



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012154206/04, 04.05.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.05.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.05.2011 US 61/482,479

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2014 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 10.11.2016 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4493797 A, 15.01.1985; WO
2010009343 A2, 21.01.2010. US 2010069626 A1,
18.03.2010. RU 2220245 C2, 27.12.2003.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 13.12.2012(86) Заявка РСТ:
US 2012/036591 (04.05.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/151524 (08.11.2012)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

КАДАМ Киран (US),
СИМАРД Мишель А. (US),
ДАУ Джордж С. (US)

(73) Патентообладатель(и):

РЕНМЭТИКС, ИНК. (US)

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГНИНА ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ

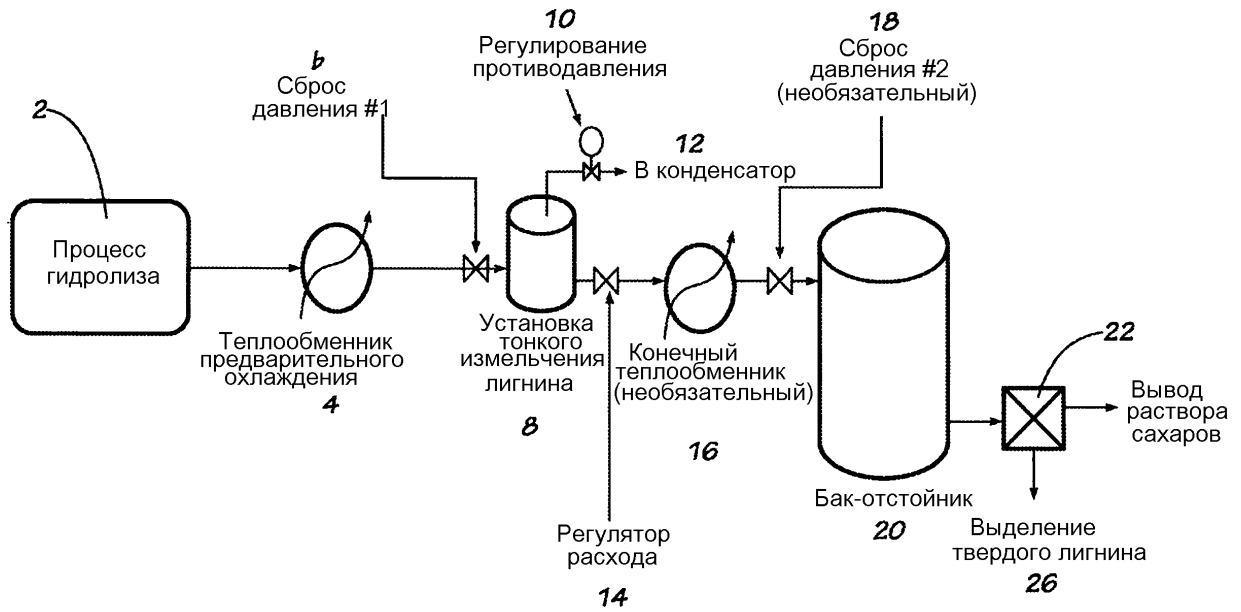
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения лигнина из лигноцеллюлозной биомассы. Способ включает: подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении и при первой температуре. При этом указанная лигноцеллюлозная биомасса включает: первую твердую фракцию, содержащую: нерастворимый лигнин; и первую жидкую фракцию, включающую: растворимые C₆ сахараиды; и растворимый лигнин. Затем понижение указанной первой температуры указанной лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере, приблизительно на 1°C выше температуры

стеклования лигнина при указанном первом давлении. Далее понижение указанного первого давления указанной лигноцеллюлозной биомассы при указанной второй температуре до второго давления за время меньше, чем приблизительно 1 секунда, для осаждения указанного растворимого лигнина в указанной первой жидкой фракции и образования смеси, включающей: вторую твердую фракцию, содержащую: нерастворимый лигнин; и осажденный лигнин; и вторую жидкую фракцию, включающую: растворимые C₆ сахараиды. Предлагаемое изобретение позволяет увеличить

степень регенерации энергии в процессе и
получать однородный лигнин с небольшим

размером частиц, 14 з.п. ф-лы, 5 табл., 3 ил.



Фиг.1

RU 2602068 C2

RU 2602068 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08H 7/00 (2011.01)
C08H 8/00 (2010.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012154206/04, 04.05.2012

(24) Effective date for property rights:
04.05.2012

Priority:

(30) Convention priority:
04.05.2011 US 61/482,479

(43) Application published: 20.06.2014 Bull. № 17

(45) Date of publication: 10.11.2016 Bull. № 31

(85) Commencement of national phase: 13.12.2012

(86) PCT application:
US 2012/036591 (04.05.2012)

(87) PCT publication:
WO 2012/151524 (08.11.2012)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**KADAM Kiran (US),
SIMARD Mishel A. (US),
DAU Dzhordzh S. (US)**

(73) Proprietor(s):

RENMETIKS, INK. (US)

(54) **PRODUCING LIGNIN FROM LIGNOCELLULOSE BIOMASS**

(57) Abstract:

