



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010109383/04, 13.08.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.08.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.08.2007 EP 07015978.5

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2011 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 27.02.2013 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0204354 A1, 10.12.1986. US 3186923 A,
01.06.1965. US 4731491 A, 15.03.1988. SU
355867 A, 02.01.1975.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.03.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2008/006672 (13.08.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/021733 (19.02.2009)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", пат.пов. С.Б.Фелицыной, рег.
№ 303

(72) Автор(ы):

**КЛАЙНЕРТ Майк (NO),
БАРТ Татьяна (Таня) (NO)**

(73) Патентообладатель(и):

**БЕРГЕН ТЕХНОЛОГИОВЕРФОРИНГ
АС (NO)****(54) ОДНОСТАДИЙНАЯ КОНВЕРСИЯ ТВЕРДОГО ЛИГНИНА В ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу конверсии лигнинового материала в жидкий продукт, к жидкому продукту, полученному этим способом, и к применению жидкого продукта. Способ конверсии лигнинового материала в жидкий продукт, включает следующие стадии: (a) обеспечивают лигниновый исходный материал, который содержит менее 50% масс. целлюлозного материала; (b) обрабатывают указанный исходный материал при повышенном давлении в реакционной среде, где температура реакции составляет от 300°C до 450°C, а давление в ходе

реакции составляет от 100 до 500 бар, при этом реакционная среда содержит: (i) по меньшей мере, одну C₁-C₂ карбоновую кислоту и/или ее соли, и/или ее сложные эфиры, (ii) по меньшей мере, один спирт и/или воду, (iii) необязательно алкилирующий агент и (iv) необязательно неорганическую соль, в процессе обработки указанный исходный материал превращается в жидкий продукт, и (c) извлекают жидкий продукт из реакционной среды. Технический результат - обеспечение конверсии лигнинового материала в жидкий продукт, который может использоваться в топливах или для производства органических полимеров. 3

RU 2 4 7 6 5 8 1 C 2

RU 2 4 7 6 5 8 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C10G 1/00 (2006.01)*C07C 37/54* (2006.01)*C07C 37/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010109383/04, 13.08.2008**(24) Effective date for property rights:
13.08.2008

Priority:

(30) Convention priority:

14.08.2007 EP 07015978.5(43) Application published: **20.09.2011 Bull. 26**(45) Date of publication: **27.02.2013 Bull. 6**(85) Commencement of national phase: **15.03.2010**

(86) PCT application:

EP 2008/006672 (13.08.2008)

(87) PCT publication:

WO 2009/021733 (19.02.2009)

Mail address:

103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO**"Sojuzpatent", pat.pov. S.B.Felitsynoj, reg. № 303**

(72) Inventor(s):

KLAJNERT Majk (NO),**BART Tat'jana (Tanja) (NO)**

(73) Proprietor(s):

BERGEN TEKNOLOGIOVERFORING AS (NO)**(54) SINGLE-STEP CONVERSION OF SOLID LIGNIN TO LIQUID PRODUCTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of converting lignin material into a liquid product involves the following steps: (a) providing lignin starting material containing less than 50 wt % cellulose material; (b) treating said starting material at high pressure in a reaction medium, where the reaction temperature ranges from 300°C to 450°C and the reaction pressure ranges from 100 bar to 500 bar, the reaction mixture containing: (i) at least one C₁-C₂ carboxylic

acid and/or salts and/or esters thereof, (ii) at least one alcohol and/or water, (iii) optionally an alkylating agent and (iv) optionally an inorganic salt, wherein during treatment, said starting material is converted to a liquid product, and (c) extracting the liquid product from the reaction medium.

EFFECT: enabling conversion of lignin material to a liquid product which can be used in fuel or in production of organic polymers.

22 cl, 2 tbl, 4 dwg, 4 ex

Настоящее изобретение относится к способу конверсии лигнинового материала в жидкий продукт и к жидкому продукту, полученному этим способом.

Использование биомассы для энергетических целей все чаще становится объектом научных исследований и разработок альтернативных источников энергии.

Необходимость привлечения природных энергоресурсов, которые являются возобновляемыми, повсеместно доступными и не оказывают вредного воздействия на климат, сегодня общепризнанна (1), но конкретные решения этой проблемы все еще находятся в процессе разработки, и перечень вариантов ее решения еще не закрыт и постоянно расширяется.

Производство возобновляемых жидких топлив, пригодных для использования в моторных транспортных средствах, является, пожалуй, наисложнейшей задачей в сфере биотоплива. Скорейшим путем к его повсеместному использованию может стать создание топлива, совместимого с существующей технологией и инфраструктурой моторостроения, что ускорило бы и упростило его практическое освоение в сравнении с такими видами топлива, как водород и электричество, использование которых требует существенных изменений на нескольких уровнях технологии. Этанол, биодизельное топливо (биодизель) (FAME) и биогаз являются наглядными примерами топлива такого рода, однако количества их, вырабатываемые на базе имеющихся в настоящее время ресурсов и технологий, составляют лишь небольшую часть общемировой потребности (2).

