 在一个实施方式中,根据第一方面的方法的步骤a)中提供的木质素可具有至少18ppm或至少19ppm的铝含量;至少18ppm或至少19ppm的钙含量;至少16ppm或至少17ppm的铁含量;至少30ppm或至少50ppm的钾含量;至少45ppm或至少48ppm的镁含量;至少11ppm或至少12ppm的锰含量;以及至少400ppm或至少650ppm的钠含量。

[0030] 在替代的实施方式中,根据第一方面的方法的步骤a)中提供的木质素具有在从18至25ppm、优选地从19至23ppm的范围中的铝含量;在从18至40ppm、优选地从19至25ppm的范围中的钙含量;在从16至30ppm、优选地从17至22ppm的范围中的铁含量;在从30至90ppm、优选地从50至70ppm的范围中的钾含量;在从45至55ppm、优选地从48至53ppm的范围中的镁含量;在从11至30ppm、优选地从12至16ppm的范围中的锰含量;以及在从400ppm至2000ppm、优选地从650至1000ppm的范围中的钠含量。

[0031] 根据第一方面的方法的步骤a)中提供的木质素可还具有至少90ppm、或至少100ppm的硅含量。替代地,所述硅含量可在从90至140ppm、优选地从100至130ppm的范围中。

[0032] 根据第一方面的方法的步骤a)中提供的木质素呈固体形式,即其不为溶解的状态。在一个实施方式中,木质素呈干粉末的形式提供。替代地,木质素可为湿的或在浆料或悬浮液中提供。木质素可还作为从木质素分离过程获得的粉碎的木质素饼提供。在根据第一方面的方法中的任意的步骤期间木质素不溶解,但是保持呈固体形式。

[0033] 替代地,在根据本发明的方法的步骤期间,木质素可小程度地溶解,使得仅仅固体

木质素的小碎片溶解。由此,木质素会保持主要地呈固态。任意溶解的木质素会在分离步骤期间被移除并且从过程中丢弃。

[0034] 优选地,根据第一方面的方法的步骤a)中提供的木质素呈颗粒物形式,诸如呈粉末的形式。木质素颗粒的粒度分布优选地使得至少80重量%的颗粒具有少于0.2mm的直径。在本发明的上下文中,如果颗粒不为球形,颗粒的直径为颗粒的等效球形直径。所述等效球形直径为等效体积的球体的直径。

[0035] 根据第一方面的方法的步骤b)涉及提供具有在6以下的pH的酸性水溶液。如本文中使用的术语"酸性水溶液"指具有在7以下的pH的任何类型的水溶液。根据第一方面的方法的步骤b)中的酸性水溶液可通过将至少一种酸添加至水溶液提供。根据第一方面的方法的步骤b)中提供的酸性水溶液的pH具有在6以下、优选地在5以下和更优选地在4以下的pH。在替代的实施方式中,酸性水溶液的pH可在7以下。在又一替代的实施方式中,酸性水溶液的pH可在从1至6、优选地从1至5、和更优选地从1至4的范围中。

[0036] 在酸已被添加之后可将木质素添加至水溶液。替代地,可在添加酸之前将木质素添加至水溶液。或在酸和木质素的添加之前或在酸和木质素的添加之后将水溶液加热。在一个实施方式中,将酸添加至加热的水溶液,将木质素随后添加至所述加热的水溶液。在另一实施方式中,将木质素添加至酸性水溶液,随后将其加热。在又另一实施方式中,将酸添加至包含木质素的水溶液。在该实施方式中,或在酸的添加之前或在酸的添加之后将水溶液加热。在优选的实施方式中,将木质素添加至加热的水溶液,并且将酸随后添加至包含木质素的水溶液。

[0037] 酸性水溶液包含至少一种酸使得酸性水溶液的pH在7以下、或在6以下、或在5以下或在4以下。在一个优选的实施方式中,酸性水溶液包含至少一种有机酸。有机酸可为羧酸并且可为单质子、双质子或三质子。在优选的实施方式中,对于至少一个酸性基团而言有机酸具有等于或少于4.75的pKa值。有机酸可选自乙酸、柠檬酸、甲酸和草酸中的至少一种。优选地,酸性水溶液包含选自甲酸和草酸的至少一种有机酸。已发现使用有机酸在沉浸步骤期间进一步降低木质素中的金属含量。与含有硫、氮和/或磷的酸相比,有机酸诸如甲酸和草酸便宜、容易处理、具有低毒性并且通常地较不受限于某些废弃物处理法规。