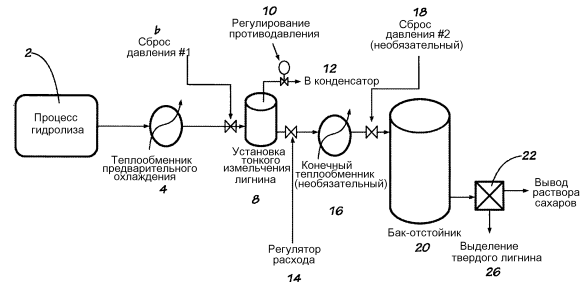
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention is related to the method of producing lignin from lignocellulose biomass. Method includes: feeding lignocellulose biomass at first pressure and at the first temperature. With that, the said lignocellulose biomass includes a first solid fraction, the insoluble lignin, containing: and the first liquid fraction, containing: soluble with C₆ saccharides; and soluble lignin. Then reduction of said first temperature above lignocellulose biomass to second temperature, at least, approximately 1°C higher than glass transition temperature of lignin in said first pressure. Further reduction of said first pressure above lignocellulose biomass at the specified second temperature to second pressure during less than approximately 1 second, for deposition of the above soluble lignin in said first liquid fraction and formation of the mixture, second solid

fraction, containing: the insoluble lignin, containing: and precipitated lignin; and the second liquid fraction, containing: soluble C₆ saccharides.

EFFECT: invention increases the degree of energy recovery in the process and obtain homogeneous lignin with small particle size.

15 cl, 5 tbl, 3 dwg



Фиг. 1

RU 2 602 068 C 2

RU 2 602 068 C 2

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Эта заявка испрашивает приоритет заявки на Патент США № 61/482479, зарегистрированной 4 мая 2011 года, содержание которой приводится в описании изобретения путем ссылки на нее.

5 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 быстрого полного или частичного снижения давления для отделения и тонкого измельчения лигнина без засорения оборудования и с повышением степени регенерации энергии.

10 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 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 25 приблизительно 100°C при давлении внешней среды) и имеет тенденцию засорять технологическое оборудование до такой степени, что 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. Также было бы полезным максимально увеличить степень регенерации энергии в процессе. Способы и композиции настоящего изобретения направлены на решение этих проблем, а также на решение других важных 35 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 и при первой температуре, где указанная лигноцеллюлозная биомасса включает:

первую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

первую жидкую фракцию, включающую:

растворимые C₆ сахара; и

45 растворимый лигнин;

понижение указанной первой температуры указанной лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере, приблизительно на 1°C выше температуры стеклования лигнина при указанном первом давлении; и

понижение указанного первого давления указанной лигноцеллюлозной биомассы при указанной второй температуре до второго давления за время меньше, чем приблизительно 1 секунда, 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:
растворимые C₆ сахарады;

- 10 где средний размер частиц указанного нерастворимого лигнина и осажденного лигнина составляет меньше, чем приблизительно 500 микрон.

В другом варианте осуществления изобретение относится к продуктам лигнина, полученным с помощью способов изобретения.

- 15 В другом варианте осуществления изобретение относится к композициям, включающим:

лигнин, имеющий средний размер частиц не больше, чем приблизительно 500 микрон; где указанный лигнин получают из лигноцеллюлозной биомассы экстракцией с помощью сверхкритической или околокритической жидкости.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

- 20 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
25 лигноцеллюлозной биомассы в одном варианте осуществления изобретения;

на ФИГ. 2 представлена графическая зависимость % содержания влаги (во влажном продукте) от суммарного времени сушки в часах для лигнина;

- на ФИГ. 3 представлена графическая зависимость высшей теплоты сгорания (ННВ)
от содержания влаги для извлеченного лигнина и отфильтрованного лигнина.

30 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.

- 35 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.

- 40 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
45 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 5 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 10 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 15 приблизительно 0,5%, более предпочтительно меньше, чем приблизительно 0,1%, по массе компонента в расчете на суммарную массу любой композиции, содержащей компонент.

Используемый в описании изобретения термин "осахаривание" и "осахаренный" относится к разложению полисахаридов на более мелкие полисахариды, включая олигосахариды и моносахариды, либо в результате гидролиза, использования ферментов, 20 либо другими способами, обычно на жидкую фракцию и твердую фракцию.

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 25 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 30 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 35 около 72,9 атмосфер (приблизительно 1072 фунт/квадратный дюйм). Околоскритическая вода имеет температуру приблизительно 300°C или выше 300°C, но 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 40 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 45 или выше ее критического состояния или которая определяется в описании изобретения как околоскритическая 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 CO_2 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 $374,2^\circ\text{C}$ 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 CO_2 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 CO_2 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.

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

Используемый в описании изобретения термин "температура стеклования" или "Tg" означает температуру, при которой аморфный материал изменяет свое состояние от хрупкого стекловидного состояния до пластичного состояния. Температура стеклования зависит от композиции материала, подвергаемого испытанию, включая содержание влаги, степени отжига и давления, которое воздействует на материал. Температура стеклования может быть определена с помощью 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 уменьшения размера частиц данного материала с использованием или без использования механических средств.