Перспективным во всех отношениях предпочтительным сырьем для производства возобновляемых моторных топлив (3) является древесная биомасса. Натуральная древесина - это крупнейший природный ресурс во многих регионах мира, и его практическое использование устойчиво растет. В дополнение к этому, короткороотационное лесоводство может способствовать увеличению доступных ресурсов, не конкурируя при этом с пищевым производством (4) и снижая, тем самым, негативные последствия перемен в землепользовании или интенсивном земледелии, например, в выращивании сои, кукурузы или сахарного тростника.

Производство этанола из углеводных фракций древесины уже близко к промышленному освоению. Однако древесное сырье содержит и другие компоненты: усредненный состав пиломатериалов из ели европейской, или обыкновенной, (*Picea abies*) включает 41% целлюлозы, 28% гемицеллюлозы, 27% лигнина и 4% смол. Таким образом, переработка углеводных фракций оставляет неиспользованным около одной трети материала как малоценный побочный продукт или отход. Это является существенным недостатком с точки зрения экономической эффективности всего процесса в целом.

Вопрос об оптимальном использовании возобновляемых ресурсов предпочтительнее обсуждать в рамках биомассоперерабатывающего предприятия (5, 6), на котором поступающее сырье будет полностью перерабатываться в широкий спектр продуктов. В этом случае можно разработать такую номенклатуру продукции, которая обеспечит максимально возможную общую экономическую эффективность. В рамках этой концепции лигнин и экстрактивные соединения, которые "выбрасываются" как отходы после получения этанола, должны перерабатываться в высокоценные продукты, а не только сжигаться как источник энергии для производственного процесса. Даже 4% смол в сырье могут внести существенный вклад в общую номенклатуру продукции, если из них удастся получить полезные продукты. В более глобальном контексте лигнин, стоящий сразу за целлюлозой, должен рассматриваться как второй многообещающий и имеющийся в изобилии источник

возобновляемого и непрерывно пополняемого углерода.

US 3186923 раскрывает способ повышения выхода ценных низкомолекулярных продуктов - пиролизатов, имеющих высокое содержание кислорода, таких как гваякол, ванилин и катехол, за счет пиролиза природных растительных материалов, таких как древесная кора, отходы древесины и лигнины. Пиролиз проводится в трубчатом реакторе, куда загружается соответствующее количество древесной коры, а в качестве жидкости подается муравьиная кислота. Реакционная смесь нагревается до 450°C при одновременном "промыывании" ее азотом. Процесс идет при пониженном атмосферном давлении от 20 до 100 мм ртутного столба.

AU B1 49 796/79 описывает способ гидролиза лигноцеллюлозного материала муравьиной кислотой в присутствии воды при температурах 60°C-70°C и давлении окружающей среды, при этом гемицеллюлоза превращается в продукт своего гидролиза, целлюлоза превращается в глюкозу, а большая часть содержащегося лигнина растворяется. Затем твердый остаток вводится в реакцию с муравьиной и соляной кислотами, в ходе которой остаточная целлюлоза превращается в глюкозу, а другие полисахариды - в моносахариды. Остатки лигнина собираются после последней стадии и выбрасываются.

FR 2770543 описывает способ производства целлюлозы, лигнина, сахара и уксусной кислоты из целлюлозы древесной коры в качестве исходного материала. Исходный материал смешивается с муравьиной и уксусной кислотами, а затем нагревается до 50°C при давлении окружающей среды. Твердая фракция, содержащая, в основном, целлюлозу, отделяется от органической фазы, которая состоит главным образом из муравьиной кислоты, уксусной кислоты, мономерных сахаров, солюбилизированных полимеров и лигнинов. Жидкая фракция далее не перерабатывается.