[0038] 在替代的实施方式中,酸性水溶液包含至少一种无机酸诸如硫酸、盐酸或磷酸。

[0039] 酸性水溶液可还包含多于一种酸,诸如两种或更多种有机酸或无机酸的组合。酸性水溶液可还包含有机酸和无机酸的组合。在一个实施方式中,酸性水溶液包含甲酸和草酸两者。

[0040] 在根据第一方面的方法的一个实施方式中,酸性水溶液中的酸的总量在从0.1至6重量%、优选地从0.5至5重量%的范围中,基于沉浸在酸性水溶液中的木质素的干重计。如本文中使用的术语"酸的总量"指添加至酸性水溶液的浓酸的总量。增加酸的量可增加金属从木质素的移除。然而从工艺的角度避免使用大量的酸为有益的,同时对于成本原因而言和由于有利于废弃物处理而言。通过增加酸性水溶液中的酸的量还可引发可降解木质素的副反应。

[0041] 酸性水溶液可进一步包含一种或多种添加剂。添加剂可为分散剂,诸如甘油或脂肪酸。添加剂可还为氧化剂诸如过氧化氢或EDTA。其它添加剂包括离子交换剂诸如铵盐诸如乙酸铵和硫酸铵。酸性水溶液中的添加剂可增强从木质素移除金属的效果。

[0042] 根据第一方面的方法的步骤c)涉及将木质素颗粒沉浸在酸性水溶液中持续至少15分钟,其中在沉浸期间酸性水溶液的温度在从40℃至100℃的范围中,以将金属从木质素移除至酸性水溶液,使得获得所述纯化的木质素。

[0043] 如本文中使用的术语“沉浸”指将呈固体形式的木质素(诸如呈木质素颗粒的形式)与酸性水溶液接触持续一定时间段的工艺。在根据第一方面的方法的沉浸步骤期间,木质素的整个表面区域与酸性水溶液接触,意味着木质素完全地浸入在酸性水溶液中。

[0044] 将木质素沉浸在从40℃至100℃诸如从50℃至90℃或从60℃至80℃的范围中的温度下的酸性水溶液中。在一个实施方式中,将木质素沉浸在从40℃至110℃诸如从80℃至100℃的范围中的温度下的酸性水溶液中。可使用本领域中技术人员已知的任何合适的方式加热酸性水溶液。在整个沉浸步骤期间将温度保持在限定的范围中。通过加热酸性水溶液提高了金属移除效率。然而如果使用太高的温度,木质素可受损或降解。

[0045] 根据第一方面的方法的步骤c)中的沉浸时间为至少15分钟、优选地至少30分钟、或还更优选地至少1小时。在根据第一方面的方法的替代的实施方式中,沉浸时间在从15分钟至6小时的范围中、优选地从30分钟至5小时的范围中、或甚至更优选地从1小时至4小时的范围中。通过增加沉浸时间可提高金属移除效率。然而,为了能够实现可容易地扩大规模的成本高效的方法,具有相对短的沉浸时间为重要的。但是,对于从木质素充分移除金属而言沉浸时间必须足够长。

[0046] 在根据第一方面的方法的优选的实施方式中,在沉浸步骤期间搅拌酸性水溶液。可使用如本领域中技术人员已知的任何合适的搅拌方式。

[0047] 在沉浸步骤期间,将金属从木质素移除至酸性水溶液,使得获得纯化的木质素。如本文中使用的术语“纯化的木质素”指基本上仅包含木质素的木质素材料,诸如基于木质素材料的干重计至少99重量%的木质素和基于木质素材料的干重计少于1重量%的其它组分诸如纤维素和无机化合物。特别是,纯化的木质素包含减少的量的金属。在根据第一方面的方法的优选的实施方式中,在所述方法的步骤c)中获得的纯化的木质素具有少于200ppm、优选地少于150ppm和更优选地少于100ppm的总金属含量。如上文提及的,木质素在沉浸步骤期间不溶解,其意味着金属被从固体木质素移除并且不从溶解的木质素移除。由此,根据第一方面的方法的步骤c)中获得的纯化木质素还呈固体形式,诸如呈颗粒的形式。