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 ограничиваясь (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, С₆ сахараиды (включающие целлюлозу, целлобиозу, С₆ олигосахаридаы, С₆ моносахаридаы, С₅ сахараиды (включающие гемицеллюлозу, С₅ олигосахаридаы и С₅ моносахаридаы).

В целом, в способах изобретения осуществляется осаждение и тонкое измельчение (получение частиц малого размера или уменьшение размера частиц) лигнина и предотвращение засорения технологического оборудования при максимальной степени регенерации тепла. 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 для того, чтобы при новом давлении, когда лигнин осаждают из раствора в виде частиц малого размера, он находился при температуре значительно ниже его T_g.

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

подачу лигноцеллюлозной биомассы при первом давлении и при первой температуре, где указанная лигноцеллюлозная биомасса включает:

первую твердую фракцию, включающую:

нерастворимый лигнин; и

первую жидкую фракцию, включающую:

растворимые С₆ сахараиды; и

растворимый лигнин;

понижение указанной первой температуры указанной лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере, приблизительно на 1°С выше температуры стеклования лигнина при указанном первом давлении; и

понижение указанного первого давления указанной лигноцеллюлозной биомассы при указанной второй температуре до второго давления 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;

где средний размер частиц указанного нерастворимого лигнина и осажденного лигнина составляет меньше, чем приблизительно 500 микрон.

Принципиальная схема одного варианта осуществления изобретения приведена на ФИГУРЕ 1. Лигнинсодержащую пульпу выводят из процесса гидролиза 2. Для максимального повышения степени регенерации тепла ее охлаждают до температуры немного выше ее температуры стеклования, например, в теплообменнике предварительного охлаждения 4. Затем лигнинсодержащую пульпу подвергают быстрому сбросу давления, например, с помощью клапана сброса давления 6, и затем

жидкость (то есть воду), содержащуюся в пульпе, мгновенно испаряют. Это приводит к быстрому осаждению растворимого лигнина в виде тонких частиц внутри установки тонкого измельчения лигнина 8. 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 противодействия 10. В вариантах осуществления, в которых используют полный быстрый сброс давления до атмосферного давления в использовании регулятора противодействия 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 и дает возможность осуществления тонкого измельчения лигнина.

В конкретных вариантах осуществления способа лигноцеллюлозную биомассу подвергают фракционированию для удаления, по меньшей мере, части C₅ сахаридов любыми подходящими методами, включающими, но этим не ограничивая, гидротермальную обработку (например, горячей водой под давлением, докритической, окологкритической 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 этим не ограничиваясь, 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.

5 В конкретных вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию снижения температуры указанной смеси. Все варианты осуществления изобретения включают в себя снижение температуры от температуры, при которой поступает
осахаренная лигноцеллюлозная биомасса, обычно от приблизительно 280°C до
приблизительно 375°C (при температуре гидролиза), до, в конечном счете, температур
окружающей среды или близких к температурам окружающей среды, обычно от
10 приблизительно 20°C до приблизительно 60°C. Ключевым моментом при снижении температуры является то, что температуру снижают мгновенно ниже области температур стеклования лигнина, что позволяет добиваться тонкого измельчения лигнина.

В вариантах осуществления, где в способе используют частичное снижение давления, второе давление больше, чем атмосферное давление.

15 В вариантах осуществления, где в способе используют полное снижение давления, второе давление равно приблизительно атмосферному давлению.

В конкретных вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию снижения давления на указанной смеси до третьего давления. Регулирование давления влияет на температуру процесса быстрого испарения, в котором осахаренную
20 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
25 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
30 на входе 40 бар. Температуру на выходе определяют в зависимости от давления на выходе. Если, например, проводят мгновенное охлаждение осахаренной 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
35 для регулирования противодавления, 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
40 получения указанного нерастворимого лигнина и указанного осажденного лигнина, на которой лигнин был тонко измельчен (подаваемый в виде частиц малого размера или для уменьшения размера частиц) для разделения гравитационными методами.

В конкретных вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию разделения указанной второй твердой фракции и указанной второй жидкой фракции.
45 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, деkantирующих центрифуг и других подобных методов.

В конкретных вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию регенерации тепла с использованием, по меньшей мере, одного теплообменника, например с использованием теплообменника предварительного охлаждения 4 или конечного теплообменника 16.

5 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
10 волокна. В других вариантах осуществления композиции изобретения, включающие лигнин, могут применяться для различных целей, включая, но этим не ограничиваясь, применение в качестве топлив, реагентов, придающих липкость, удешевляющей добавки к фенолформальдегидной смоле при производстве древесностружечных плит и фанеры при производстве формовочных составов, уретановых и эпоксидных смол,
15 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
20 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 - в качестве возобновляемого наполнителя/ удешевляющей добавки, и другие подобные применения.

