(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(72) Inventor: KARSTENS Tis (DE)

(73) Proprietor:
RODIA ATsETOV GMBKh (DE)

(74) Representative:
Jatrova Larisa Ivanovna

(46) Date of publication: 27.12.2003

(85) Commencement of national phase: 12.11.2001

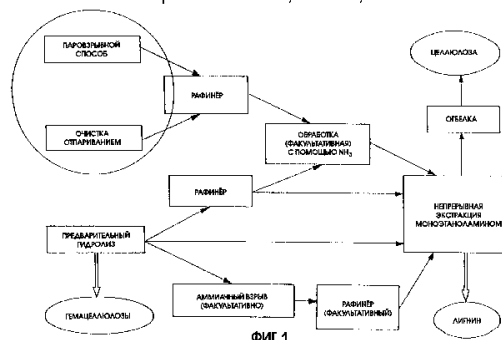
(86) PCT application:
EP 00/03212 (11.04.2000)

(87) PCT publication:
WO 00/61858 (19.10.2000)

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul.II'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. L.I.Jatrovoj

components may be employed. EFFECT: simplified process and reduced expenses on chemicals and power. 30 cl, 17 tbl, 24 ex

FIELD: paper-and-pulp industry.
SUBSTANCE: in order to separate lignocellulose biomass into lignin, hemicellulose, and cellulose, biomass is preliminarily subjected to water or water steam hydrolysis. Hydrolyzed hemicellulose is extracted with aqueous medium. After that, modified lignin present in residue is extracted with alkanolamine containing no N-alkyl substituents. Lignin is separated from extractant, which is further recovered. Hemicelluloses and lignin can be separated from cellulose in two different process stages. For that simple standard equipment



Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

Формула изобретения:

1. Способ разделения лигноцеллюлозной биомассы, в частности древесины, на основные компоненты в виде лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы, при котором проводят а) предварительный гидролиз лигноцеллюлозной биомассы путем обработки водой или водяным паром; б) экстрагирование гидролизованной гемицеллюлозы, образовавшейся в результате предварительного гидролиза, водной средой; с) экстрагирование модифицированного процессом лигнина, содержащегося в остатке, алканоломином, отделение лигнина, регенерация алканоломина, при этом алканолмин не замещается алкильными группами азота; д) получение сырья для целлюлозного производства.

2. Способ по п.1, в котором предварительный гидролиз на этапе а) проводят лишь настолько, чтобы обеспечить расщепление связанных с гемицеллюлозами кислот, и на этапе б) расщепленные кислоты вымывают.

3. Способ по п.1 или 2, в котором в качестве лигноцеллюлозной биомассы используют измельченную или дробленую древесину, в частности древесину лиственных, буковых или хвойных деревьев.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором прежде, чем проводится этап б), предварительно гидролизованную лигноцеллюлозную биомассу механически разделяют на волокна.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором перед началом обработки водяным паром на этапе а) дополнительно проводят предварительную кислотную или щелочную обработку.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором предварительный гидролиз на этапе а) проводят паровзрывным способом или способом очистки отпариванием.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором после обработки на этапе б) добавляют растворитель лигнина.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором соотношение масс воды и биомассы в расчете на сухое вещество задают равными 3:1 - 10:1, в частности 6:1, а соотношение масс водяного пара и биомассы 1:1 - 3:1.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором перед этапом б) из полученной массы отжимают воду и затем ее механически разделяют на волокна.

10. Способ по п.9, в котором разделенную на волокна массу дополнительно промывают горячей водой.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором после обработки на этапе б) дополнительно проводят обработку водным аммиачным раствором, аммиачным газом или

жидким аммиаком.

12. Способ по п.11, в котором жидкий аммиак применяют при начальном давлении, повышенном по отношению к атмосферному.

13. Способ по п.12, в котором полученную массу сохраняют горячей после предшествующей обработки паром и промывки, с помощью жидкого аммиака объем обрабатываемой освобожденной от гемицеллюлозы массы взрывообразно увеличивают в результате снятия напряжения снижением давления по меньшей мере на 5 бар.

14. Способ по п.11, в котором соотношение масс жидкого аммиака и обрабатываемой массы в расчете на сухое вещество задают равным 1:1 - 4:1.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором на этапе с) проводят по меньшей мере две последовательные экстракции с использованием алканоломина.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором экстракцию проводят в течение по меньшей мере около 1 ч при температуре 80-220°C.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором экстрагирующий агент подогревают на этапе с), в частности по меньшей мере до около 80°C.

18. Способ по любому из пп.1-17, в котором в качестве экстрагирующего агента применяют моноэтаноламин.

19. Способ по любому из пп.1-18, в котором остатки растворенного в алканоломине модифицированного процессом лигнина, прилипшие после экстракции к целлюлозе после варки, полностью удаляют растворителем.

20. Способ по п.19, в котором остаток модифицированного процессом лигнина и алканоломине в целлюлозе после варки удаляют растворителем при прямо- или противоточной мойке, затем растворитель может быть отделен дистилляцией от лигнина и экстрагирующего агента алканоломина и регенерирован для повторного использования.

21. Способ по любому из пп.1-20, в котором удаление алканоломина вместе с растворенным в нем модифицированным процессом лигнином из целлюлозы после варки производят отжимом или центрифугированием.

22. Способ по любому из пп.1-21, в котором модифицированный процессом лигнин переводят в осадок из алканоломина добавкой нерастворителя и отделяют процессами разделения твердое : жидкость.

23. Способ по п.22, в котором выпавший в осадок лигнин отделяют фильтрацией или центрифугированием алканоломина.

24. Способ по п.22, в котором модифицированный процессом лигнин отделяют от алканоломина в тонкоплочном испарителе или в результате мембранного процесса.

Настоящее изобретение относится к способу разделения лигноцеллюлозной биомассы, в частности древесины или соломы зерновых культур, на основные компоненты в виде лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы.

Недостатками, присущими классическим процессам получения целлюлозы, являются главным образом большой расход воды, большое содержание органических веществ в стоках и относительно высокие производственные затраты. Последние обусловлены не в последнюю очередь наличием вспомогательных цехов для переработки щелока и стоков или отходов. Традиционные способы не обеспечивают отделения лигнина без применения серосодержащих соединений; это приводит к образованию запахов. Классические способы варки древесины (сульфатный, сульфитный, миноксный) относятся к способам, при которых производится химическое расщепление лигнина и главным образом растворение продуктов расщепления (лигносульфоновые кислоты).

Установки, на которых осуществляются традиционные способы, имеет смысл эксплуатировать - с точки зрения рентабельности - только, начиная с годовой производственной мощности свыше 200 000 тонн. В целом производство целлюлозы для химической переработки составляет незначительную долю, равную около 4 % от производственной мощности. С другой же стороны, каждый обработчик целлюлозы для химической переработки намерен производить целлюлозу с учетом своих интересов, при этом

разных сортов качества.

Среди более современных способов способ "Формаселл" представляет собой способ, при котором осуществляется преимущественно растворение и лишь незначительно расщепление лигнина. Способы "ASAM" и "Органоселл" являются комбинированными. При этом, в частности при осуществлении способа ASAM необходимо наличие сложной системы регенерации химикатов.

Способ, при котором лигнин растворяется, обладал бы тем преимуществом, что легко можно было бы отделять лигнин и другие побочные продукты.

По сравнению с целлюлозой для выработки бумаги (бумага, картон, ворс) для целлюлозы, предназначенной для химической переработки, основное значение имеют химические свойства целлюлозных волокон, а не их физические свойства, так как в процессе химической обработки целлюлозы структура волокон разрушается. При этом значение имеют следующие критерии: степень и распределение полимеризации, степень белизны и растворимость в NaOH.

Недостатком применяемых в промышленном масштабе способов получения целлюлозы является несомненно потеря реакционной способности в результате сушки. Напротив, так называемая "не прошедшая сушку масса" (never-dried pulp) (целлюлоза, сушка которой осуществлялась после гидролиза и отбели до влажности не менее 30 %) является высокореакционной. Для транспортировки целлюлозы необходимо проводить листообразование на бумагоделательной машине и сушку. На это расходуются

значительные технические средства, которые, по меньшей мере, при переработке целлюлозы в ее производные оказываются непроизводительными, поскольку возникают большие расходы на реактивацию целлюлозы для химической переработки. В значительно большей степени для последующей химической обработки были бы пригодны непросушенные волокна после варки.

Для паровзрывных процессов обычными являются, согласно уровню техники, давления от 20 бар для преодоления температур размягчения лигнина и полиозов. Связанные с такими большими давлениями высокие температуры пара, превышающие 200°C, вызывают, с одной стороны, сильное разрушение цепи целлюлозы, и, с другой стороны, приводят к конденсации лигнина, являющейся причиной низкой экстрагируемости. Проникновение пара в кристаллические зоны лигноцеллюлозной структуры представляется невероятным, поскольку в них невозможны модификации.

Уровень техники в отношении паровзрывных способов описан во множестве патентов, касающихся в первую очередь технической компоновки и основных технологических операций. Большинство исследований проводилось на древесине в качестве исходного материала. В большинстве случаев основная задача заключалась в оптимизации коэффициента жесткости (severity factor) (интеграл от произведения температуры пара на продолжительность воздействия) .

Недостатком применения водяного пара является то, что добавки не могут вводиться в пар или могут вводиться в него только при больших технических затратах. Перед началом

применения паровзрывного способа биомассу необходимо привести в контакт с используемыми веществами, что сопровождается, как правило, плохим распределением или повышением дозировки. Аналогичная картина имеет место и в процессе очистки отпариванием (паровая варка с последующим механическим разделением на волокна), при котором используется меньшее давление пара (от 10 до 15 бар), а для разделения на волокна применяются механические устройства.

Единственным, полностью непрерывным способом варки целлюлозы, осуществляемым в промышленном масштабе, является паровзрывной способ для щепы и других биомасс, реализуемый в системе "Stake System II" фирмы "StakeTech Stake Technology".

Удаление лигнина представляет собой труднейшую задачу при любых способах варки древесины. Уже в конце 19-го столетия публиковались работы по спиртовому извлечению лигнина из древесины. Тогда преследовалась иная цель, чем сегодня, когда требуется создание экологически безвредных способов варки древесины. Возрастающая критика в связи с воздействием традиционных способов варки древесины на окружающую среду, более жесткие законодательные положения о загрязнении стоками и выбросами в воздушный бассейн и об обращении с отходами, а также меры по более рациональному использованию древесного вещества могут считаться основными причинами напряженных усилий, предпринятых в последние 20 лет в целях разработки новых экологически чистых способов варки древесины. Ввиду того, что целлюлоза для химической переработки играет подчиненную роль (ее доля в мировом производстве целлюлозы составляет всего

лишь около 4 %), то НИОКР сконцентрированы на разработке способов варки древесины для получения целлюлозы для выработки бумаги. Для целлюлоз, предназначенных для химической переработки еще большее значение, чем для целлюлоз, предназначенных для выработки бумаги, имеет полнота удаления лигнина.