Авторы настоящей заявки сосредоточили внимание на конверсии лигнина в жидкости путем пиролиза/сольволиза с целью получения жидких топлив и из этой части сырья. Первоначальной целью является получение органических жидкостей (нефти), которые совместимы с нефтепродуктами и поэтому могут использоваться как присадки в существующих моторных топливах. Для достижения этой цели авторами изобретения в качестве метода термохимической конверсии был выбран пиролиз в закрытой системе в жидкой реакционной среде, поскольку высокое содержание кислорода и преобладание ароматических структур в лигнинах требуют значительного химического превращения для получения стабильных нефтерастворимых жидких продуктов. Упрощенные классические технологии пиролиза, основанные только на применении нагрева, приводят к преимущественному образованию в результате конверсии твердого кокса, точно так же, как в природных условиях богатый лигнином материал в ходе естественных конверсионных процессов превращается в уголь, а не в нефть (7, 8). Более популярные технологии быстрого или сверхбыстрого пиролиза, независимо от применяемого метода нагрева, направлены в первую очередь на получение жидких продуктов. Однако получаемая при этом бионефть или сырая бионефть очень богата кислородом, как и биомасса, из которой она получена, и поэтому она является полярной и зачастую химически не стабильной во времени (9). Предполагается, что и коксообразование будет выше при использовании в качестве сырья лигнина, а не цельной древесины, так что в данном случае технологию быстрого пиролиза вообще нельзя было рассматривать как оптимальную технологию термохимической конверсии.

Большинство исследований по изучению лигнина в рамках получения моторных топлив проводилось с применением методов гидродеоксигенации или

облагораживания цеолитом, которые предусматривают использование газообразного водорода и различных катализаторов для удаления ковалентно связанного кислорода в виде воды (10). В результате недавно проведенного исследования, например, были поданы патентные заявки на "Способ каталитической конверсии лигнина в жидкие биотоплива" (11). Эти способы включают двух- или трехстадийный процесс, в котором природный полимер сначала деполимеризуется сильными основаниями при повышенных температурах, а затем соответствующие моно- или олигомеры подвергаются гидрообработке в присутствии тяжелых и/или переходных металлов и их оксидов. Продукты состоят соответственно из алкилфенолов или алкилбензолов, причем первые, как известно, обладают способностью к повышению октанового числа.

Кроме того, известен способ (12) получения жидких углеводородов путем термомеханического крекинга и гидрогенизации твердого исходного материала, в котором твердый исходный материал и система донора водорода-растворителя реагируют в условиях нестационарного потока в роторном реакторе с модуляцией потока. Система донора водорода-растворителя состоит из воды и смеси углеводородных фракций с температурами кипения от 35°C до 100°C с циркулирующим остатком от фракционирования, который имеет температуру кипения от 450°C до 600°C и температуру затвердевания 20°C.

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа конверсии лигнинового материала в жидкий продукт, в котором недостатки способов предшествующего уровня техники, по меньшей мере, частично устранены.

В общем смысле настоящее изобретение относится к способу разжижения, который направлен на деполимеризацию природного биополимера лигнина в жидкий продукт со значительно пониженным содержанием кислорода, который, вследствие этого, особенно пригоден в качестве присадки в традиционных ископаемых топливах для автомобилей. В процессе конверсии деполимеризация и удаление кислорода в виде образующейся воды осуществляются в одну стадию, что является главным признаком новизны по сравнению с известным в настоящее время многостадийным способом получения жидких продуктов сравнимого качества.

Предпочтительно способ изобретения включает процесс медленного пиролиза или сольволиза, в котором двухфазная система, содержащая жидкую реакционную среду и твердый лигнин, которая может представлять собой, например, остаток от производства этанола из лигноцеллюлозной биомассы (древесины) или отходы целлюлозно-бумажной промышленности (т.е. два вида биомассы, из которых требуемая углеводная фракция, такая как целлюлоза и др., уже удалена) переводится (конвертируется) в другую двухфазную систему, содержащую жидкую водную фазу и жидкую фазу бионефти (продукт изобретения). Фазы можно легко разделить. Твердый побочный продукт (древесный уголь) вообще не образуется или его образуется в очень небольшом количестве, в то время как в известных в настоящее время процессах пиролиза образование такого продукта обычно имеет место. Выход продукта изобретения (бионефти) предпочтительно составляет, по меньшей мере, около 90% или выше в пересчете на массу полученной из твердого лигнина жидкой бионефти.

Количество ковалентно связанного кислорода в жидком продукте значительно снижено, что обуславливает хорошую совместимость жидкого продукта с ископаемыми топливами.

Предпочтительно скорость нагрева в изобретении составляет от 1°C до 30°C/мин, более предпочтительно от, 1°C до 20°C/мин, а время выдержки составляет от двух

минут до нескольких часов.

Схема основных стадий способа для предпочтительного варианта воплощения изобретения представлена на фиг.1.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает способ конверсии
5 лигнинового материала в жидкий продукт, включающий стадии:

(a) обеспечения исходного лигнинового материала,

(b) подвергания указанного исходного материала обработке при повышенном давлении в реакционной среде, содержащей:

10 (i) по меньшей мере, одну C₁-C₂ карбоновую кислоту и/или ее соли, и/или ее сложные эфиры,

(ii) необязательно, по меньшей мере, один спирт и/или воду,

(iii) необязательно алкилирующий агент и

15 (iv) необязательно неорганическую соль,

в которой указанный исходный материал превращается в жидкий продукт, и

(с) получения жидкого продукта из реакционной среды.