25 В другом варианте осуществления изобретение относится к композициям, включающим:

лигнин;

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

30 В предпочтительных вариантах осуществления композиция практически не содержит органического растворителя. В предпочтительных вариантах осуществления получаемый лигнин имеет средний размер частиц меньше, чем приблизительно 500 микрон, более предпочтительно меньше, чем приблизительно 300 микрон, еще более предпочтительно меньше, чем приблизительно 250 микрон, и еще более предпочтительно меньше, чем
35 приблизительно 50 микрон. Размер частиц лигнина может быть определен с помощью стандартного аппарата для ситового анализа, микроскопии, светорассеяния, лазерной дифракции 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,
40 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,
45 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 ограничением. 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

Лигнин выделяют из лигноцеллюлозной биомассы, используемой в качестве сырья, с помощью процессов предварительной обработки (фракционирования) и гидролиза целлюлозы. При проведении испытаний в этом примере для образцов лигнина, которые были получены из выходящего потока целлюлозы, подвергнутого быстрому испарению, определяли теплоту сгорания, проводили технический анализ, полный анализ и определяли температуру плавления золы, композицию оксидов в золе, содержание влаги и размер частиц.

Скорость сушки и содержание влаги

При отделении лигнина от подвергнутого быстрому испарению потока глюкозы, выходящего после гидролиза целлюлозы, с помощью гравитационного разделения и фильтрования через фильтровальную бумагу с размером пор 20 мкм, он имеет среднее содержание влаги от 65% до 75% по массе. Это содержание влаги может быть дополнительно уменьшено путем использования установки центробежной фильтрации или фильтрации под вакуумом для более эффективного разделения твердых веществ от маточного раствора. Образец типичного лигнина получали из осадка, собранного на дне емкости для готового продукта глюкозы, которую получали в результате проведения множества циклов гидролиза целлюлозы из древесной муки с размером частиц 100 меш при давлении приблизительно 225 бар и температуре 375°C. Образцы затем сушили на воздухе для определения скорости их сушки.

Результаты приведены на ФИГУРЕ 2. На кривой графической зависимости видно, что лигнин обезвоживается до 10% содержания влаги по массе, которое достигает постоянного значения приблизительно 5% по массе после приблизительно 105 часов сушки. Лигнин получали более сухим, чем можно было ожидать, и, возможно, это было связано с местом (в помещениях завода), в котором проводили эксперименты по сушке. Окружающие условия характеризовались более высокой температурой и более низкой влажностью по сравнению с условиями в случае, если бы лигнин подвергали сушке на открытом воздухе при солнечном излучении, изменениях суточной температуры и влажности, и в этом случае осадок должен был бы иметь постоянное конечное содержание влаги от 20% до 25% по массе. Первые 75 часов сушки характеризуются периодом с типичной постоянной скоростью сушки, когда влага достаточно быстро движется к поверхности частицы для поддержания состояния насыщения на поверхности. На это указывает то, что скорость сушки определяется скоростью тепла, подводимого к поверхности испарения. Нижняя часть кривой, от 75 до 125 часов, является типичной для непрерывного изменения скорости сушки (обычно снижения), что указывает на изменение механизма регулирования сушки. Площадь поверхности частицы больше не может оставаться полностью насыщенной, и процесс испарения начинает перемещаться внутрь частицы, где скорость процесса сушки начинает определять внутренняя диффузия воды в частице.

Теплота сгорания

Определяли теплоту сгорания лигнина при различных содержаниях влаги. Теплота сгорания топлива представляет собой количество тепла, высвобождаемого в процессе его полного сгорания в присутствии кислорода. Любое топливо может содержать водород, и при сжигании водорода на воздухе в качестве продукта сгорания образуется вода. Эта образующаяся вода может оставаться в паровой фазе или конденсироваться в жидкость, приводя к существенному различию в результатах при измерении теплоты сгорания вследствие скрытой теплоты испарения, связанной с фазовым превращением. При определении количества тепла, выделяемого единицей массы топлива, обычно регистрируется более высокая (или суммарная) теплота сгорания (HHV), когда предполагается, что любая образовавшаяся вода полностью конденсируется, и, следовательно, в этом случае теплота сгорания включает в себя скрытую теплоту испарения. Для более низкой величины (или низшей) теплоты сгорания (LHV) предполагается, что полностью вся вода не конденсировалась, и все продукты сгорания остаются в газообразном состоянии. Величина HHV может быть определена с помощью кислородной калориметрической бомбы и ее выражают как количество тепла, отнесенного к единице массы топлива (БТЕ/фунт_f). Величина LHV может быть рассчитана из следующего уравнения:

$$\text{HHV} = \text{LHV} + n\text{Hv}_p$$

где: HHV=высшая теплота сгорания топлива (БТЕ/фунт_f)

LHV=низшая теплота сгорания топлива (БТЕ/фунт_f)

n=стехиометрическая масса воды, образующаяся при сжигании единицы массы топлива (фунт_w/фунт_f)

Hv_p=скрытая теплота испарения воды (БТЕ/фунт_w)

Результаты испытания с помощью кислородной калориметрической бомбы в соответствии со стандартом ASTM Method D240 для извлеченного лигнина и отфильтрованного лигнина приведены на ФИГУРЕ 3. Значения теплоты сгорания уменьшаются с ростом содержания влаги. Отфильтрованный лигнин представляет собой лигнин, полученный при мгновенном испарении выходного потока со стадии гидролиза целлюлозы при атмосферных условиях. Извлеченный лигнин извлекали при фракционировании пульпы с помощью этанола. Средняя теплота сгорания для отфильтрованного лигнина с 25% содержанием влаги составляет приблизительно 8200 БТЕ/фунт.