Большое количество лигнина сосредоточено в срединной пластинке древесины. Этим обеспечивается жесткость древесины. Максимально допустимое содержание лигнина после варки целлюлозы и перед началом отбели в промышленном масштабе составляет 40 %.

Особый интерес вызывает также солома зерновых культур в качестве исходного материала, так как ежегодно пшеничной соломы производится: в США - 125 млн. т., в Европе - даже 170 млн. т. Во многих странах, прежде всего в Азии (например, Китай) и Африке, ощущается нехватка древесины в качестве исходного материала для производства целлюлозы, вследствие чего приходится применять солому. Известными способами переработки соломы являются, например, паровзрывной или Soda pulping (варка целлюлозы). Первый способ требует наличия относительно дорогостоящей механической конструкции и не решает проблемы чистого разделения на целлюлозу и лигнин. Разделение на волокна никогда не происходит полностью, что делает необходимым дополнительное применение рафинёров, но прежде всего высокой степени разбавления волокнистой суспензии, до около 2 %. Для отделения лигнина требуется использовать по-прежнему натровый щелок. Второй способ вызывает сильное загрязнение окружающей

среды в результате применения мельниц для получения соломенной массы (straw pulp) и/или обуславливает большие затраты на обработку стоков при щелочной делигнификации. При использовании мельниц, не предназначенных для древесины (non-woody), часто речь идет не о технологических средствах, которые в способах варки целлюлозы из древесины образуют уровень техники. При варке древесины сегодня используются почти полностью замкнутые контуры и обеспечивается эффективная регенерация варочных химикатов. При варке "недревесных" волокон, таких, как солома, часто применяются слишком малые установки для того, чтобы технологические затраты были того же уровня. Даже, если бы размер оборудования обеспечил рентабельную регенерацию варочных химикатов, то имелись бы проблемы, так как большое содержание кремния трудно удаляется при классических способах варки. При этом обходились за счет того, что большая часть использованных варочных химикатов просто выбрасывалась в окружающую среду. Так, например, на целлюлозных фабриках, работающих на соломе, регенерация химикатов составляет всего лишь 60 %.

Для варки целлюлозы (pulping) уровень техники предусматривает два разных вида применения аммиака: разделение на волокна лигноцеллюлозного материала с применением аммиака с целью пластификации при повышенной температуре в результате взрывообразного снятия напряжения (J.J. O'Connor Tappi (55(3), 1972 г., стр. 353 - 358) и пластификация щепы в рафинёре Асплунда под давлением с использованием аммиака: разделение древесины на волокна требует существенно меньший расход энергии (R.C. Peterson and R.W. Strauss J. Polymer Sci. C36, 1971 г.,

стр. 241 - 250). В обоих случаях не удавалось значительно удалить лигнин.

Применение алканоломинов с целью выведения лигнина из лигноцеллюлоз впервые было описано Э. Фишером и Р.С. Бауэром (Elton Fisher and R.S. Bower) (J. Am. Chem. Soc. 63, 1941 г., стр. 1881 - 1883). В семидесятых годах в качестве добавки в натровый щелок при варке древесины использовали моноэтаноламин (ключевые слова: alkaline pulping in aqueous alcohols and amines, accelaration of soda delignification, sulfer free delignification (щелочная варка в водных спиртах и аминах, ускорение содовой делигнификации, бессерная делигнификация)). В результате должно было быть обеспечено снижение расхода серосодержащих химикатов или вообще их замена.

Однако проблему представляла обработка варочных химикатов: натрового щелока и этаноламина, и отделение лигнина. Обычно лигнин извлекают из натрового щелока путем осаждения добавкой кислоты. Извлечение лигнина из раствора "натровый щелок/алканоламин" таким способом несомненно не облегчило бы обработку и регенерацию варочных химикатов. Традиционное сжигание лигнина в среде NaOH после стужения, как первая стадия регенерации NaOH, привело бы кроме того к потере алканоламина, что сопряжено со значительными затратами.

Вероятно поэтому снова отказались от применения моноэтаноламина в качестве присадки к NaOH для получения веществ высокого выхода. Ни в одном из случаев целью не служило получение целлюлоз для химической переработки. Моноэтаноламин применялся во всех случаях для свежей древесины, большей частью

хвойных деревьев. Варка велась в автоклавах периодического действия.

Также описано применение моноэтаноламина в очень малых количествах в качестве добавки к водному раствору аммиака (патенты: CA 1232109 Kauppi, Peter K. "Alkanolamin and NH_4OH in high-yield pulping (алканоламин и NH_4OH для варки с высоким выходом), а также EP 149 753 Gordy, John "Nonsulfur chemomechanical pulping (бессерная химико-механическая варка)). При переработке щепы при температуре 120°C и выше моноэтаноламин выступает в таких разбавленных, водных аммиачных растворах в качестве пластификатора, что упрощает последующее механическое разделение древесины на волокна в производстве бумаги и картона.

В US 2 192 202 описан способ варки целлюлозы с использованием сырых лигноцеллюлозных материалов, в частности для получения альфа-целлюлозы и других ценных продуктов, причем в качестве обрабатывающего средства используется по меньшей мере 70 вес.% алкилоламин. Обработка ведется варкой под давлением при температуре от комнатной до 200°C в течение промежутка времени от 4 до 20 часов. Одновременно может применяться NaOH . В заключение обрабатывающее средство отделяют, полученную целлюлозу промывают разбавленной неорганической кислотой и отбеливают. Известен способ разделения многоцеллюлозной биомассы, в частности, древесины на основные компоненты в виде лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы с помощью смеси, содержащей спирт, воду, несмешивающийся с водой

органический растворитель - кетон или его производные и минеральный катализатор - серная или фосфорная кислоты, при температуре 135-220°C с последующим выделением указанных продуктов (US-PS 5730837, кл. D 21 C 3/20, опубл. 24.03.1998).

Достигнутое разделение на отдельные компоненты целлюлозы является однако недостаточным, а качество неудовлетворительным.

В связи с этим в основу изобретения положена задача создать способ разделения лигноцеллюлозной биомассы, при

RU 2220245 C2

RU 2220245 C2

котором в значительной степени будут устранены указанные недостатки уровня техники. Необходимо обеспечить раздельное извлечение компонентов древесины: гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы, по возможности с малыми примесями с тем, чтобы можно было направить эти исходные материалы на последующую переработку. При этом необходимо создать бессерный и безхлорный способ варки древесины, который кроме того мог бы применяться без использования натрового щелока, и следовательно позволяющий отказаться от применения дорогостоящих способов регенерации и очистки отработанного воздуха и водных стоков. В частности, необходимо обеспечить возможность получения целлюлозы для химической переработки при экономии времени, химикатов и энергии на небольшой децентрализованной установке. Целлюлоза в качестве не прошедшей сушку массы (never-dried-pulp), т.е. имеющая большую доступность, должна обладать способностью непосредственной дальнейшей переработки в ее производные. При этом производство технических целлюлоз, выпускаемых с учетом критериев отдельных обработчиков целлюлозы для химической переработки, должно быть дешевым, и кроме того должна быть обеспечена возможность дальнейшей переработки в состоянии максимальной реакционной способности с использованием интегрированной перерабатывающей линии от древесины до производного целлюлозы.

Согласно изобретению указанная выше задача решается с помощью способа разделения лигноцеллюлозной массы, в частности древесины, на основные компоненты в виде лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы с применением следующих этапов:

а) предварительный гидролиз лигноцеллюлозной биомассы путем обработки водой ИЛИ водяным паром;

б) экстрагирование гидролизованной гемицеллюлозы, образовавшейся в результате предварительного гидролиза, с помощью водной среды;

с) экстрагирование модифицированного процессом лигнина, содержащегося в остатке, с помощью алканоламина, отделение лигнина, регенерация алканоламина, причем алканоламин не замещается алкильными группами азота;

д) получение сырья для целлюлозного производства.

Способ ,согласно изобретению, позволяет проводить варку лигноцеллюлоз и разлагать их на компоненты, причем сначала их подвергают предварительному гидролизу путем обработки водой или водяным паром, затем экстрагируют образовавшиеся гидролизованные гемицеллюлозы с помощью водных сред и после этого подвергают остаток с алканол амином экстракции с извлечением сырья для целлюлозного производства.

Предварительный гидролиз на этапе а) проводят лишь настолько, чтобы обеспечить расщепление связанных с гемицеллюлозами кислот, и что на этапе в) расщепленные кислоты вымывают.

В способе ,согласно изобретению, могут применяться любые виды лигноцеллюлозы, в частности при фракционировании на основные компоненты: целлюлозу, полиозы и лигнин. В качестве лигноцеллюлозной биомассы используют измельченную или дробленую древесину, в частности, древесину лиственницы, буковых или

хвойных деревьев. Из древесины принято использовать кругляк или промышленные древесные отходы, преимущественно в измельченном виде, например, в виде щепы. Из волокнистых видов исходных материалов, таких, как, однолетние растения, пригодны измельченные резанием волокна.

Содержание воды в лигноцеллюлозной биомассе может составлять около 80 вес. %, что типично для свежезаготовленных лигноцеллюлоз, в частности 50 вес. %, после интенсивной сушки - около 0 %.

Начальный этап способа согласно изобретению включает предварительный гидролиз лигноцеллюлозной биомассы посредством ее обработки водой или водяным паром. Предпочтительно, чтобы соотношение масс водяного пара и биомассы (по сухому веществу) составляло от около 1 : 1 до 3 : 1, воды и биомассы - от около 3 : 1 до 10 : 1, в частности около 6 : 1. В этом случае биомасса может быть обработана так называемым паровзрывным способом, возможно также применение способа очистки отпариванием. Предпочтительно, чтобы предварительный гидролиз биомассы проводился в щадящих условиях, причем назначение этого приема состоит в том, чтобы разложить гемицеллюлозу настолько, чтобы обеспечить ее последующее несложное отделение в виде олигосахаридов в результате экстракции водными средами, такими, как водная промывка. Предварительный гидролиз в целлюлозной промышленности является известным приемом, на котором здесь нет необходимости останавливаться более подробно. Целлюлоза и лигнин должны быть при этом по возможности незначительно подвергнуты воздействию.

Согласно изобретению, весь процесс разложения гемицеллюлоз

может проводиться на первом этапе способа, т.е. во время предварительного гидролиза, так как на этапе экстракции алканоламин не воздействует ни на целлюлозу, ни на гемицеллюлозу, скорее он их стабилизирует. Предварительный гидролиз на этапе а) может проводиться и в незначительном объеме. Но тогда предварительно гидролизуют настолько, чтобы связанные с гемицеллюлозами кислоты были способны расщепляться, а на этапе б) расщепленные кислоты вымываются. Это имеет значение в частности при получении целлюлозы высокого выхода. Избыточные кислоты вступили бы в реакцию с применяемым позже алканоламином и тем самым привели бы к потерям. Следовательно, достаточным является уже минимальный предварительный гидролиз.