В контексте описания "лигнин" и "лигниновый материал" употребляются

взаимозаменяемо и относятся к биомассе-материалу, который представляет собой

20 аморфный трехмерный богатый энергией фенольный биополимер. Лигнин обычно

откадывается почти во всех сосудистых растениях и придает жесткость и прочность

их клеточным оболочкам. Полимерная структура лигнина состоит главным образом

из трех фенилпропаноидных структурных единиц, связанных между собой простыми

25 эфирными и углерод-углеродными связями. Не ограничивающие масштаба

изобретения примеры лигнинового материала могут включать лигнин

сельскохозяйственных растений, лигнин древесины, лигнин из городского мусора,

крафт-лигнин, органосолв-лигнин (выделенный с помощью органических

растворителей) и их комбинации. Предпочтительно твердый лигниновый исходный

30 материал выбирается из лигнина древесины или продуктов ее обработки, таких как

обработанный "паровым взрывом" материал, гидролизный лигнин или

лигносульфонат от целлюлозно-бумажной промышленности и их комбинации.

Примеры лигнинов, которые могут использоваться в настоящем изобретении,

35 показаны в табл.1.

Таблица 1. Лигниновые исходные материалы и их химический состав

Различные промышленные и полученные в научных исследованиях образцы лигнина		С [%]	Н [%]	О [%]	Н/С мол.	Н/О мол.	С/О мол.
5	Органосолв-лигнин (промышленный)	65	5,7	28,7	1,04	3,15	3,02
	Гидролизный лигнин (промышленный)	63	5,7	30	1,08	3,02	2,80
	Щелочной лигнин (промышленный)	59	5,6	33,5	1,13	2,65	2,35
	Лигнин измельчённой древесины	58	5,1	36,2	1,05	2,24	2,13
	Органосолв-лигнин (промышленный, Aldrich)	66,3	5,3	27,9	0,95	3,02	3,17
10	DP510 (промышленный, Bottegaard)	42,0	4,6	47,1	1,31	1,55	1,19
	DP511, сухой (Bottegaard)	47,6	4,3	47,2	1,07	1,44	1,34
	Лигнин измельчённой осиновой древесины (полученный в научных исследованиях, КТН (Королевский технологический университет Швеции))	58,7	5,9	35,3	1,2	2,65	2,22
	Лигнин измельчённой сосновой древесины (полученный в научных исследованиях, КТН)	59,2	6	34,6	1,21	2,75	2,28
	Еловый лигнин (полученный в научных исследованиях, КТН)	61,2	5,8	31,7	1,13	2,9	2,57
15	Берёзовый лигнин (полученный в научных исследованиях, КТН)	54,1	5,5	38	1,21	2,3	1,90
	Осиновый лигнин (полученный в научных исследованиях, КТН)	59,2	5,7	33,2	1,15	1,15	1,82
	Лигнин с EtOH-установки (полученный в научных исследованиях, Лунд)	55,2	6	38,6	1,3	2,47	1,90
	Лигнин с EtOH-установки (полученный в научных исследованиях, колледж Бергена)	63,3	4,7	31,3	0,88	2,38	2,69
	Лигнин с EtOH-установки, ва. (промышленный, SEKAB)	54,8	6,1	39,0	1,32	2,75	1,87
20	Лигнин с EtOH-установки, е. (промышленный, SEKAB)	58,8	6,0	34,4	1,21	2,47	2,28

В способе настоящего изобретения лигниновый материал предпочтительно содержит менее 50% масс., более предпочтительно - менее 30% масс. и наиболее предпочтительно - менее 15% масс. целлюлозного материала.

Способ настоящего изобретения предпочтительно осуществляется в одну стадию. Это означает, что конверсия лигнинового материала в жидкий продукт проводится как единая реакция, предпочтительно не прерываемая, например, промежуточной стадией охлаждения или стадией разделения. Кроме того, способ изобретения предпочтительно проводится в отсутствие добавления газообразного H_2 и/или в отсутствие добавления любого катализатора, например, любого металлсодержащего катализатора.

Обработка согласно изобретению может проводиться при повышенных температурах. Температура реакции предпочтительно составляет от 300°C до 450°C, более предпочтительно от 320°C до 420°C и наиболее предпочтительно от 350°C до 400°C. Реакция проводится как процесс медленного пиролиза, в котором нагрев реакционной смеси осуществляется предпочтительно со скоростью примерно от 1°C до 30°C/мин. Давление в ходе реакции предпочтительно составляет от 100 до 500 бар, более предпочтительно от 100 до 250 бар. В другом варианте воплощения, изобретения предпочтительный диапазон давления составляет от 250 до 400 бар. Время реакции предпочтительно составляет от 2 ч до 100 ч, более предпочтительно от 10 ч до 24 ч. Массовое отношение лигнинового исходного материала к реакционной среде предпочтительно составляет примерно от 1:1 до примерно 1:12, более предпочтительно примерно от 1:2 до примерно 1:10.