Размер частиц

Отношение площади поверхности к массе для дискретных частиц является важным показателем применимости лигнина в качестве топлива, так как этот показатель влияет на эффективность сжигания, конструкцию бойлера и способ введения воздуха в зону горения. Топлива с неподходящим размером частиц могут не полностью сгорать, и может происходить потеря тепла в форме обогащенного углеродом шлака и/или обогащенной углеродом зольной пыли. Определение размера частиц может быть осуществлено путем классификации, например рассева, или путем исследования под микроскопом типичного образца и сравнения его с соответствующей шкалой. Средний размер частиц определяли с помощью микроскопа Magnaview DC5-153 и слайда с градуированной шкалой. Средний наблюдаемый диаметр частиц составлял от 10 мкм до 30 мкм при 37% содержании влаги для твердых частиц, полученных при гидролизе целлюлозы, содержание лигнина в которых составляло приблизительно 80%.

Технический анализ

Технический анализ топлива включает определение летучих веществ, связанного

углерода, содержания влаги и золы, присутствующих в топливе, в виде процентного содержания от массы сухого топлива. Процентные содержания летучих веществ и связанного углерода непосредственно влияют на теплоту сгорания топлива, температуру пламени и процесс сгорания в целом. За исключением углерода и металлов, все другие топлива горят в форме газа. Процентное содержание летучих веществ представляет количество топлива, которое будет сгорать в газовой фазе, при этом оставшийся углерод сгорает в виде твердого вещества на колосниковых решетках или в виде отдельных тонких частиц. Содержание золы является важным показателем с точки зрения конструкции воздухоочистного оборудования, колосниковых решеток бойлера и оборудования для шлакоудаления.

Результаты для одного образца приведены в Таблице 1.

Образец №	Содержание влаги, %	Содержание золы, %	Летучие вещества, %	Связанный углерод, %
1	18,57	0,44	56,75	24,24

Полный химический анализ

Полный химический анализ топлива включает определение его химического состава в виде процентного содержания от массы сухого образца топлива. Основными элементами обычно считают углерод (C), водород (H), азот (N), серу (S) и кислород (O), и при этом не в качестве химического элемента золу. Процентные содержания серы и золы являются особенно важными, так как знание этих величин необходимо для точной оценки выбросов в атмосферу диоксидов серы (SO_x) и твердых частиц (PM) при проектировании эффективного воздухоочистного оборудования и разработки норм, разрешающих выбросы в атмосферу.

Результаты для одного образца приведены в Таблице 2.

Образец №	C, %	H, %	N, %	O, % (по разнице)	S, %	Зола, %
1	51,00	6,56	0,15	41,74	0,02	0,44

Температура плавления золы

Температуры плавления золы определяют путем наблюдения за насыпанным горкой образцом золы топлива (лигнина) через смотровое окошко в высокотемпературной печи как в восстановительной, так и окислительной атмосфере. Зола в форме конуса, пирамиды или куба нагревают непрерывно до температуры выше 1000°C, до как можно более высокой температуры, предпочтительно до 1600°C (2910°F). Затем регистрируют следующие температуры:

- температуру начала деформации (IT): она достигается тогда, когда вершина горки сначала начинает деформироваться и округляться;

- температуру размягчения (в сферическую форму) (ST): она достигается тогда, когда вершина горки принимает сферическую форму, то есть основание конуса равняется его высоте;

- температуру образования полусферической формы (HT): она достигается тогда, когда горка полностью принимает полусферическую форму, то есть основание конуса составляет две его высоты;

- температуру текучести (образования жидкости) (FT): она достигается тогда, когда расплавленная смола начинает растекаться по поду печи, то есть растекаться в виде расплавленной массы.

Обычно температура в случае восстановительной атмосферы должна быть равной или меньшей, чем соответствующая температура в случае окислительной атмосферы.

Разница между этими температурами обычно увеличивается с ростом содержания железа в золе. Температуры плавления должны монотонно увеличиваться в ряду IT, ST, HT и FT.

Результаты для одного образца в окислительной атмосфере приведены в Таблице 3.