Для повышения эффективности предварительного гидролиза может проводиться также двухступенчатый предварительный гидролиз при одинаковой температуре и одинаковых условиях варки, но с большей эффективностью, т.е. сначала паром, а затем горячей водой.

Если в качестве биомассы применяется, например, солома, то предварительный гидролиз, согласно этапам а) и б), может не проводиться, а проводится непосредственно экстрагирование на этапе с) при повышенной температуре, составляющей менее около 170⁰С, предпочтительно менее около 160⁰С, в частности при температуре от около 115 до 135⁰С, с целью получения целлюлозы для выработки бумаги. В качестве альтернативы солома может быть предварительно гидролизована при температуре от около 150 до 190⁰С, в частности при около 170⁰С, затем может проводиться экстрагирование согласно этапу с) при температуре ниже около

170⁰С, предпочтительно ниже около 160⁰С, в частности при температуре от около 115 до 135⁰С, с целью получения целлюлозы для химической переработки. Извлечение сахаров обеспечивается здесь за счет повышения концентрации во время проведения предварительного гидролиза, за которым непосредственно может следовать соответствующая последующая переработка. В зависимости от требуемого качества целлюлозы подбирается приемлемый вариант.

Перед проведением этапа в) предварительно гидролизованную лигноцеллюлозную биомассу механически разделяют на волокна.

При необходимости для исключения конденсации лигниновых компонентов могут добавляться стабилизаторы. Кроме того, лигноцеллюлозная биомасса перед началом обработки водяным паром на этапе а), т.е. предварительного гидролиза, может подвергаться предварительной кислотной или щелочной обработке. Это обеспечивает дополнительное повышение выхода требуемых продуктов.

После применения, например, паровзрывного способа или способа очистки отпариванием при предварительном гидролизе на этапе а) исходный материал, который уже, как правило, хорошо разделен на волокна, может обрабатываться горячей водой с тем, чтобы высвободить и отделить большую часть разложенной гемицеллюлозы. Предварительно гидролизованная и размягченная биомасса высвобождается путем экстрагирования водной средой от образовавшихся гидролизованных гемицеллюлоз. При этом предпочтительно отжимать избыточную воду и промывать в горячей среде. За этим может следовать механическое разделение биомассы

на волокна, например, измельчение в рафинере до необходимой степени крупности, которая в зависимости от требуемого качества может иметь большое значение.

Затем может при желании проводиться обработка аммиаком, на

RU 2220245 C2

RU 2220245 C2

любом участке, после промывки полученного на этапе б) продукта, с применением водного аммиачного раствора, аммиачного газа или жидкого аммиака.

Жидкий аммиак применяют при начальном давлении, повышенном по отношению к атмосферному. Полученную массу сохраняют горячей после предшествующей обработки паром и промывке, и что с помощью жидкого аммиака объем обрабатываемой освобожденной от гемицеллюлозы массы взрывообразно увеличивают в результате снятия напряжения снижением давления, по меньшей мере, на 5 бар.

Предпочтительно, чтобы соотношение масс жидкого аммиака и обрабатываемой массы в расчете на сухое вещество составляло от около 1 : 1 до 4 : 1.

Затем следует экстракция освобожденной от гемицеллюлоз биомассы, оставшегося в остатке, модифицированного процессом лигнина с применением алканоламина и получение сырья для целлюлозного производства. В качестве алканоламинов применяются в частности все алканоламины, которые не замещены алкильными группами азота. Так, например, выделяют N-метил-моноэтаноламин и N,N-диметил-моноэтаноламин, так как они не оказывают никакого действия при экстракции лигнина из древесины.

Предпочтительно, чтобы в качестве экстрагирующего агента использовался моноэтаноламин, который может применяться в подогретом состоянии, в частности при температуре по меньшей мере около 80°C. При этом было установлено, что экстрагирующий эффект в ряде, состоящем из предварительно необработанной биомассы, предварительно гидролизованной биомассы и предварительно обработанной аммиаком биомассы, однозначно

возрастает. Содержание лигнина в экстракте при одинаковых условиях экстрагирования при использовании обработанной аммиаком биомассы на около 60 % выше, чем при использовании лишь предварительно гидролизованной биомассы.

Экстракция согласно изобретению проводится предпочтительно под давлением, т.е. в соответствующем автоклаве или в

RU 2 2 2 0 2 4 5 C 2

RU 2 2 2 0 2 4 5 C 2

экстракционном аппарате непрерывного действия. При экстракции при атмосферном давлении могут быть получены, например, для соломы одинаково хорошие результаты.

В автоклаве биомасса, отмытая от гемицеллюлоз, при необходимости измельченная и предварительно обработанная соответствующим образом аммиаком, нагревается вместе с содержащейся в нем водой экстрагирующим агентом (агентами) в течение по меньшей мере одного часа до температуры от около 80 до 220°C. При этом могут также присутствовать растворители образующихся продуктов распада лигнина.

Предпочтительнее применять по сравнению с периодическим режимом непрерывную экстракцию. Это можно обеспечить за счет того, что через загруженную в напорный реактор биомассу пропускают подогретый экстрагирующий агент или, что экстрагируемый материал, биомассу, противоточно подают к экстрагирующему агенту. Оба варианта имеют по сравнению с автоклавом, т.е. со стационарным режимом, то преимущество, что в результате отвода продуктов распада экстрагирующим агентом в значительной степени предупреждаются побочные реакции. Кроме того при одинаковой эффективности экстрагирования можно обойтись более низким гидромодулем между экстрагирующим агентом к щепой и вести процесс при пониженной температуре. При этом растворимость органоазоль-лигнина в моноэтаноламине остается относительно высокой (250 г/л).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения экстракция проводится в несколько стадий, т.е. по меньшей мере с двумя последовательными экстракциями с применением

алканоламина. Предпочтительно применять при этом то же общее количество алканоламина, что и при одностадийной экстракции. При этом может эффективно проводиться противоточная экстракция, так как она протекает в кратчайшее время.

Если проводится, например, двухстадийный предварительный гидролиз, то это очень хорошо согласуется с применяемыми технологиями получения химико-механической древесной массы при условии, что паровая обработка щепы, которую предпочтительно предварительно пропитать разбавленной уксусной кислотой, проводится в так называемом наклонно-винтовом реакторе (inclined screw reactor) (собственно предварительный гидролиз) и затем происходит экстракция сахаров при разделении на волокна с применением противоточного принципа.

Моноэтаноламин в качестве экстрагирующего агента обладает разными преимуществами. Во время варки моноэтаноламин препятствует конденсации лигнина и накапливанию на целлюлозу, он предохраняет целлюлозу от снижения степени полимеризации, улучшает делигнификацию и снижает расход отбеливающих химикатов.

Экстракция с применением алканоламина может проводиться при низких температурах (от около 100 до 120°C) при условии, что была проведена предварительная обработка аммиаком. Несмотря на низкие температуры получают низкие числа Каппа. Кроме того в значительной степени предупреждаются побочные реакции.

После стадии экстракции получают сырье для целлюлозного производства. Для этого отделяют экстракт лигнина, окрашенный от интенсивно темно-коричневого до черного цвета, от волокон

целлюлозы после варки с применением способов, обычных при твердожидком разделении. Если требуется произвести полное удаление еще содержащихся в целлюлозе после варки остатков модифицированного процессом лигнина, то он может экстрагироваться соответствующим растворителем путем прямо- или противоточной промывки. Применяемый при этом растворитель отделяется затем от лигнина и экстрагирующего агента дистилляцией, регенируется и может снова применяться.

Остаток после дистилляции растворителя может быть объединен с экстрактом, отделенным от волокон. Дистилляцией, предпочтительно вакуумной, из них отделяют воду и алканоламин, используемый в качестве экстрагирующего агента. Пригодны к применению в этом случае и другие процессы разделения, которые при необходимости обеспечивают сгущение лигнинового экстракта - в крайнем случае до получения сухой массы. Возможно также отделение лигнина и в том случае, когда в раствор лигнина в алканоламине добавляют нерастворитель. При этом лигнин выпадает в осадок в виде твердых частиц и может быть отделен соответствующим способом твердожидкого разделения, таким, как, фильтрация, центрифугирование, тонкопленочное испарение или способом мембранного разделения, от экстрагирующего агента алканоламин. Отделение лигнина может достигаться, например, подачей CO_2 в экстракт "лигнин/алканоламин", разбавленный водой или, лучше, промывочной водой после экстракции алканолamina, при необходимости сгущенного. В результате сгущения с помощью тонкопленочного испарения или соответствующего другого метода дистилляции обеспечивается регенерация большей части

алканоламина в чистом виде. Остаток алканоламина дистиллирует после того, как удалят дистилляцией воду из осадительной жидкости после отделения лигнина - также в условия вакуума. Таким образом осаждение лигнина достигается подачей CO_2 и центрифугированием. Образующееся одновременно с CO_2 аддитивное соединение алканоламин* CO_2 может быть снова полностью разложен термически или паром на алканоламин и CO_2 . Остаток состоит из лигнина, резко уменьшившегося по своей молярной массе, но не подвергшегося существенному химическому изменению. Поэтому он может быть в последующем использован в качестве химического сырья, например, для получения duroпластов или полиуретанов.

Разложившиеся гемицеллюлозы присутствуют в водном растворе или суспензии и могут быть также использованы в последующем.

Целлюлоза после варки имеет число Каппа не более около 20, предпочтительно менее 10. Это соответствует содержанию лигнина < 3 или $< 1,5$ мас. % и представляет благоприятный момент для отбелки.

На практике для предварительного гидролиза может быть использован так называемый "наклонно-винтовой реактор", затем следуют обычное при получении химико-механической древесной массы разделение на волокна и промывка. Предпочтительно, например, применять "наклонно-винтовые реакторы" для предварительной обработки NH_4OH /алканоламином, затем указанное выше разделение на волокна для обеспечения глубокой экстракции лигнина в виде противоточной экстракции. Эти обе операции обеспечивают в первом случае получение водообильной фракции со

слабым содержанием лигнина, которая может неоднократно применяться, причем концентрация лигнина возрастает, а во втором случае - богатую алканоломином фракцию с большим содержанием лигнина. Объединение обеих фракций в соотношении водообильности к богатому содержанию алканоломина, как 2 : 1, позволяет перевести в осадок лигнин при повышенной температуре с помощью CO_2 . Из богатой алканоломином и водообильной фракций необходимо дистилляцией удалить лишь небольшое количество воды для того, чтобы затем можно было, например, тонкопленочным испарением регенерировать большую часть алканоломина и одновременно повысить концентрацию лигнина более чем на 20 %.