Реакционная среда предпочтительно содержит, по меньшей мере, 10%, более предпочтительно от 10% до 100% масс. компонента (i); от 0 до 60% масс. компонента (ii); от 0 до 50% масс. компонента (iii) и от 0 до 10% масс. компонента (iv).

В предпочтительном варианте воплощения изобретения компонент (ii)

присутствует в количестве от 2% до 60% масс., более предпочтительно от 5% до 60% масс.

Компонент (i) реакционной среды включает, по меньшей мере, одну C_1 - C_2 карбоновую кислоту, например, муравьиную кислоту и/или уксусную кислоту, и/или их соли, и/или их сложные эфиры. Предпочтительно компонент (i) реакционной среды включает муравьиную кислоту и/или ее щелочные соли, например, соли лития, натрия и/или калия, и/или ее сложные эфиры, например, ее сложные эфиры с C_1 - C_3 спиртами. В частности, реакционная среда содержит, по меньшей мере, 20%; предпочтительно, по меньшей мере, 30%; более предпочтительно, по меньшей мере, 60% масс. муравьиной кислоты и/или ее щелочных солей, например, солей лития, натрия и/или калия, и/или ее сложных эфиров, например, ее сложных эфиров с C_1 - C_3 спиртами.

Муравьиная кислота может быть получена традиционным путем или путем гидротермической конверсии углеводной биомассы при умеренных температурах (13).

Кроме того, реакционная среда необязательно содержит в качестве компонента (ii), по меньшей мере, один спирт, например, алифатический спирт, предпочтительно, по меньшей мере, один C_1 - C_5 спирт; более предпочтительно, по меньшей мере, один C_1 - C_3 спирт и/или воду. Предпочтительный C_1 - C_3 спирт может выбираться из метанола, этанола, n-пропанола, изопропанола или их смесей. Относительная доля воды в компоненте (ii) предпочтительно составляет менее 10% об. В предпочтительном варианте воплощения изобретения компонент (ii) является техническим спиртом, например, алифатическим спиртом, предпочтительно, по меньшей мере, одним из C_1 - C_5 спиртов; более предпочтительно, по меньшей мере, одним из C_1 - C_3 спиртов, содержащим менее 10%, предпочтительно менее 8%, более предпочтительно менее 5% об. воды.

Далее, реакционная среда необязательно включает в качестве компонента (iii) алкилирующий агент. Алкилирующий агент может выбираться из диметилкарбоната (DMC), гидроксида тетраметиламмония (ТМАН) и/или их комбинаций.

Кроме того, реакционная среда может необязательно включать в качестве компонента (iv) неорганическую соль. Неорганическая соль может выбираться из $NaCl$, $NaHCO_3$, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$ и/или их комбинаций.

По завершении реакции реакционная смесь предпочтительно включает две жидких фазы - органическую фазу, содержащую требуемый продукт, и водную фазу. Кроме этого, могут присутствовать небольшие количества твердых продуктов, например, древесного угля и/или кокса, а также газообразные продукты реакции. Требуемый жидкий органический продукт может отделяться от жидкой фазы традиционными методами, например, в делительной воронке или декантацией. При необходимости водную фазу можно подвергнуть экстракции гидрофобным органическим растворителем с получением органических продуктов, присутствующих в водном слое. Более того, компонент (ii), который присутствует как в водной фазе, так и в фазе маслянистого продукта, можно выделить и повторно ввести в цикл, например, дистилляцией, с целью снижения общей потребности в этих соединениях.

Продукт, полученный способом настоящего изобретения, предпочтительно содержит, например, 50% масс. или более алкил- или полиалкилфенолов, имеющих молекулярную массу от 100 до 250 Да, более предпочтительно от 100 до 200 Да. Основными классами соединений в продукте являются алифатические углеводороды с прямой или разветвленной цепью, содержащие до десяти атомов углерода, и фенолы с одним или более C_1 - C_3 заместителями, но без введенных метоксигрупп.

Количество полифенольных соединений в продукте составляет менее 5% масс.(в пересчете на общее количество продукта), более предпочтительно - менее 3% масс. и даже более предпочтительно - менее 1% масс.

5 Термин "полифенольные соединения" в контексте описания относится к ароматическим соединениям, молекула которых содержит, по меньшей мере, две фенольных гидроксигруппы. Примеры полифенольных соединений включают танины, флавоноиды и катехины.