Температура начала деформации (IT)	2136°F(1169°C)
Температура размягчения (в сферическую форму) (ST)	2141°F(1172°C)
Температура образования полусферической формы (HT)	2143°F(1173°C)
Температура текучести (образования жидкости) (FT)	2144°F(1174°C)

Температура размягчения (в сферическую форму), критическая температура для оценки топлива, которая является слишком низкой, и она будет вызывать проблемы отшлаковывания в камере сгорания бойлера. По мере того как зола размягчается и плавится, она затем оказывает воздействие на внутреннюю поверхность камеры сгорания, где она охлаждается и образует стеклообразное вещество, называемое клинкером, которое должно быть удалено. Его удаление значительно затрудняет эксплуатацию бойлера, так как в этом случае работа бойлера должна быть приостановлена. Если расплавленная зола охлаждается на поверхностях теплообмена, то из нее образуется слой, который загрязняет поверхность теплообменника и снижает его общую эффективность, а следовательно, и эффективность бойлера. Для минимизации этого отрицательного воздействия предпочтительно, чтобы значение ST составляло величину от 35°C до 65°C (100°F до 150°F) выше фактической максимальной температуры дымовых газов на выходе из камеры сгорания.

Температура плавления золы характеризует ее поведение при размягчении и расплавлении.

Анализ содержания минеральных оксидов в золе

Состав минеральных оксидов золы является также полезной информацией для понимания того, как образующаяся при сжигании лигнина зола будет себя вести в камерах сгорания бойлеров установок по переработке биомассы. Этот состав существенно влияет на интервалы температур плавления, в частности содержания железа и соотношения между основными и кислотными оксидами. При проведении типичных анализов определяют массовое содержание следующих минеральных оксидов: диоксида кремния (SiO₂), оксида алюминия (Al₂O₃), оксида трехвалентного железа (Fe₂O₃), диоксида титана (TiO₂), пентаоксида фосфора (P₂O₅), оксида кальция (CaO), оксида магния (MgO), оксида марганца (MnO), оксида натрия (Na₂O), оксида калия (K₂O) и триоксида серы (SO₃). Диоксид кремния, оксид алюминия и диоксид титана образуют группу кислотных оксидов, а оставшиеся соединения образуют группу основных оксидов.

Результаты для одного образца приведены в Таблице 4.

Образец №	Al в виде Al ₂ O ₃ %	Ca в виде CaO %	Fe в виде Fe ₂ O ₃ %	Mg в виде MgO %	Mn в виде MnO %	P в виде P ₂ O ₅ %	K в виде K ₂ O %	Si в виде SiO ₂ %	Na в виде Na ₂ O %	Ti в виде TiO ₂ %	S в виде SO ₃ %	Итого %
1	7,52	18,56	22,30	1,57	0,19	1,05	1,20	29,18	1,19	3,67	13,15	99,56

В таблице 5 приводится наглядное сравнение типичного угля высшего качества из Восточного Кентукки, типичной твердой древесины и лигнина, полученного в процессе гидролиза целлюлозы.

Таблица 5			
Характеристика	Уголь из Восточного Кентукки	Типичная твердая древесина	Лигнин, полученный в процессе гидролиза целлюлозы
Теплота сгорания (БТЕ/фунт)	13254 при 5% содержании влаги	8839 (высушенная в сушильном шкафу)	8200 при 25% содержании влаги
Технический анализ			
Содержание влаги, %	1,2	45,6	18,57
Зола, %	10,15	0,45	0,44
Летучие вещества, %	36,82	48,58	56,75
Связанный углерод, %	53,03	5,52	24,24
Полный химический анализ			
С, %	75,0	51,64	51,09
Н, %	7,0	6,26	6,56
Н, %	1,0	0	0,15
S, %	3,0	0,009	0,02
O, % (по разнице)	6,2	41,45	41,74
Зола, %	7,8	0,65	0,44
Температуры плавления золы (окислительная атмосфера)			
IT (°F)	1627		2136
ST (°F)	1647	1652	2141
HT (°F)	1649		2143
FT (°F)	1649		2144
Анализ содержания минеральных оксидов в золе			
Al в виде Al ₂ O ₃ , %	30,67	0,03	7,52
Ca в виде CaO, %	1,16	31,35	18,56
Fe в виде Fe ₂ O ₃ , %	4,87	0,09	22,30
Mg в виде MgO, %	0,42	7,57	1,57
P в виде P ₂ O ₅ , %	0,13	0,56	1,09
K в виде K ₂ O, %	0,99	10,25	1,20
Si в виде SiO ₂ , %	58,20	0,13	29,18
Na в виде Na ₂ O, %	0,17	0,06	1,18
Ti в виде TiO ₂ , %	2,08	-	3,67
S в виде SO ₃ , %	1,29	1,21	13,15

Как можно видеть, значение HHV для лигнина составляет большую величину, чем значение HHV для типичной твердой древесины (с учетом содержание влаги), но оно не такое высокое, как для угля. Однако считается, что лигнин является топливом с относительно высокой удельной энергоемкостью. Предполагается, что в случае лигнина, в котором 55% представляет собой летучее вещество, и зола составляет менее чем 0,50%, его большая часть сгорает и покидает камеру сгорания в газовой фазе, что позволяет уменьшить размер оборудования для удаления золы, которое необходимо для бойлера, используемого в процессе переработки биомассы.

Значение ST представляет собой значительно большую величину, чем среднее значение для твердой древесины. Можно предположить, что это позволит минимизировать вредное влияние ошлаковывания на стенки камеры сгорания. Повышенное значение ST связано, по-видимому, с относительно высоким содержанием железа и кальция в золе. Температура плавления золы является важным показателем с точки зрения эксплуатации бойлера и его эффективности.