Для иллюстрации способа согласно изобретению на прилагаемых фигурах 1 и 2 представлены разные варианты способа разделения лигноцеллюлозной биомассы в виде блок-схем процесса. На фиг. 1 изображен так называемый предварительный гидролиз, проводимый, например, в виде паровзрывного способа или способа очистки отпариванием, и обеспечивающий отделение гемицеллюлоз после экстрагирования водной средой. После этого проводится разделение на волокна в рафинёре, от которого зависит проведение последующей технологической операции. За этим следует необязательная обработка аммиаком. При этом может применяться, например, так называемый аммиачный взрыв. Сразу после этого может повторно проводиться разделение на волокна в рафинёре, после чего путем экстракции алканоломином, в частности моноэтаноламином, в периодическом или непрерывном режиме обеспечивается отделение лигнина и целлюлозы. Проведение аммиачной обработки не является крайней необходимостью, после

проведения предварительного гидролиза или паровзрывного способа или способа очистки отпариванием может непосредственно производиться экстракция с использованием алканоламина.

Вариант экстракции алканоламином подробно представлен на фиг. 2. На ней показан рециркуляционный контур для регенерации использованного растворителя или экстрагирующего агента. Такой вариант обеспечивает чрезвычайно рентабельный режим работы.

Изобретение обеспечивает множество преимуществ. Одно из них состоит в том, что при варке древесины не используются серосодержащие химикаты. При отбелке не требуется применения хлорсодержащих химикатов.

При чистой обработке паром (очистка отпариванием, паровзрывание) - в противоположность настоящему изобретению - так называемый коэффициент жесткости, т.е. интеграл от температуры пара и времени воздействия, должен подбираться настолько большим, чтобы могли успешно разлагаться как гемицеллюлозы, так и лигнин, но при таких жестких условиях происходит также резкое уменьшение молярной массы целлюлозы, а обломки лигнина склонны к конденсации. В соответствии с этим преимущества такого одностадийного процесса достигаются компромиссами в отношении качества фракционированных компонентов.

Одно из преимуществ способа согласно изобретению заключается в том, что гемицеллюлозы и лигнин отделяются от целлюлозы - соразмерно и целенаправленно - за две технологические операции. Это приводит также к тому, что не

столь резко снижается молярная масса целлюлозы и что содержание лигнина перед началом отбелки заметно ниже, чем это имеет место в указанных выше способах и в процессах промышленного применения (сульфатный и сульфитный способы).

Кроме того пар, использованный для предварительного гидролиза гемицеллюлоз, может быть использован для подогрева экстракционного аппарата. Используемая для разделения на волокна энергия очень незначительна вследствие размягчения биомассы после экстракции. В большинстве случаев разделение на волокна проводится после предварительного гидролиза, в отдельных случаях после экстракции, без значительной затраты механической энергии.

Еще одно преимущество заключается в отсутствии необходимости использовать натровый щелок в качестве экстрагирующего агента для лигнина, как это обычно имеет место в паровзрывном способе или в способе отпаривания. Именно использование натрового щелока делает необходимым строительство и эксплуатацию так называемых улавливающих комплексов на целлюлозных фабриках. Их размер обусловлен в первую очередь эксплуатацией таких вспомогательных комплексов, являющихся рентабельными только в определенных пределах.

Если в качестве исходного материала применяется солома зерновых культур, то отпадает необходимость в дорогостоящей классической регенерации, являющейся многоступенчатой при использовании NaOH, или в мокром окислении. Регенерация алканоламина проводится путем простой вакуумной дистилляции. Образующееся вместе с CO₂ аддитивное соединение

алканоламин*CO₂ может быть снова полностью разложено термически или паром на алканоламин и CO₂. Необходимость в регенерации солей натрия отпадает. Простым предварительным гидролизом с применением воды экстракция алканоламина оказывается настолько эффективной, что целлюлоза уже после варки обладает прозрачностью около 50 % по стандарту ISO. Экстракция алканоламина при низком содержании влаги в соломе может проводиться без необходимости создания давления, что делает возможным применение простой аппаратуры.

Так называемая "белая жидкость" (white liquor), т.е. смесь по меньшей мере из 20 %-го натрового щелока и сульфида натрия, используемая в сульфатном процессе, применяется для биомассы (например, в виде щепы) при относительно большом гидромодуле 10 : 1. Кроме того биомасса должна иметь в относительно узких пределах одинаковую крупность, так как в противном случае во время варки, например, более крупная щепа окажется недостаточно пропитанной "белой жидкостью". В противоположность этому изобретение позволяет экстрагировать с помощью алканоламина при существенно меньших гидромодулях (около 3 : 1), в частности при непрерывном режиме. Это оказывает положительное влияние на расход пара при экстракции и регенерации.

Предпочтительно, чтобы в способе согласно изобретению после предварительного гидролиза паром биомасса превращалась в стружку при незначительных затратах механической энергии в соответствующих рафинёрах или дефибраторах, в результате чего при последующей экстракции алканоламином диффузионные процессы

не окажут влияние на эффективную продолжительность.

Небольшие децентрализованные установки для производства целлюлозы для химической переработки не в состоянии эксплуатироваться в оптимальных рентабельных условиях, если требуется проводить регенерацию натрового щелока. Применение алканолamina в качестве экстрагирующего агента имеет в соответствии с этим двойное преимущество: регенерация дистилляцией не является энергоемкой благодаря теплу испарения, присущему данным веществам. Отделение лигнина может проводиться без применения кислот, в результате чего исключаются дорогостоящие процессы переработки и обеспечиваются щадящие условия для окружающей среды.

Также отпадает необходимость в присадках для предупреждения конденсации лигнина, что снижает затраты. Поскольку предварительная обработка химикатами, являющаяся необходимой при исключительном применении паровзрывного способа и способа очистки отпариванием, может не проводиться, то не возникает проблем в отношении их распределения. В соответствии с этим способ согласно изобретению характеризуется очень низким процентом брака (крупные древесные компоненты, которые вследствие недостаточного распределения оказались неполностью разделенными на волокна).

Кроме того после экстракции с применением алканолamina целлюлозы имеют повышенную декристаллизацию по сравнению с другими процессами. Несомненно это делает очень оптимальным их применение в качестве целлюлоз для химической переработки, так как достигается равномерность доступа для химикатов при

получении производных целлюлозы. Возможность применения аммиака в значительно меньшем количестве, чем при чистой аммиачной взрывообразной обработке древесины также оказывает положительное влияние на производственные затраты. Необходимость в дорогостоящей регенерации жидкого аммиака отпадает.

Ввиду того, что расходы на отбелку естественно тем ниже, чем ниже числа Каппа (содержание лигнина) после экстракции, то способом согласно изобретению также обеспечиваются оптимальные условия. При полностью непрерывном процессе удельные капитальные затраты снижаются, а выход по объему и времени повышается. Могут применяться простые, имеющиеся в продаже компоненты оборудования. Это уже обеспечивает рентабельную эксплуатацию оборудования небольшого размера (в 10 раз меньшего, чем применяемое в настоящее время оборудование). Кроме того можно обеспечить замкнутость контура при регенерации алканоламина. В результате снижаются затраты на повышение концентрации, расход воды и затраты на энергию для дистилляции.

Согласно изобретению предварительный гидролиз может проводиться либо до полного разложения, либо только до частичного, в результате чего появляется возможность других вариаций. Если для способа согласно изобретению вместо одностадийной экстракции выбирается многостадийная алканоламином, то такая альтернатива обеспечивает дополнительные преимущества в отношении эффективности и производительности способа.

Благодаря способу согласно изобретению улучшается также отделение сахаров в результате разделения на волокна до и после предварительного гидролиза. Кроме того для повышения эффективности предварительного гидролиза можно проводить двухстадийный предварительный гидролиз. Короткое время выдержки и эффективная экстракция расщепленных сахаров сокращает количество образуемого фурфурола.

Непрерывное ведение процесса имеет также преимущества: делается излишним вытеснение технологической жидкости другой жидкостью, как это требуется делать в варочных котлах при классической технологии варки. В варочных котлах обменные и промывочные процессы являются менее эффективными и имеют относительно большую длительность. Кроме того избирательность при вытеснении на практике такова, что происходят нежелательные смешения или неопределенные превращения, вследствие чего требуются дополнительные затраты на регенерацию. В непрерывном способе возможно применение аппаратуры, которая может быть не рассчитана на большие давления.

Отсутствует необходимость вытеснения воздуха из крошки с помощью воды/пара (в противном случае присутствует опасность неоднородного и неравномерного протекания предварительного гидролиза), присущая традиционным варочным котлам, так как при разделении на волокна согласно изобретению, как, например, при использовании технологий, обычных для получения химико-механической массы древесины, присутствуют одинаковые условия. Опасность того, что после предварительного гидролиза и промывки в крошке останутся остатки кислоты (как это имеет место в

традиционном способе), при разделении на волокна, проводимом в рамках настоящего изобретения, отсутствует.

Сушка может не проводиться, если небольшие децентрализованные установки работают рентабельно; это возможно благодаря способу согласно изобретению. В результате заметно снижаются удельные капиталовложения и производственные затраты. Способ согласно изобретению обеспечивает кроме того более высокий выход продукции по сравнению с другими способами получения целлюлозы для химической переработки; не требуется также применять экстракцию холодным щелоком для получения низкого остаточного содержания гемицеллюлоз.

Отбелку полученного продукта можно производить, например, надуксусной кислотой, что позволяет непосредственно проводить ацетилирование без замены растворителя и обеспечивает большое сокращение затрат.

Ниже изобретение описывается в частности с помощью примеров, которые не являются ограничивающими. В рамках раскрытия изобретения специалисту очевидны другие примеры осуществления изобретения.

Примеры

В примерах использованы следующие аналитические методы:

а. Определение числа Каппа/содержание лигнина

Такое определение проводилось в соответствии с Zellcheming Merkblatt IV/37/80. При этом титровали с применением 0,1n раствора перманганата калия (3,161 г/л). Количество использованных при титровании мл на грамм целлюлозы равно числу

Каппа. Содержание лигнина выводится из числа Каппа путем умножения на 0,15.

б. Оптическая плотность экстракта моноэтаноламина как степень концентрации лигнина

Замер проводился в кварцевой кювете 1 мм на экстракте, разбавленном в сто раз моноэтаноламином, при длине волны $\lambda = 281$ нм и максимальной абсорбции лигнина (см. Fengel, Wegener "Wood", стр. 159, табл. 6-5, Extinction coefficients of lignin (экстинция коэффициентов лигнина): для органоэольфлигнина $\varepsilon = 24 - 26$ [л/г*см]).

На основе собственных замеров ультрафиолетовых спектров (ряд концентраций органоэольфлигнина в моноэтаноламине) коэффициент экстинции был выведен из оптической плотности при $\lambda = 281$ и составил $\varepsilon = 26$ [л/г*см]. Его использовали при расчете концентрации лигнина, экстрагированного моноэтаноламином.