[0048] 通过根据第一方面的本发明的方法获得低金属木质素。优选地所述木质素呈颗粒物形式使得获得低金属木质素颗粒。

[0049] 根据第一方面的方法的步骤d)涉及将获得的纯化的木质素从酸性水溶液分离。所述纯化的木质素在分离期间呈固体形式。如本文中使用的术语“分离”指将木质素从酸性水溶液分离的工艺。

[0050] 在根据第一方面的方法的优选的实施方式中,步骤d)中的分离使用过滤进行。替代地,分离可通过离心或沉降或本领域中技术人员已知的任何其它合适的方式进行。由于纯化的木质素从酸性水溶液分离,在分离步骤期间酸性水溶液和木质素的pH会与在沉浸步骤期间的pH相同。由此,在分离纯化的木质素的步骤期间,水酸性溶液的pH在6以下、优选地在5以下、或更优选地在4以下。在一个实施方式中,水酸性溶液的pH可在从1至7、优选地从2至6、更优选地从2至5、和最优选地从2至4的范围中。

[0051] 在根据第一方面的方法的一个实施方式中,步骤c-d和任选地e)重复至少一次。在

该实施方式中在第二次分离步骤之前,将分离的木质素第二次沉浸在酸性水溶液中。在沉浸步骤期间的酸性水溶液的pH和温度和时间如上文讨论的选择。在重复沉浸和分离步骤的实施方式中,参数诸如在沉浸期间的pH、温度和时间可与所有的沉浸步骤相同或其可在不同的沉浸步骤之间变化。在一个实施方式中,在两个沉浸步骤期间使用相同的参数。在一个实施方式中,第二次沉浸步骤中的pH可比第一次沉浸步骤中的pH更低。在另一实施方式中,第二次沉浸步骤中的沉浸时间可比第一次沉浸步骤中的沉浸时间更短。在又另一实施方式中,第一次沉浸步骤中的温度可比第二次沉浸步骤中的温度更高。总沉浸时间为针对单个步骤的沉浸时间的和。分离优选地在每个沉浸步骤之后通过过滤进行。通过增加额外的沉浸步骤和通过优化每个步骤的参数诸如时间、温度和pH,可进一步减少木质素的金属含量。

[0052] 根据第一方面的方法的步骤e)涉及任选地洗涤分离的纯化的木质素。在根据第一方面的方法的一个实施方式中,使分离的木质素经历用水性洗涤溶液洗涤。水性洗涤溶液优选地为水。在一个实施方式中,用水洗涤分离的纯化的木质素直到用于洗涤的水的pH变为中性。

[0053] 在根据第一方面的方法的一个实施方式中,所述方法包括干燥分离的、和任选地洗涤的纯化的木质素的额外的步骤。纯化的木质素可在分离步骤之后或在任选的洗涤步骤之后干燥。纯化的木质素的干燥可通过本领域中已知的方法和设备进行。在干燥期间温度优选地在从60℃至160℃的范围中、更优选地在从100℃至120℃的范围中。干燥可在环境压力、减压或真空下进行。

[0054] 通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有少于200ppm、优选地少于150ppm和更优选地少于100ppm的总金属含量。

[0055] 通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有少于17ppm、或少于13ppm的铝含量;少于16ppm、或少于10ppm的钙含量;少于10ppm、或少于5ppm的钾含量;少于42ppm、或少于25ppm的镁含量;少于30ppm、或少于15ppm的钠含量。

[0056] 通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有少于15ppm、优选地少于10ppm的铁含量。

[0057] 通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有少于10ppm、优选地少于6ppm的锰含量。

[0058] 在替代的实施方式中,通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有在从0至200ppm诸如从0.1至200ppm的范围中、优选地从0至150ppm诸如从0.1至150ppm的范围中、和更优选地从0至100ppm诸如从0.1至100ppm的范围中的总金属含量。

[0059] 在替代的实施方式中,通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有在从0至15ppm、或从0至10ppm、或从0.1至15ppm、或从0.1至10ppm的范围中的铁含量。