С точки зрения охраны воздушного бассейна, предполагается, что образование NO_x (конкретно NO_x из топлива) будет минимальным, так как содержание в лигнине азота является очень низким. То же самое справедливо и для твердых частиц (PM).

В целом, на основе результатов можно сделать вывод, что лигнин, полученный в процессе гидролиза целлюлозы как топливо имеет такие свойства, которые позволяют эффективно его сжигать в технологическом бойлере. В частности, такие показатели, как ННВ, % летучих веществ, температура размягчения (в сферическую форму) (ST) и содержание в золе минеральных оксидов являются особенно благоприятными с точки зрения использования лигнина в качестве топлива для бойлера.

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 и при первой температуре, где указанная лигноцеллюлозная биомасса включает:
 - первую твердую фракцию, включающую:
 - нерастворимый лигнин; и
 - первую жидкую фракцию, включающую:
 - растворимые C₆ сахараиды; и
 - растворимый лигнин;
 - понижение указанной первой температуры указанной лигноцеллюлозной биомассы до второй температуры, по меньшей мере, приблизительно на 1°С выше температуры стеклования лигнина при указанном первом давлении; и
 - понижение указанного первого давления указанной лигноцеллюлозной биомассы при указанной второй температуре до второго давления 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.
2. Способ по п. 1, где указанный способ является непрерывным.
3. Способ по п. 1, дополнительно включающий: понижение температуры указанной смеси.
4. Способ по п. 1, дополнительно включающий: возможность отделения указанного нерастворимого лигнина и указанного осажденного лигнина гравитационными методами.
5. Способ по п. 1, дополнительно включающий: разделение указанной второй твердой фракции и указанной второй жидкой фракции.

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

7. Способ по п. 6, дополнительно включающий: понижение второго давления до атмосферного давления.

5 8. Способ по п. 1, где указанное второе давление равняется атмосферному давлению.

9. Способ по п. 1, дополнительно включающий: регенерацию тепла с использованием, по меньшей мере, одного теплообменника.

10. Способ по п. 1, где указанную лигноцеллюлозную биомассу подвергают фракционированию для удаления, по меньшей мере, части C₅ сахаридов перед указанной
10 стадией подачи.

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

12. Способ по п. 10, где указанное фракционирование включает гидротермальную обработку.

15 13. Способ по п. 11, где гидротермальную обработку осуществляют горячей водой под давлением, докритической, околокритической или сверхкритической водой.

14. Способ по п. 1, где указанная первая жидкая фракция содержит воду.

15. Способ по п. 1, где указанная первая температура составляет от приблизительно 280°C до приблизительно 375°C.