с. Определение степени полимеризации

Определение степени полимеризации проводилось известным способом Куоксам.

При этом поступали следующим образом:

1. Предварительный гидролиз:

Без внесения кислотной добавки:

В варочном котле щепу нагревали паром до 160°C и выдерживали при этой температуре в течение одного часа. Конденсат имел рН 4,6.

С внесением кислотной добавки:

В автоклаве емкостью 10 л предварительно измельченную щепу при добавке серной или соляной кислоты нагревали в течение 20 -

30 минут до конечной температуры предварительного гидролиза. Соотношение масс пара и щепы (при 50 мас.% влажности) составляло от 1 : 1 до 3 : 1. Конечная температура составляла от 120 до 180°C. Продолжительность выдержки не превысила 60 минут.

2. Предварительная обработка аммиаком:

Предварительно измельченная щепа обрабатывалась в герметичном реакторе с жидким аммиаком под давлением при отношении масс от 0,1 : 1 до 4 : 1 в течение нескольких минут при температуре $80 < T < 125^{\circ}\text{C}$, после чего открытием шарового крана произвели мгновенный выпуск содержимого напорного реактора. Щепу, в которой еще содержался аммиак, подвергли затем дополнительной экстракции.

В ходе альтернативной обработки предварительно измельченную щепу пропитывали аммиаком в виде аммиачной воды коммерческой марки (25 мас. %) при комнатной температуре, затем аммиачную воду фильтровали и экстрагировали.

Пример 1 (сравнительный)

Измельченную и предварительно гидролизованную (при 160°C, в течение 1 ч) щепу (40 г) обрабатывали жидким аммиаком, мгновенно выгружали из напорного реактора и затем разбивали кухонным миксером на отдельные волокна. Число Каппа составило 142. После щелочной экстракции (8 мас. % NaOH рассчитали для щепы печной сушки) при 90°C в течение одного часа, обильной промывки дистиллированной водой приблизительно в 50-кратном количестве и центрифугирования в барабане стиральной машины до

содержания твердого 30 - 40 % определяли число Каппа, составившее 131.

Пример 2 (сравнительный)

Измельченную и предварительно гидролизованную (при 160°C в течение 1 часа) щепу (40 г) варили в смеси, состоящей из жидкого аммиака, моноэтаноламина и воды (80 г : 40 г : 20 г) в напорном реакторе при 140°C, затем мгновенно выгружали из реактора, промывали и сушили. Число Каппа составило 143, после щелочной экстракции, проведенной по примеру 1, число Каппа составило 129.

Пример 3

Определение влияния давления на экстракцию моноэтаноламином:

10 г измельченной, предварительно гидролизованной и подверженной аммиачному взрыву щепы экстрагировали с применением 110 мл моноэтаноламина в течение двух часов, во-первых, при атмосферных условиях (варка при обратном потоке) и, во-вторых, в автоклаве при давлении 3 бара и температуре 180°C. Оптические плотности (замеренные при $\lambda = 281$ нм) составили 0,25 и 0,55. Это свидетельствует о том, что давление является важным параметром экстракции.

Пример 4

Определение влияния количества экстрагирующего агента моноэтаноламин:

10 г измельченной и предварительно гидролизованной щепы экстрагировали с применением указанных ниже количеств моноэтаноламина в течение 3 часов в автоклаве при

образовавшемся в нем давлении и при температуре 155°C. Результаты приведены на фиг. 3.

Эти результаты свидетельствуют о том, что экстрагированное количество лигнина в широком диапазоне не зависит от количества использованного моноэтаноламина в расчете на 10 г щепы естественной влажности (50 мас. %).

Пример 5

Определение влияния температуры:

10 г измельченной и предварительно гидролизованной щепы экстрагировали с применением 110 мл моноэтаноламина в течение двух часов в автоклаве при образующемся в нем давлении и различных температурах.

Таблица 1

Температура, °C	Давление, бар	Оптическая плотность
155	3	0,48
180	6	0,83
198	9	0,62

Температуры, превышающие точку кипения моноэтаноламина (170°C), очевидно дополнительно не улучшают экстракцию лигнина; возможно это объясняется начинающимся разложением моноэтаноламина на ацетальдегид и аммиак при температуре, лежащей выше точки кипения.

Пример 6

Определение влияния продолжительности экстракции:

10 г измельченной и предварительно гидролизованной щепы экстрагировали с использованием 110 мл моноэтаноламина в течение указанного времени в автоклаве при образующемся в нем давлении и при температуре 155°C. Представляется, что продолжительность экстракции в автоклаве при температуре 155°C должна составлять два часа для достижения стабильных условий.

Таблица 2

Продолжи- тельность, ч	Оптическая плотность
0,5	0,154
1	0,33
2	0,48
3	0,47

Пример 7

Экстрагирование с применением производных моноэтаноламина:

N-метилмоноэтаноламин и N,N-диметилмоноэтаноламин не оказывают воздействия на экстракцию, так как азот замещен алкильными группами.

Пример 8

Определение влияния предварительной обработки щепы:

10 г измельченной щепы после разного вида предварительной

подготовки экстрагировали в автоклаве при образующемся внутри него давлении и при температуре 155°C. При этом было установлено, что предварительная обработка оказывает большое влияние на результат экстрагирования.

а) Применяли 110 мл моноэтаноламина при длительности 3 часа.

Таблица 3

Предварительная обработка	Оптическая плотность
Без предварительного гидролиза	0,43
С предварительным гидролизом	0,47
Предварительный гидролиз + взрывообразная обработка с помощью NH ₃	0,73

б) Применяли 30 мл моноэтаноламина при длительности 3 часа:

Таблица 4

Предварительная обработка	Оптическая плотность
С предварительным гидролизом	1,50
Предварительный гидролиз + взрывообразная обработка с помощью NH_3	2,07
Предварительный гидролиз + взрывообразная обработка с помощью NH_3 при использовании моноэтаноламина	1,31

с) Применяли 110 мл моноэтаноламина, продолжительность: 1 час

Таблица 5

Предварительная обработка	Оптическая плотность
С предварительным гидролизом	0,33
Предварительный гидролиз + взрывообразная обработка с помощью NH_3	0,55
Предварительный гидролиз + взрывообразная обработка с помощью NH_3 при использовании моноэтаноламина	0,30

Следовательно экстракция лигнина существенно повышается в том случае, когда проводится аммиачный взрыв. С другой стороны, добавка моноэтаноламина вместе с аммиаком в щепу до взрыва не

дает положительного эффекта по сравнению с взрывом NH_3 без добавки моноэтаноламина.

Пример 9

Определение влияния многократной экстракции одной и той же пробы:

Необходимо продемонстрировать эффективность обработки экстракцией. 10 г измельченной и предварительно гидролизованной щепы экстрагировали в автоклаве при образующемся в нем давлении и температуре 155°C .

Таблица 6

Операция	Продолжи- тельность, ч	Моноэтанол- амин, мл	Щепа, г	Оптическая плотность
1-я экстракция	2	110	10	0,48
2-я экстракция	2	60	5,5	0,083

Уже на первой операции щепа потеряла значительную часть своего лигнина.

Таблица 7

Операция	Продолжи- тельность, ч	Моноэтанол- амин, мл	Щепа, г	Оптическая плотность
1-я экстракция	3	30	10	0,419
2-я экстракция	2	30	10	0,036

Даже при незначительном количестве моноэтаноламина содержание лигнина на первой операции снижается до менее 10 % от исходного (сравнение оптических плотностей).

Таблица 8

Операция	Продолжи- тельность, мин.	Моноэтанол- амин, мл	Щепа, г	Оптическая плотность
1-я экстракция	45	30	10	0,266
2-я экстракция	45	30	10	0,066
3-я экстракция	45	30	10	0,066

Даже при продолжительности экстрагирования, составляющей всего 45 минут, и при незначительном количестве моноэтаноламина происходит последовательное снижение содержания лигнина.

Пример 10

Непрерывная экстракция.

Результаты непрерывной экстракции поясняются на фиг. 4.

Нанесены экстрагированные количества лигнина нарастающим итогом и указаны в процентах от абсолютного содержания лигнина для рядов 1 (100°C), 2 (140°C) и 3 (170°C). Скорость

экстрагирования составляла около 45 мл в час. Применялась измельченная и предварительно гидролизованная щепка (40 г).

Применялась аппаратура, состоявшая из герметичной хроматографической колонки, заполненной щепой. Ее нагрев до указанной температуры производился электрическими нагревательными лентами; температурный режим поддерживался постоянным с помощью электронного регулятора. Подогретый моноэтаноламин нагнетали насосом высокого давления (HPLC) через щепу. Были собраны фракции по 25 мл, по которым измеряли оптическую плотность после их 100-кратного разбавления.

На фиг. 4 по оси ординат отложен относительный процент лигнина, экстрагированного из древесины. При этом 100 % экстрагированного лигнина соответствуют первоначальному количеству лигнина в древесине.

При использовании 40 г древесины влажностью 50 мас. % доля самой древесины составляет 20 г. В соответствии с этим при типичном содержании лигнина 22 мас. % в буковых породах древесины лигнина содержится 4,4 г. Эти 4,4 г лигнина соответствуют показателю 100 на оси ординат на фиг. 4, т.е. было экстрагировано все количество содержащегося в древесине лигнина. Соответственно это действительно и для меньших показателей на оси ординат.

Таблица 9

Экстрагированное количество лигнина в % от первоначально содержащегося в древесине	Оставшийся в древесине лигнин		Число Каппа**
	Кол-во в г	Кол-во в %*	
100	0	0	0
90	0,44	2,2	14,7
80	0,88	4,4	29,3
70	1,32	6,6	44
20	3,52	17,6	117,3
10	3,96	19,8	132
0	4,4	22	146,7

* абсолютный процент содержащегося в древесине лигнина

** число Каппа - величина, применяемая в целлюлозной промышленности; оно рассчитывается из абсолютного содержания лигнина путем его деления на 0,15.

Таким образом в качестве примера на фиг. 4 для ряда 2, темная колонка, указано, что для 4-й фракции темная колонка достигает почти 80 %. Поскольку на оси ординат количество экстрагированного лигнина указано в процентах от его первоначального содержания в древесине, то из этого следует, что после 4-й фракции остаются не экстрагированными только 20 % от первоначального содержания лигнина в древесине. Поскольку экстракция ведется со скоростью 45 мл/ч и каждая фракция составляет 25 мл, то отсюда приблизительно следует, что после 4 фракций = 100 мл экстракта продолжительность экстрагирования

составила несколько более двух часов.

Пример 11

Способ согласно изобретению осуществляли с применением Eucaliptus Urograndis. Проводились следующие определения:

Таблица 10

Целлюлоза	Выход целлюлозы	Содержание ксилозы
Солуселл высокой степени чистоты*	95,9	1,9
Техническая целлюлоза с низким содержанием ксилозы (согласно изобретению)	97,55	1,9

* Н. Sixta, A. Borgards "Das Papier" 4, 1999 г., стр. 220 и последующие.