[0060] 在替代的实施方式中,通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有在从0至10ppm、或从0至6ppm、或从0.1至10ppm、或从0.1至6ppm的范围中的锰含量。

[0061] 在替代的实施方式中,通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有在从0至17ppm、或从0至13ppm的范围中的铝含量;在从0至16ppm、或从0至10ppm的范围中的钙含量;在从0至10ppm、或从0至5ppm的范围中的钾含量;在从0至42ppm、或从0至25ppm的范围中的镁含量;和在从0至30ppm、或从0至15ppm的范围中的钠含量。

[0062] 在替代的实施方式中,通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素可具有在从

0.1至17ppm、或从0.1至13ppm的范围中的铝含量;在从0.1至16ppm、或从0.1至10ppm的范围中的钙含量;在从0.1至10ppm、或从0.1至5ppm的范围中的钾含量;在从0.1至42ppm、或从0.1至25ppm的范围中的镁含量;和在从0.1至30ppm、或从0.1至15ppm的范围中的钠含量。

[0063] 根据第一方面的方法的步骤a)中作为起始材料提供的木质素优选地具有在从500ppm至5000ppm的范围中的金属含量。这意味着通过本发明的方法总金属含量的减少可为至少60%、优选地至少70%、和更优选地至少80%。

[0064] 在沉浸步骤期间,可还将其他无机杂质诸如硅酮从木质素移除至酸性水溶液的。由此,在根据第一方面的方法的一个实施方式中,在沉浸步骤中还将硅酮从木质素移除至酸性水溶液;并且获得的纯化的木质素具有少于80ppm诸如在从0至80ppm、或从0.1至80ppm的范围中的硅酮含量。

[0065] 可使通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素经历进一步处理,诸如各种热处理。

[0066] 通过根据第一方面的方法获得的纯化的木质素特别地合适用于旨在用于能量储存应用的向碳富集的材料的进一步转化以及用于其中具有少于200ppm的总金属含量的木质素材料为引人关注的其它应用。

[0067] 根据本发明的第二方面的木质素具有在200ppm以下或等于200ppm的总金属含量。该木质素通过根据第一方面的方法获得。由于木质素的低金属含量,可用于能量储存应用中的向碳富集的材料的进一步转化为合适的。根据第二方面的木质素可如上文关于第一方面阐述的进一步限定。

[0068] 实施例

[0069] 在所有的实施例中使用从LignoBoost工艺获得的硫酸盐木质素粉末。

[0070] 木质素样品(即经历了各种处理的木质素粉末)中的无机物诸如铝、钙、铁、钾、镁、锰、钠和硅酮的含量用ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry,电感耦合等离子体发射光谱法)评价。木质素样品用过氧化氢氧化,并且随后在微波炉中用硝酸进行湿消化。无机物的含量通过ICP-OES进行量化。通过总结单个金属的含量计算总金属含量。

[0071] 在任何处理之前的木质素粉末起始材料(样品0)中的无机物的含量还用ICP分析进行评价,见表1。

[0072] 表1:硫酸盐木质素粉末中无机物的含量,“金属”指总金属含量。

[0073]

| 样品(编号) | 金属(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) | Fe(ppm) | K(ppm) | Mg(ppm) | Mn(ppm) | Na(ppm) | Si(ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 936 | 19 | 20 | 17 | 60 | 50 | 12 | 748 | 103 |

[0074] 实施例1-酸的类型

[0075] 将来自LignoBoost工艺的硫酸盐木质素粉末(150g)在搅拌期间添加至加热的水(1.5l,60℃或80℃)。在其之后将7.5g(5重量%,基于添加至水的木质素的干重计)的酸(草酸、甲酸、磷酸或硫酸)添加并将混合物在维持的温度下搅拌持续4小时的时间段。随后将混合物过滤,并且将木质素收集并且在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。实验细节总结在表2中并且来自ICP分析的结果总结在表3中。可注意草酸在80℃下(1d)赋予最高的木质素纯度,