10 Вышеописанный состав продукта показывает заметно повышенные молярные отношения C/O и H/C по сравнению с использованным источником лигнина (ср. табл.1), которые обуславливают повышенное содержание энергии в продукте относительно исходного материала и делают продукт легко смешивающимся с традиционными топливами.

15 Элементный состав жидкого продукта следующий:
от 60% до 85% C, предпочтительно от 70% до 85% C,
от 6,5% до 15% H, предпочтительно от 10% до 15% H,
от 2% до 25% O, предпочтительно от 2% до 7% O, и
от 0 до 1,0% S.

20 В другом варианте воплощения изобретения элементный состав жидкого продукта следующий:

от 70% до 85% C, предпочтительно от 80% до 85% C,
от 7% до 15% H, предпочтительно от 10% до 15% H,
25 от 2% до 20% O, предпочтительно от 2% до 7% O, и
от 0 до 1,0% S.

Молярные отношения основных элементов H, C и O предпочтительно составляют:
H/C: от 1,3 до 2,2, предпочтительно от 1,6 до 2,2,
H/O: от 10 до 45, предпочтительно от 30 до 45 и
30 C/O: от 5 до 30, предпочтительно от 20 до 30.

Выход жидкого продукта в способе настоящего изобретения предпочтительно составляет, по меньшей мере, 80% масс.; более предпочтительно, по меньшей мере, 90% масс.; наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 95% масс. в пересчете на массу лигнинового исходного материала. Количество твердого продукта, например,
35 древесного угля и/или кокса, предпочтительно составляет менее 20% масс.; более предпочтительно менее 10% масс.; наиболее предпочтительно менее 5% масс. в пересчете на массу лигнинового исходного материала.

Водная фаза, полученная после реакции, может содержать от 0 до 60% масс.,
40 предпочтительно от 0 до 50% масс., более предпочтительно от 0 до 40% масс. и наиболее предпочтительно от 3% до 40% масс. необязательно замещенных фенолов в пересчете на общее количество водной фазы.

Фенольные соединения можно легко экстрагировать из водной фазы с помощью известных растворителей, таких как дихлорметан или толуол, и добавить в
45 полученный продукт с целью увеличения выхода.

При необходимости горючие газы, образующиеся в процессе конверсии, например, водород, монооксид углерода, метан, этан и/или пропан либо их смеси, можно использовать для нагрева на стадии обработки (b).

50 Кроме того, полученный жидкий продукт может использоваться для замены, по меньшей мере, части необязательного спирта в компоненте (ii) с тем, чтобы значительно сократить потребность в дополнительных спиртах в способе.

Настоящее изобретение относится также к жидкому продукту, полученному из

лигнинного материала, в котором элементный состав жидкого продукта следующий:
 от 60% до 85% С, предпочтительно от 70% до 85% С,
 от 6,5% до 15% Н, предпочтительно от 10% до 15% Н,
 от 2% до 25% О, предпочтительно от 2% до 7% О, и
 от 0 до 1,0% S.

В другом варианте воплощения изобретения элементный состав жидкого продукта следующий:

от 70% до 85% С, предпочтительно от 80% до 85% С,
 от 7% до 15% Н, предпочтительно от 10% до 15% Н,
 от 2% до 20% О, предпочтительно от 2% до 7% О, и
 от 0 до 1,0% S.

Молярные отношения основных элементов Н, С и О предпочтительно составляют:
 Н/С: от 1,3 до 2,2, предпочтительно от 1,6 до 2,2,
 Н/О: от 10 до 45, предпочтительно от 30 до 45 и
 С/О: от 5 до 30, предпочтительно от 20 до 30.

Лигнинный продукт, полученный способом настоящего изобретения, может использоваться как добавка к топливу, в частности, к топливу для автотранспортных средств или как сырье для облагораживания совместимых с нефтью топлив и других требующих облагораживания продуктов либо как мономерные фенольные структурные блоки для производства органических полимеров, таких как биопластики или смолы.

Описание фигур

Фиг.1: схема основных стадий способа.

Фиг.2: GC/MS хроматограмма продукта примера 2 с преобладающими в нем алифатическими углеводородами C₆-C₁₀ каркаса и почти полным отсутствием фенолов.

Фиг.3: GC/MS хроматограмма продукта примера 3 с замещенными фенолами, которые составляют основной класс соединений в продукте как в качественном, так и в количественном отношении.

Фиг.4: GC/MS хроматограмма продукта из примера 4, содержащего как алифатические углеводороды, так и фенолы, которые присутствуют в нем в почти равных количествах. Разделение этих фракций удобнее всего проводить колоночной хроматографией или дистилляцией.