б) Содержание ксилозы и степень полимеризации Eucalyptus Urograndis:

Таблица 11

Техническая целлюлоза	Содержание целлюлозы	Содержание ксилозы	Степень полимеризации
Солуселл высокой степени чистоты	95,9	1,9	620
Техническая целлюлоза с низким содержанием ксилозы (согласно изобретению)	98,7	1,2	750

с) Способность к удержанию уксусной кислоты:

Таблица 12

Техническая целлюлоза	Способность к удержанию уксусной кислоты, %
Целлюлоза для ацетилирования, коммерческая	38
Коммерческая целлюлоза для ацетилирования, обработанная жидким NH_3 , который затем замещен водой, которая в свою очередь замещена ледяным уксусом	77
Техническая целлюлоза, не подвергнутая сушке (согласно изобретению)	105
Техническая целлюлоза, подвергнутая сушке при 105°C в течение 1 часа (согласно изобретению)	54

д) Полученная рентгено-структурная диаграмма представлена на фиг. 5. Обнаруженные пики были следующими:

Таблица 13

Пик	$^{\circ}2\Theta$, старый	β , старый	INT, старый	$^{\circ}2\Theta$, новый	β , новый	INT, новый	INT (F) , новый
1	16.110	4.803	353.2	15.540	3.885	303.6	11793.8
2	21.000	7.000	250.0	20.901	7.808	203.6	15900.8
3	22.610	4.070	859.7	22.266	2.418	706.8	17088.5
4	34.300	1.000	30.0	34.372	2.668	72.1	1923.7

$$\text{Основа} = 47.7 + 2.61 \cdot 2\Theta$$

Таблица 14

Пик	1	$2\Theta =$ 15.540 $^{\circ}$	$\beta=3.885^{\circ}$	INT=	304 c/s	= 69 %
Пик	2	2Θ 30.901 $^{\circ}$	$= \beta=7.808^{\circ}$	INT=	204 c/s	= 93 %
Пик	3	2Θ 22.266 $^{\circ}$	$= \beta=2.418^{\circ}$	INT =	707 c/s	= 100 %
Пик	4	2Θ 34.372 $^{\circ}$	$= \beta=2.668^{\circ}$	INT=	72 c/s	= 11 %

Пример 12

Предварительный гидролиз эвкалипта:

По способу согласно изобретению проводился предварительный гидролиз эвкалипта. В приведенной ниже таблице 15 указан баланс масс с учетом влияния от дробления с помощью дискового рафинёра.

Таблица 15

Углеводы в мас.% в расчете на сухую массу	Подлинная крошка (эвкалипт)	Предварительный гидролиз с использованием неизмельченной крошки	Предварительный гидролиз крошки, измельченной дисковым рафинёром	Неизмельченная крошка после промывки	Крошка, измельченная дисковым рафинером, после промывки	Целлюлоза после варки, полученная из неизмельченной крошки	Целлюлоза после варки, полученная из крошки, измельченной в дисковом рафинере
Галактоза	1,3	0,47	0,58	+	-	-	-
Глюкоза	44,0	54,5	56,8	61,5	60,9	93,9	95,5
Ксилоза	11,1	4,5	5,1	3,1	2,4	2,3	2,3
Манноза	1,0	0,63	0,64	0,65	+	+	+
Моносахариды, всего	57,7	60,1	63,1	65,2	63,3	96,2	97,8

- = не обнаруживается

- + = ниже предела обнаружения (0,3 мг/100 мг).

Пример 13

Определение влияния предварительной обработки аммиачной водой:

а) Для предварительной обработки при комнатной температуре в течение 30 минут применяли 25 %-ю аммиачную воду в количестве, при котором на 30 г буковых щеп с содержанием влаги 70 мас. % приходилось 7 г чистого NH_3 . Экстракция лигнина из щепы, пропитанной аммиачной водой, проводилась с применением 60 г моноэтаноламина при 140°C в течение двух часов. Полученное число Каппа составило 10.

б) При сравнительном опыте (без пропитки) при тех же

условиях число Каппа равнялось 18.

Влияние температуры на экстракцию лигнина с применением моноэтаноламина, а также с и без предварительной обработки аммиачной водой показано на фиг. 6. При этом очевидно, что при одинаковой температуре экстракции число Каппа после предшествовавшей обработки аммиачной водой может снижаться с помощью аммиачной воды. Для достижения определенного числа Каппа можно проводить соответствующую предварительную обработку при температуре экстракции, пониженной на 15 - 20°C. Путем экстраполяции кривых Каппа = f (температура экстракции) для более низких температур становится очевидным, что после пропитки аммиачной водой температура экстракции понижается до 100 - 110°C. Низкая температура экстракции обуславливает протекание побочных реакций в меньшем объеме. Соотношение энергий активации при экстракции с/без предварительной обработки с применением/без применения аммиачной воды определяется по степени наклона прямых $\ln(\text{Каппа})$ vs. $1/T$ и составляет 0,87.

Пример 14

Определение влияния многоступенчатой экстракции

В случае применения одинакового количества моноэтаноламина при экстракции лигнина отмечается более значительное уменьшение числа Каппа, если количество используемого моноэтаноламина распределяется между двумя последовательными экстракциями. Это показано на фиг. 7, где представлено число Каппа для эвкалиптовой целлюлозы после одно- и двухстадийной экстракций с использованием моноэтаноламина (30-1-варочный котел; $T = 160^\circ\text{C}$,

$t_{1\text{-я стадия}} = 90 \text{ мин.}$, $t_{2\text{-я стадия}} = 120 \text{ мин.}$).

Пример 15

Определение влияния давления при экстракции.

Это влияние показано на фиг. 8, причем приведено число Каппа для эвкалиптовой целлюлозы после двухстадийной экстракции моноэтаноламином (параметры: с или без давления, лабораторный автоклав, $T = 160^{\circ}\text{C}$, $t = 2 \times 60 \text{ мин}$).

Пример 16

Определение влияния содержания воды при экстракции лигнина моноэтаноламином.

При соотношении масс моноэтаноламина и воды = 4,9/л и при влажности древесины 50 % (общее содержание воды в системе во время экстракции: $\approx 17 \%$) при экстрагировании в течение 2 часов при 160°C не было установлено разницы по отношению к экстракции данной щепы с применением чистого моноэтаноламина (общее содержание воды в системе во время экстракции составляло $\approx 8 \%$). Напротив эффективность экстракции снижается, если соотношение масс моноэтаноламина и воды равно 2,6/л (общее содержание воды в системе во время экстракции составляло $\approx 26 \%$).

Пример 17

Определение влияния содержания гемицеллюлоз на экстрагируемость лигнина.

Для веществ, применявшихся до сих пор при экстракции моноэтаноламином, степень предварительного гидролиза была очень разной. В соответствии с этим варьировалось остаточное содержание гемицеллюлозы от 1,5 до 16 мас. %. Заметного

влияния моноэтаноламина на экстрагируемость лигнина отмечено не было.

Пример 18

Выход продукта в последовательности технологических операций "предварительный гидролиз - промывка - экстракция моноэтаноламином - промывка" при использовании древесины деревьев одинаковой породы заметно выше, чем при традиционных способах варки, а также, чем при новых методах варки. Варка эвкалипта с низким содержанием ксилозы (acetate grade (ацетатная чистота)) может проводиться со значительно более высоким выходом, чем при современных способах, использующих предварительный гидролиз и сульфат. Это представлено в приведенной ниже таблице.

Таблица 16

Испытание	Испытания целлюлозы (проводились заявителем)			Автоклав вместимостью 20 л (у заявителя)	Изобретение	Современный способ с применением предварительного гидролиза и сульфата	
	X	XI	XII			Солуселвискоза	Солуселл высокой степени чистоты
Соотношение Ж:Т во время предварительного гидролиза	3 : 1	3 : 1	3 : 1	3 : 1	59 X		
Кислотная концентрация	0	4,75% АсОН	5% АсОН	1,7 % АсОН	0,2 % АсОН		
Время нагрева, мин.	30	30	18	120	60		
Температура предварительного гидролиза, °С	170	170	170	170	160		
Время предварительного гидролиза, мин.	120	90	90	90	60		
Степень полимеризации	460	750	680	970	1215	550	620
Глюкоза *	97,4	97,9	97,2	98,7	92,2	93,8	95,9
Ксилоза *	1,9	1,7	2,2	1,2	6,9	3,6	1,9
Манноза *	0,75	0,3	0,7	0,1	0,9	0,5	0,2
Выход (целлюлозы)	44,6	45,5	45,3	49,1	48,6	38,5	34,5
Относительный выход, %	86	88	87	94	93,5	74	66,3
Расход древесины, м ³ в расчете на 1 АДМТ целлюлозы							

* состав эвкалипта (O. Kordsachia, R. Patt, H. Sixta "Das Papier" 2, 1999 г., стр. 96 : 52 % целлюлозы, 20 % глюкуронооксиладана, 2 % глюкоманнана и 23 % лигнина.

** например, Bacell Process (H. Sixta, A. Borgards "Das Papier" 4, 1999 г., стр. 220 и последующие).

Пример 19

Изменение режима предварительного гидролиза.

В зависимости от породы древесины может подбираться режим предварительного гидролиза (время нагрева, продолжительность, температура, вид и концентрация кислоты) для получения требуемого содержания гемицеллюлозы. На приводимой ниже таблице представлены полученные результаты при испытаниях в лабораторном автоклаве (время нагрева: около 30 минут).

Таблица 17

Испыта- ние	Жид- кость	Гидро- модуль	T °C	Время выдерж- ки	Целлю- лоза (опреде- ляли как глюкозу)	Ксилоза	Манноза
VH-27, бук	0,6 % H ₂ SO ₄	3 : 1	160	60	98,0	1,7	0,3
VF-4, ель	0,3 % H ₂ SO ₄	4 : 1	150	60	93,9	2,7	3,4
VH-P-M1, солома	Вода	6,5 : 1	160	180	93,7	6,1	0,2
VE-4, эвкалипт	0,3 % H ₂ SO ₄	4,5 : 1	150	60	98,8	1,0	0,2

Одной уксусной кислоты для полного предварительного гидролиза гемицеллюлозы буковой древесины оказывается недостаточно. Содержание гемицеллюлозы около 3 мас. % может быть получено во время предварительного гидролиза буковой щепы и без добавки кислоты. Содержание маннозы при таком режиме составляет < 1 %. Следовательно содержание α -целлюлозы составляет ≥ 96 %, что является достаточным для технической целлюлозы, но недостаточным для целлюлозы для ацетилирования. Однако низкое содержание ксилозы, составляющее ≤ 2 мас. %, необходимое для целлюлозы для ацетилирования, может быть обеспечено применительно к буковой древесине за счет более жесткого режима варки, а для эвкалипта - менее жесткого. После перехода на использование щепы подлинного размера ухудшения целевых значений не отмечено. Для более крупных автоклавов результаты оказались даже лучше.