同时对于最低的总金属含量和最低水平的关键过渡金属诸如Fe和Mn而言。

[0076] 表2:针对实施例1的实验细节

[0077]

| 样品(编号) | 酸 | 量(重量%) | 温度(℃) | 时间(小时) |
|---|---|---|---|---|
| 1a | 草酸 | 5 | 60 | 4 |
| 1b | 甲酸 | 5 | 60 | 4 |
| 1c | 磷酸 | 5 | 60 | 4 |
| 1d | 草酸 | 5 | 80 | 4 |
| 1e | 硫酸 | 5 | 80 | 4 |

[0078] 表3:来自实施例1的样品中的无机物的含量。“金属”指总金属含量。

[0079]

| 样品(编号) | 金属(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) | Fe(ppm) | K(ppm) | Mg(ppm) | Mn(ppm) | Na(ppm) | Si(ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a | 103 | 13 | 11 | 12 | 2.7 | 41 | 9.2 | 10 | 70 |
| 1b | 132 | 16 | 17 | 15 | 3.7 | 41 | 9.8 | 21 | 73 |
| 1c | 273 | 17 | 13 | 14 | 13 | 41 | 9.6 | 158 | 71 |
| 1d | 90 | 12 | 16 | 8.8 | 3.4 | 24 | 4.8 | 14 | 54 |
| 1e | 105 | 13 | 8.8 | 12 | 4.0 | 29 | 6.5 | 23 | 48 |

[0080] 实施例2-比较实施例

[0081] 在比较实施例中,将来自LignoBoost工艺的硫酸盐木质素粉末(150g)在搅拌期间添加至具有60℃(样品2a)或80℃(样品2b)的温度的加热的水(1.5l)。将混合物在维持的温度下搅拌持续4小时的时间段。不添加酸。随后将混合物过滤,并且将木质素收集并且在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。来自ICP分析的结果总结在表4中。

[0082] 表4:来自实施例2的样品中的无机物的含量。“金属”指总金属含量。

[0083]

| 样品(编号) | 金属(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) | Fe(ppm) | K(ppm) | Mg(ppm) | Mn(ppm) | Na(ppm) | Si(ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2a | 274 | 20 | 13 | 17 | 15 | 42 | 11 | 143 | 74 |
| 2b | 315 | 18 | 7.3 | 15 | 18 | 21 | 4.9 | 220 | 51 |

[0084] 实施例3-添加的酸的量

[0085] 将来自LignoBoost工艺的硫酸盐木质素粉末(150g)在搅拌期间添加至加热的水(1.5l,60℃或80℃)。在其之后将1.5g或7.5g(1重量%或5重量%,分别基于添加至水的木质素的干重计)的酸(草酸或甲酸)添加并将混合物在维持的温度下搅拌持续4小时的时间段。随后将混合物过滤,并且将木质素收集并且在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。实验细节总结在表5中并且来自ICP分析的结果总结在表6中。明显的为,当在60-80℃下维持洗涤持

续四小时时,将酸的量从1重量%增加至5重量%仅具有小的影响。

[0086] 表5:针对实施例3的实验细节

[0087]

| 样品(编号) | 酸 | 量(重量%) | 温度(℃) | 时间(小时) |
|---|---|---|---|---|
| 3a | 草酸 | 1 | 80 | 4 |
| 3b | 草酸 | 5 | 80 | 4 |
| 3c | 甲酸 | 1 | 60 | 4 |
| 3d | 甲酸 | 5 | 60 | 4 |

[0088] 表6:来自实施例3的样品中的无机物的含量。“金属”指总金属含量。

[0089]

| 样品(编号) | 金属(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) | Fe(ppm) | K(ppm) | Mg(ppm) | Mn(ppm) | Na(ppm) | Si(ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3a | 78 | 10 | 6.6 | 11 | 2.5 | 22 | 4.7 | 14 | 47 |
| 3b | 90 | 12 | 16 | 8.8 | 3.4 | 24 | 4.8 | 14 | 54 |
| 3c | 143 | 17 | 17 | 15 | 6.2 | 41 | 10 | 25 | 77 |
| 3d | 132 | 16 | 17 | 15 | 3.7 | 41 | 9.8 | 21 | 65 |