Настоящее изобретение объясняется далее с помощью нижеследующих примеров.

Примеры

Экспериментальная часть

Элементный анализ. Все образцы анализировались на элементный состав в режиме одновременного определения С, Н, N, S с помощью системы Vario EL III с использованием гелия в качестве газа-носителя. Количество кислорода рассчитывалось по разнице.

GC/MS-анализ. Анализ жидких образцов проводился с помощью газового хроматографа GC-MSD (HP 5890-11 с автоматическим пробоотборником HP Auto 5890) с WCOT открытой капиллярной колонкой из кварцевого стекла длиной 25 м (серия CP-Sil_8_CB), оборудованного как FID (пламенно-ионизационным), так и HP5971 MSD (масс-селективным) детекторами и контролируемого лабораторной системой данных HPChem. Исследование начиналось при температуре 50°C, которая поддерживалась в течение 2 мин, с последующим нагревом со скоростью 6°C/мин до 320°C. Конечная температура поддерживалась в течение 10 мин. Температура

инжектора была 300°C; FID-детектирование проводилось при 350°C, а MSD-детектор имел температуру 280°C. Соединения идентифицировались с помощью программного обеспечения Agilent MSD и библиотеки NIST 05. Анализ газов проводился на газовом хроматографе GS (HP 6890 серия GC Plus) с капиллярной колонкой серии HP Plot Q, оборудованном FID. Исследование начиналось при температуре 35°C, которая поддерживалась в течение 5 мин, с последующим нагревом со скоростью 10°C/мин до 180°C. Конечная температура поддерживалась в течение 22 мин. Температура инжектора была 150°C; FID-детектирование проводилось при 250°C.

Пример 1

Лигниновый материал (5 г) и жидкая реакционная среда (смесь растворителей компонентов (i) и (ii), состоящая из 15 мл муравьиной кислоты и 20 мл этанола) помещались в реактор высокого давления (резервуар высокого давления на 75 мл без перемешивания содержимого. Parr Instruments, серия 4740). После герметичного запечатывания реактор помещался в печь, которая может иметь электрический нагрев и может быть оборудована вентилятором для поддержания лучшего теплопереноса горячим воздухом. Альтернативно, реактор можно поместить на баню с горячей средой (соль, песок и др.).

Реактор нагревался от комнатной температуры до 380°C и выдерживался при этой температуре и давлении 290 бар в течение 14 часов. Спустя указанное время реакции, реактор вынимался из источника нагрева и охлаждался до температуры окружающей среды, причем охлаждение реактора можно ускорить погружением в холодную воду или орошением холодной водой. После охлаждения реактор открывался, и газы улавливались.

Анализ репрезентативных проб газов показал, что при вышеуказанных условиях образовалась газовая смесь из примерно 8% метана, 36% этана и 35% диоксида углерода. При использовании изопропанола вместо этанола соотношения несколько сдвинулись и, что более важно, вместо этана образовался пропан. Например, реакция 6 г лигнина, 12 мл муравьиной кислоты и 18 мл изопропанола в продолжение 17 ч при 380°C дает газовый состав из примерно 10% монооксида углерода, 15% метана, 30% диоксида углерода и 33% пропана.

После открывания реактора его содержимое разделялось на две фазы в делительной воронке или простой декантацией. Сырая реакционная смесь содержала коричневатый верхний слой, включающий органическую фазу (сырой маслянистый продукт), и прозрачную неокрашенную водную фазу, содержащую некоторое количество фенола. Для увеличения выхода полученных органических продуктов водный слой можно экстрагировать любым гидрофобным органическим растворителем, например, дихлорметаном и/или толуолом.

Остатки муравьиной кислоты и органические растворители, используемые в случае традиционного исследования с экстракцией водного слоя, можно удалить при пониженном давлении. Однако обе фазы показывают pH (~6,5), близкий к нейтральному, что указывает на разложение муравьиной кислоты при температуре реакции.

Полученный маловязкий коричневатый маслянистый продукт, выход которого составил около 85% масс., показал следующий элементный состав и молекулярные соотношения: 77,83% C, 9,2% H, 12,2% O; H/C 1,41, H/O 11,99, C/O 8,50. Количество образовавшегося кокса составило менее 5% (210 мг).

Различные режимы пиролиза обеспечивают получение бионефти со свойствами, указанными в табл.2.