Пример 20

Проводили предварительный гидролиз, температуру которого модифицировали, как представлено на фиг. 9. Из фиг. 9 видно, что с увеличением концентрации серной кислоты остаточное содержание ксилозы заметно снижается.

Пример 21

Солома в качестве биомассы.

С помощью ножниц солому грубо измельчили и предварительно гидролизовали водой при гидромодуле 10 : 1 в небольшом лабораторном автоклаве (емкостью 300 мл) при температуре 170°C и давлении около 7 бар, при этом время нагрева составило около 30 минут, выдержка - 120 минут. После удаления

предварительного гидролизата и водной промывки во влажную, предварительно гидролизованную солому добавили моноэтаноламин в соотношении 1 : 6,5. Снова нагревали в течение 30 минут до температуры 160°C и при этой температуре и давлении 3 бара выдерживали в течение 3 часов.

В результате анализ показал следующий состав:

Целлюлоза (в качестве глюкозы): 93,7 %

Ксилоза: 6,1 %

Манноза: 0,2 %

Выход составил 40 %, степень белизны - 50 %.

Пример 22

Повторили пример 21, причем предварительного гидролиза не проводили. Полученная степень белизны составила 22 %.

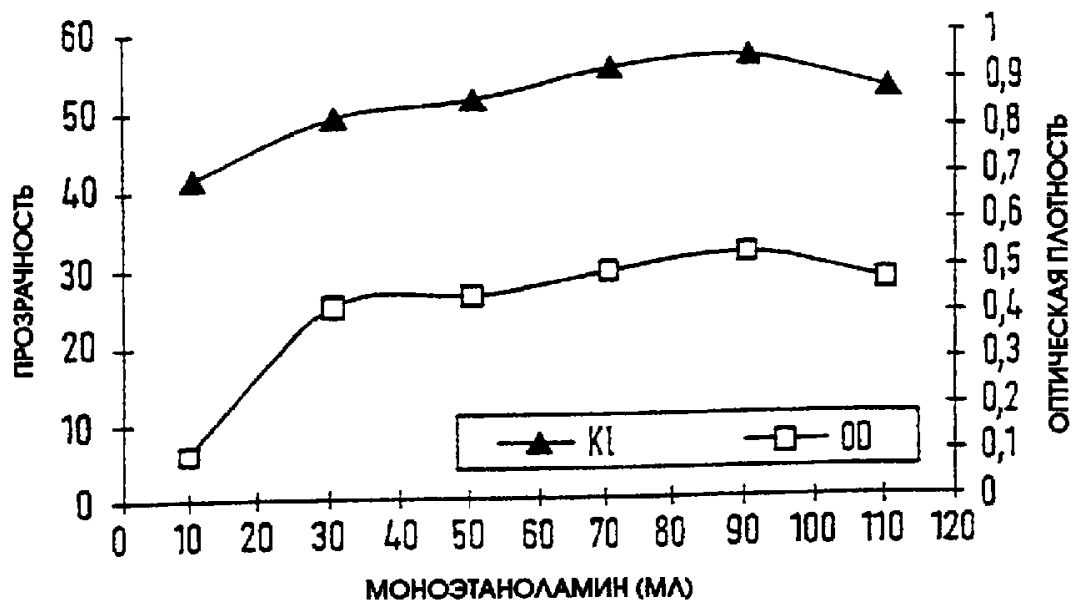
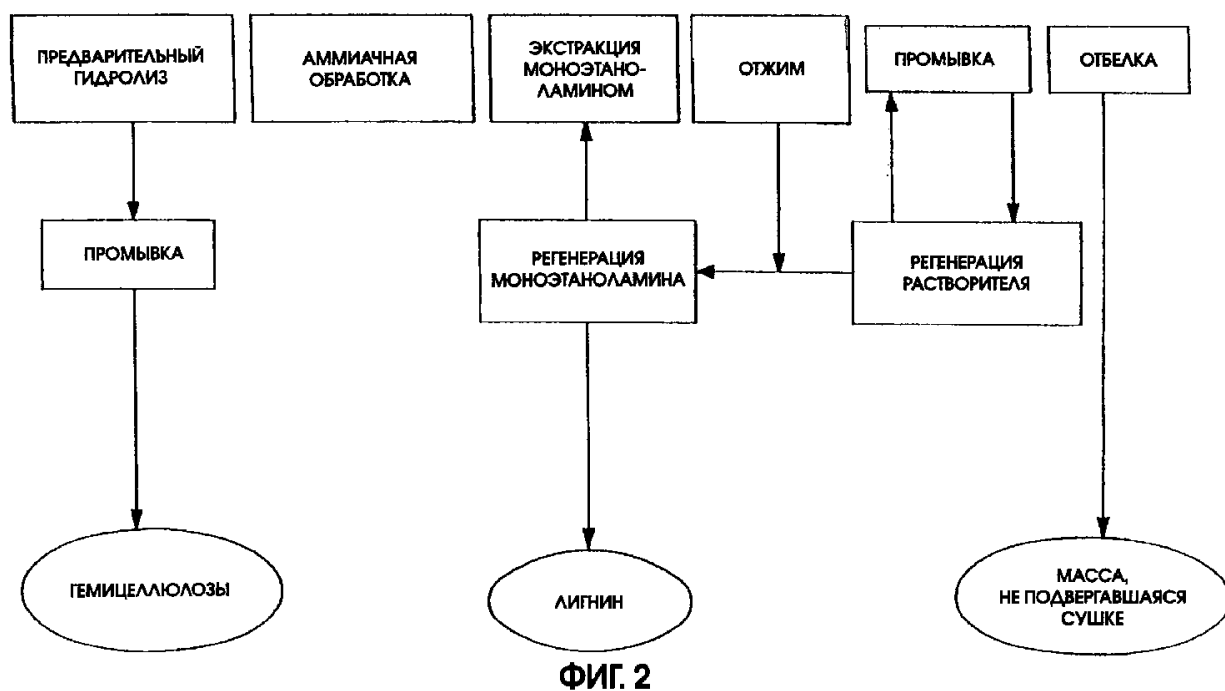
Пример 23

Проводили опыт, при котором автоклав сообщался с атмосферой. Измельченную солому подвергали непосредственной экстракции моноэтаноламином при следующем режиме: температура - 160°C, гидромодуль - 10 : 1 = моноэтаноламин/ солома и время варки - 180 минут. Вопреки ожиданиям во время варки не прошедшей предварительного гидролиза соломы вместе с моноэтаноламином из автоклава не выделялись ни неприятные запахи, ни пар. Степень белизны составила 29 %.

Пример 24

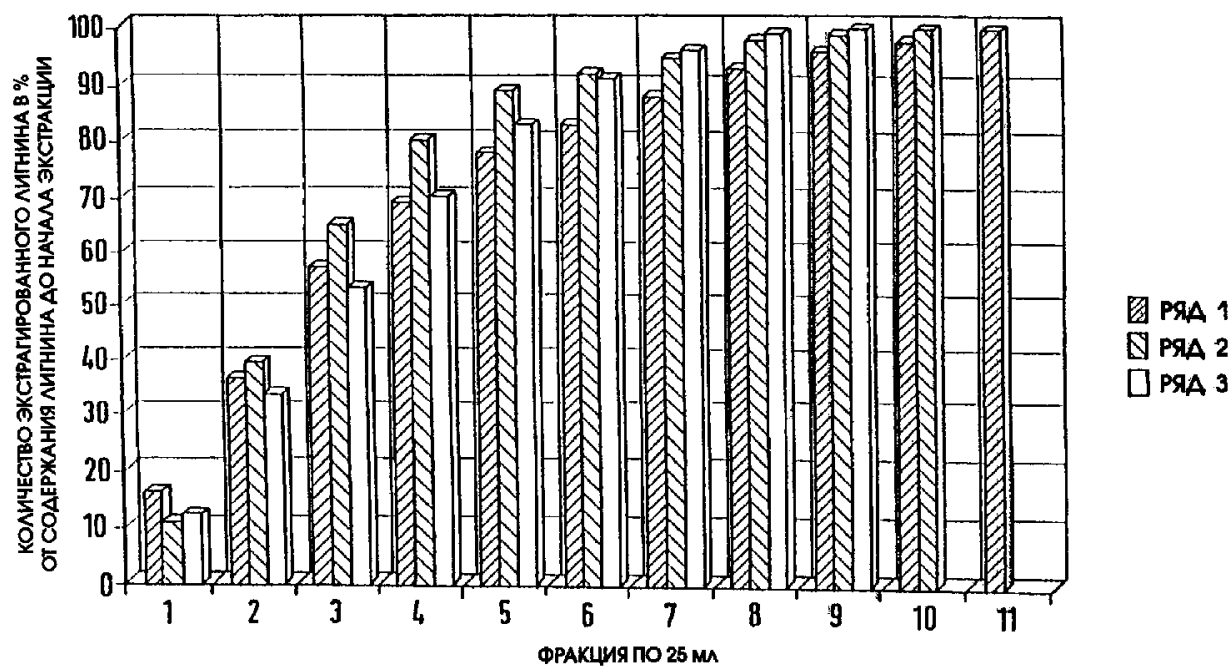
Полученные в предыдущих примерах продукты исследовались соответственно на наличие побочных продуктов моноэтаноламина. Было установлено, что побочные продукты моноэтаноламина, такие, как N-метил-моноэтаноламин, N,N-диметил-моноэтаноламин, N-

ацетил-моноэтаноламин и N-формил-моноэтаноламин, отсутствовали, а в одном случае после применения N-метил-моноэтанолamina их доля составила только 0,3 % (от анализированного экстракта моноэтанолamin/лигнин). В качестве аналитического способа в данном случае была применена хроматография газовой фазы над жидкостью.