[0090] 实施例4-酸性水溶液的温度

[0091] 将来自LignoBoost工艺的硫酸盐木质素粉末(150g)在搅拌期间添加至水(1.5l)。将水加热至20℃(样品4a)、60℃(样品4b)或80℃(样品4c)。在其之后将7.5g(5重量%,基于添加至水的木质素的干重计)的草酸添加并将混合物在维持的温度下搅拌持续4小时的时间段。随后将混合物过滤,并且将木质素收集并且在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。来自ICP分析的结果总结在表7中。清晰的为,将温度从20℃增加至60℃或80℃得到残留的金属水平的50%或更多的降低。将温度从60℃增加至80℃帮助进一步降低金属诸如Fe、Mg和Mn的含量。

[0092] 表7:来自实施例4的样品中的无机物的含量。“金属”指总金属含量。

[0093]

| 样品(编号) | 金属(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) | Fe(ppm) | K(ppm) | Mg(ppm) | Mn(ppm) | Na(ppm) | Si(ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4a | 208 | 17 | 13 | 17 | 11 | 41 | 9.4 | 86 | 72 |
| 4b | 103 | 13 | 11 | 12 | 2.7 | 41 | 9.2 | 10 | 70 |
| 4c | 90 | 12 | 16 | 8.8 | 3.4 | 24 | 4.8 | 14 | 54 |

[0094] 实施例5-沉浸时间

[0095] 将来自LignoBoost工艺的硫酸盐木质素粉末(150g)在搅拌期间添加至加热的水(1.5l,60℃或80℃)。在其之后将7.5g(5重量%,基于添加至水的木质素的干重计)的草酸或甲酸添加并将混合物在维持的温度下搅拌持续从15分钟至4小时的时间段。随后将混合

物过滤,并且将木质素收集并且在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。针对一个样品(5d),在过滤之后将木质素收集并且经历第二次沉浸。针对两个沉浸步骤所有参数相同,并且由此总沉浸时间为8小时。实验细节总结在表8中并且来自ICP分析的结果总结在表9中。可看出洗涤持续1小时足够达到86ppm的低总金属含量。然而还清晰的为,更高温度和更长洗涤时间的组合产生最高纯度木质素。在80℃下4小时的两次重复的洗涤试验可带来在10ppm以下的除镁以外的所有单个金属水平以及至58ppm的总金属水平。

[0096] 表8:针对实施例5的实验细节

[0097]

| 样品(编号) | 酸 | 量(重量%) | 温度(℃) | 时间(小时) |
|---|---|---|---|---|
| 5a | 草酸 | 5 | 80 | 0.25 |
| 5b | 草酸 | 5 | 80 | 1 |
| 5c | 草酸 | 5 | 80 | 4 |
| 5d | 草酸 | 5 | 80 | 2 x 4 |
| 5e | 草酸 | 5 | 60 | 1 |
| 5f | 草酸 | 5 | 60 | 4 |
| 5 g | 甲酸 | 5 | 80 | 0.25 |
| 5 h | 甲酸 | 5 | 80 | 1 |

[0098] 表9:来自实施例5的样品中的无机物的含量。“金属”指总金属含量。

[0099]

| 样品(编号) | 金属(ppm) | Al(ppm) | Ca(ppm) | Fe(ppm) | K(ppm) | Mg(ppm) | Mn(ppm) | Na(ppm) | Si(ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5a | 115 | 14 | 16 | 11 | 6.2 | 28 | 6.4 | 23 | 77 |
| 5b | 86 | 12 | 8.5 | 11 | 4.8 | 25 | 5.7 | 12 | 62 |
| 5c | 90 | 12 | 16 | 8.8 | 3.4 | 24 | 4.8 | 14 | 54 |
| 5d | 58 | 9.3 | 5.3 | 7.0 | 3.1 | 17 | 3.3 | 6.7 | 62 |
| 5e | 171 | 20 | 16 | 14 | 10 | 43 | 9.4 | 36 | 130 |
| 5f | 103 | 13 | 11 | 12 | 2.7 | 41 | 9.2 | 10 | 70 |
| 5 g | 117 | 17 | 8.2 | 13 | 7.0 | 26 | 6.1 | 26 | 65 |
| 5 h | 100 | 16 | 9.4 | 11 | 6.7 | 18 | 3.8 | 21 | 59 |

[0100] 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。