20

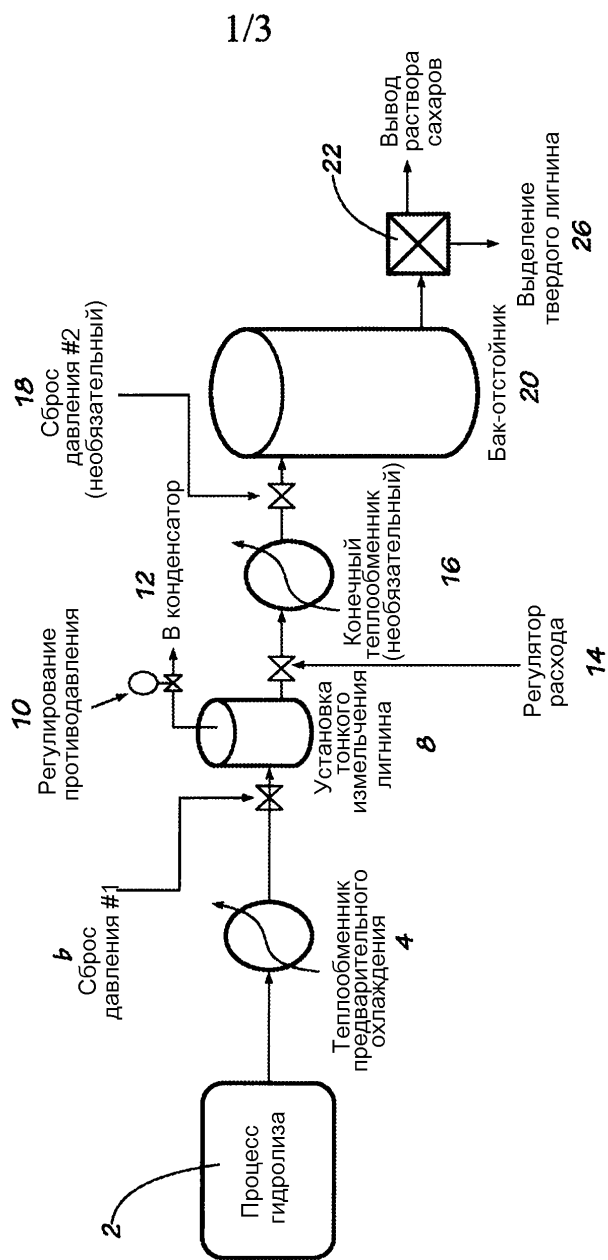
25

30

35

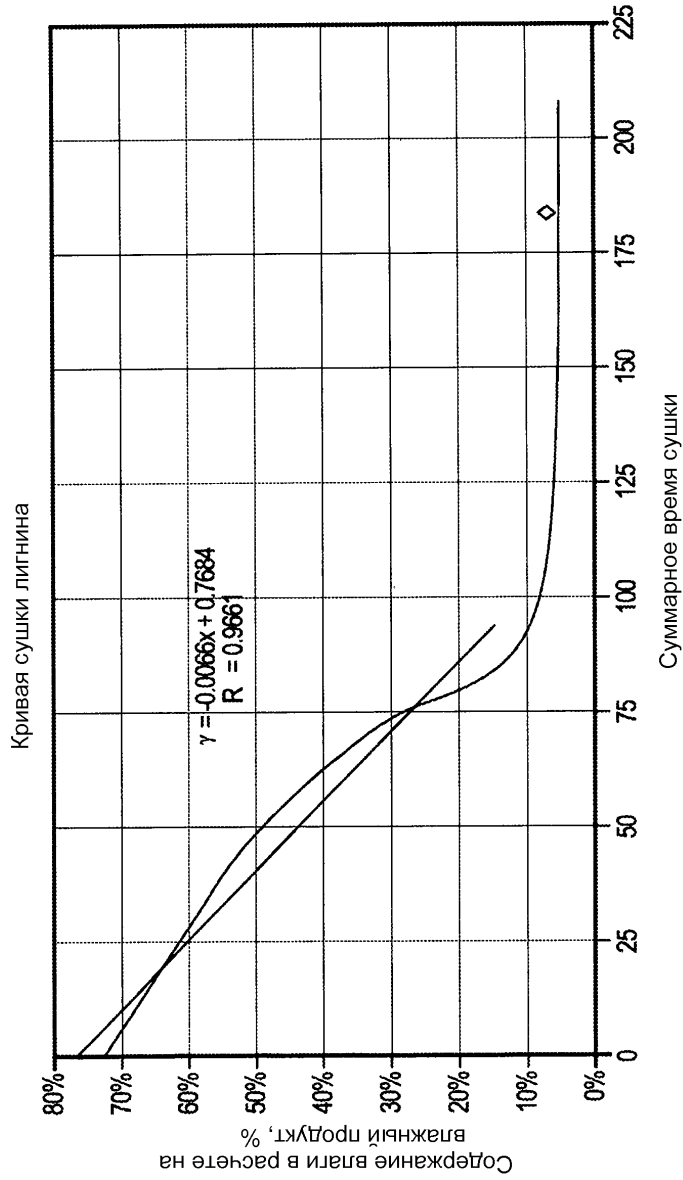
40

45



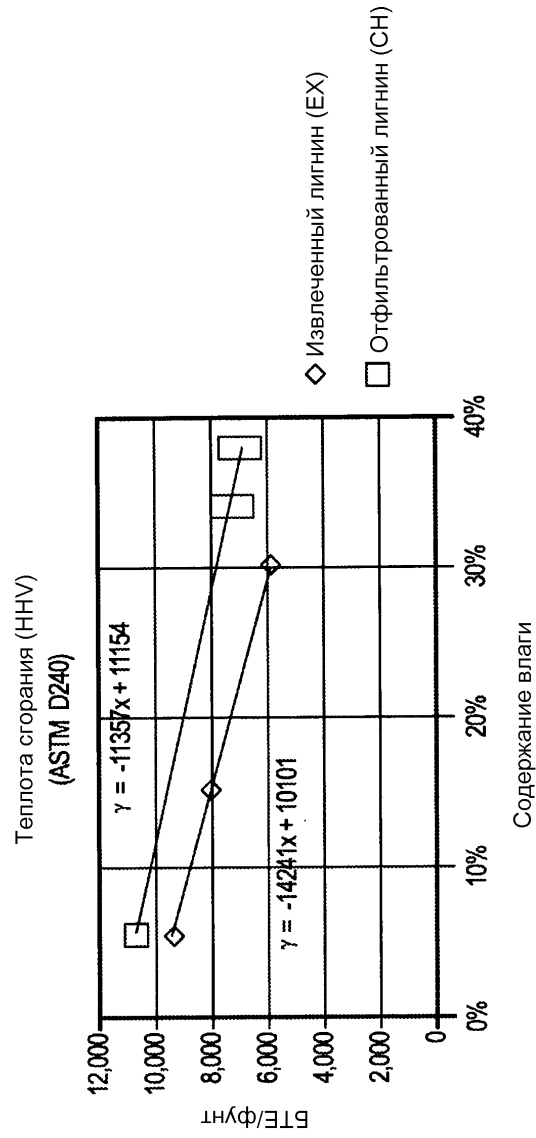
ФИГ.1

2/3



ФИГ.2

3/3



ФИГ.3