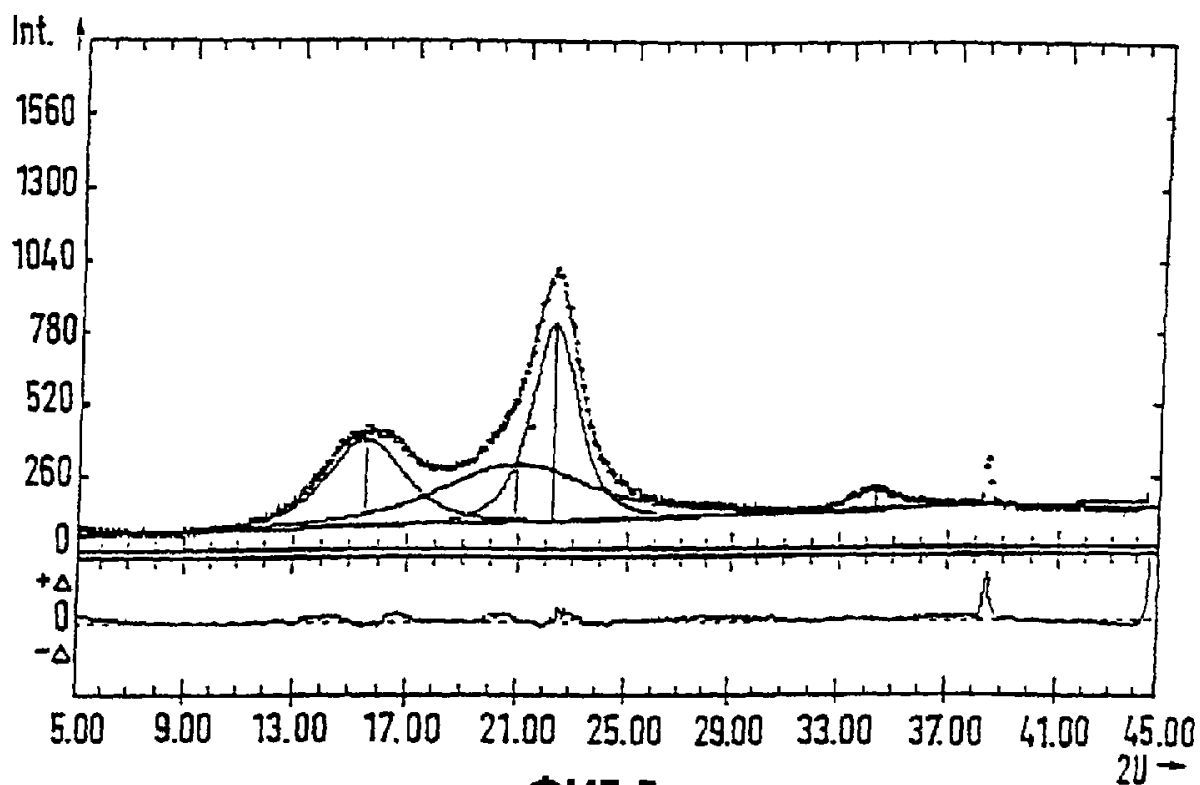


Фиг. 3

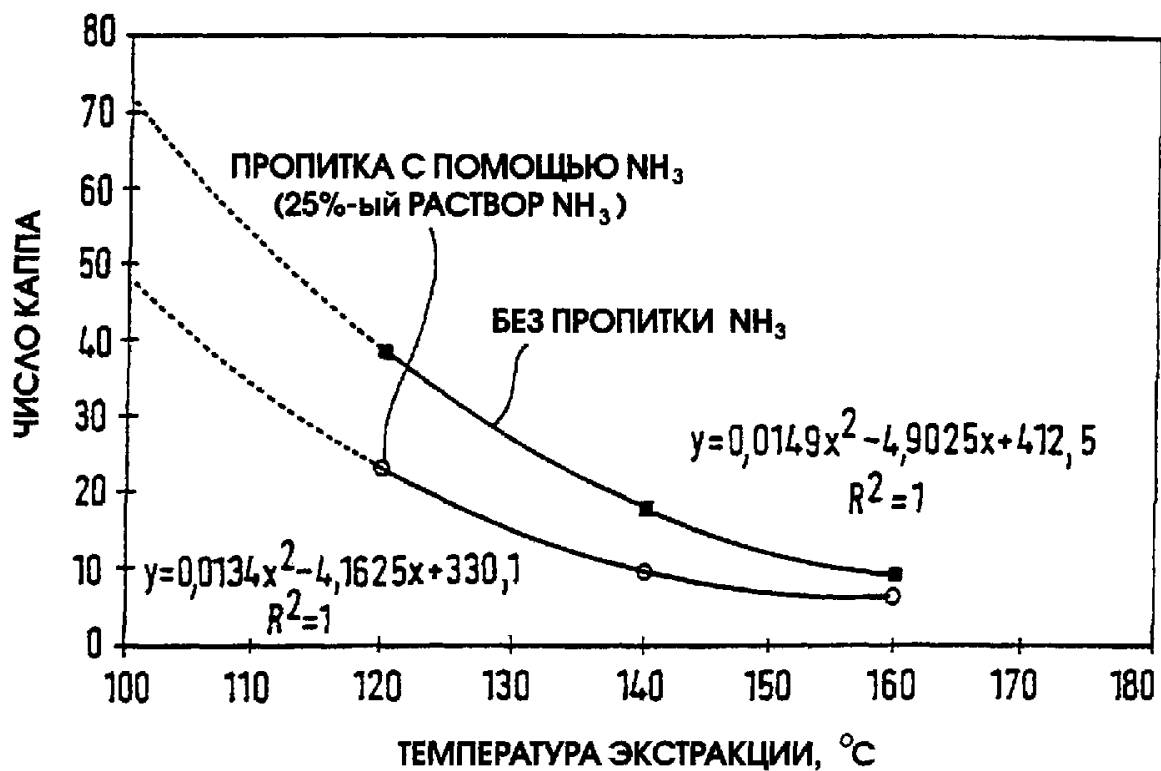
ЭКСТРАКЦИЯ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ



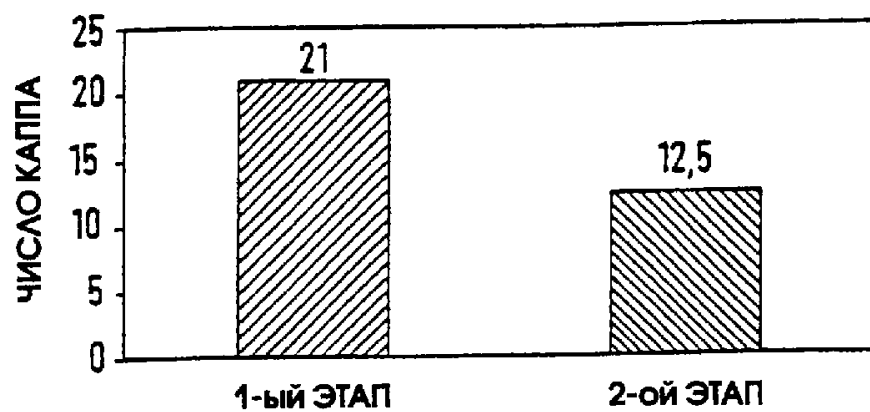
ФИГ. 4



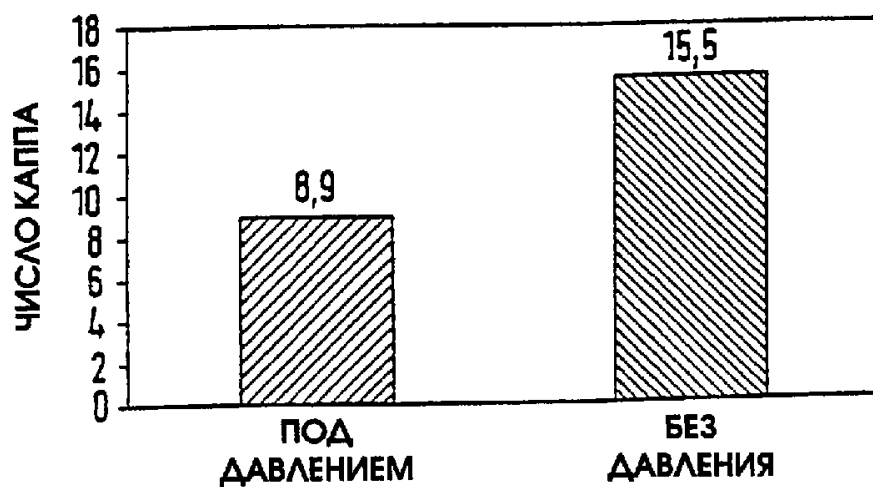
ФИГ. 5



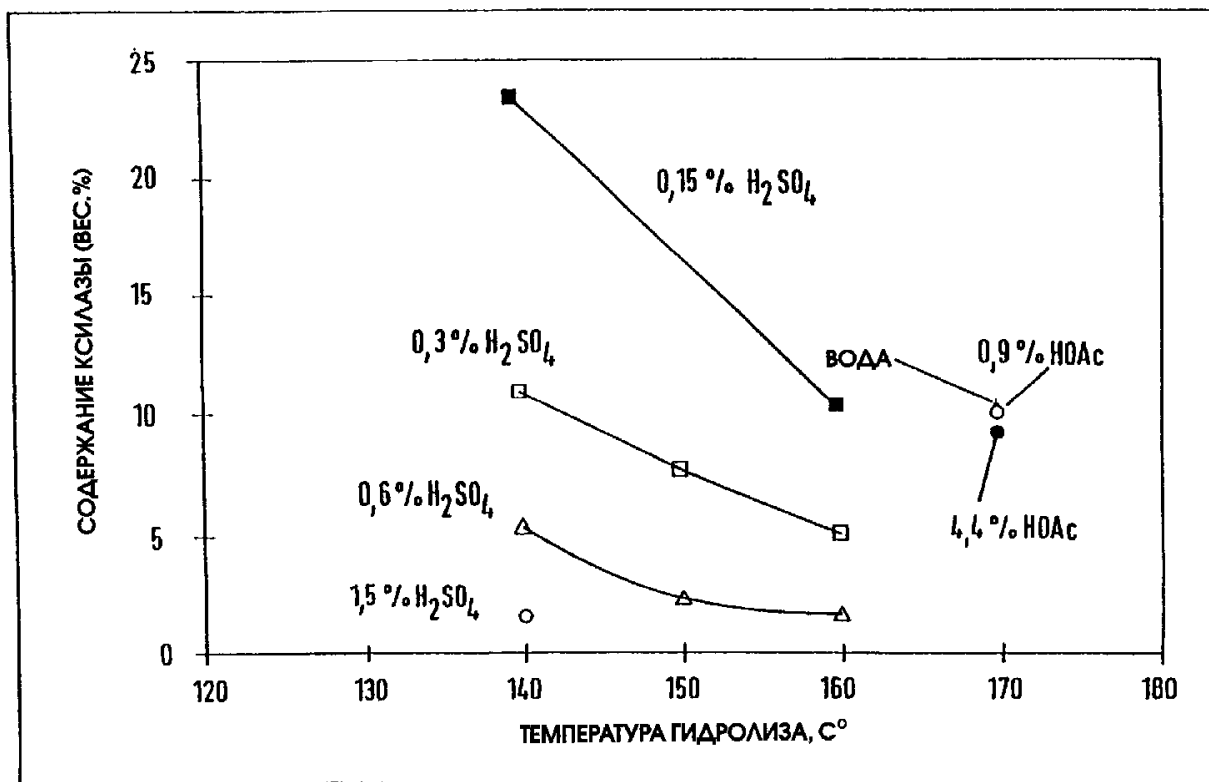
ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8



ФИГ. 9