Таблица 2

Мас са обра зца [г]	Компонент. (i) [мл]	Компон. (ii) [мл]	Компо нент (iii) [мл]	T [°C]	T [°C]	C [%]	H [%]	O [%]	H/C мол.	H/O мол.	C/O мол.
3,0 ¹	15 HCO ₂ H	20 EtOH	-	400	16	76,8	13,5	8,9	1,9	20,0	10,0
1,0 ²	4 HCO ₂ H	8 MeOH	-	380	18	80,7	9,0	10,1	1,3	14,1	10,6
1,0 ²	4 HCO ₂ H	8 MeOH	-	380	18	80,7	9,0	10,1	1,3	14,1	10,6
0,7 ²	6 HCO ₂ H	6 EtOH	-	380	54	82,0	10,3	7,3	1,5	22,4	14,9
0,7 ²	4 HCO ₂ H	8 isoPrOH	-	380	14	82,3	12,4	5,2	1,6	30,0	19,0
0,7 ²	2 HCO ₂ H	10 EtOH	2 DMC	380	32	83,0	11,0	5,6	1,5	30,7	20,0
1,0 ²	6 HCO ₂ H	6 EtOH	-	380	14	82,0	10,3	7,3	1,5	22,4	14,9
0,7 ²	6 HCO ₂ H	-	2 DMC	380	14	69,96	7,05	22,30	1,2	5,0	4,2
2,0 ²	3 HCO ₂ H	2,3 isoPrOH 2,3 EtOH 3,0 isoPrOH 2,4 EtOH 9,3 isoPrOH 7,1 EtOH	-	380	16	81,47	8,93	9,32	1,3	15,2	11,6
1,25 ²	3 HCO ₂ H	-	-	380	10,5	79,83	11,77	7,29	1,8	25,6	14,5
3,75 ¹	9 HCO ₂ H	-	-	380	16	73,76	10,24	16,09	1,7	10,1	6,09

¹ Резервуар высокого давления на 75 мл без перемешивания содержимого от Parr Instruments, серия 4740.

² Резервуар высокого давления на 25 мл без перемешивания содержимого от Parr Instruments, серия 4742.

Молекулярный состав органических жидкостей зависит от применяемых условий реакции, главным образом, что касается процентной доли углеводородных продуктов относительно фенолов.

Пример 2

Лигниновый материал (5 г, осиновый лигнин, образец, полученный в научных исследованиях, КТН) и жидкая реакционная среда (смесь растворителей компонентов (i) и (ii), состоящая из 8 мл муравьиной кислоты, 24 мл этанола и 9 мл 2-пропанола) помещались в реактор высокого давления (резервуар высокого давления на 75 мл без перемешивания содержимого, Parr Instruments, серия 4740). После герметичного запечатывания реактор помещался в печь, которая может иметь электрический нагрев и может быть оборудована вентилятором для поддержания лучшего теплопереноса горячим воздухом. Альтернативно, реактор можно поместить на баню с горячей средой (соль, песок и др.).

Реактор нагревался от комнатной температуры до 380°C и выдерживался при этой температуре и давлении 240 бар в течение 19 часов. Спустя указанное время реакции, реактор вынимался из источника нагрева и охлаждался до температуры окружающей среды, причем охлаждение реактора можно ускорить погружением в холодную воду или орошением холодной водой. После охлаждения реактор открывался, и газы улавливались.

Фиг.2 показывает GC/MS хроматограмму полученного маслянистого продукта, в котором преобладают алифатические углеводороды и сложные эфиры в пределах летучести, охватываемых анализом. Более других преобладает 2,4-диметил-гептап. Такой состав особенно подходит для последующего облагораживания моторных топлив.

Пример 3

Лигниновый материал (6 г, лигнин ферментативного гидролиза, промышленный образец, SEKAB) и жидкая реакционная среда (смесь из растворителя компонента (i) и инертного липофильного органического растворителя, добавленного для поддержания высокого давления и не обладающего потенциальной способностью к

реакции с другими компонентами, присутствующими в среде), состоящая из 6 мл муравьиной кислоты и 13 мл гептана, помещались в реактор высокого давления (резервуар высокого давления на 75 мл без перемешивания содержимого, Parr Instruments, серия 4740). После герметичного запечатывания реактор помещался в
 5 печь, которая может иметь электрический нагрев и может быть оборудована вентилятором для поддержания лучшего теплопереноса горячим воздухом. Альтернативно, реактор можно поместить на баню с горячей средой (соль, песок и др.).

10 Реактор нагревался от комнатной температуры до 380°C и выдерживался при этой температуре и давлении 200 бар в течение 15 часов. Спустя указанное время реакции, реактор вынимался из источника нагрева и охлаждался до температуры окружающей среды, причем охлаждение реактора можно ускорить погружением в холодную воду или орошением холодной водой. После охлаждения реактор открывался, и газы
 15 улавливались.

Фиг.3 показывает спектр продуктов, в которых доминируют мономерные фенолы преимущественно с заместителями с метиловыми группами. Монометилфенолы и диметилфенолы преобладают среди других продуктов. Продукты с таким составом
 20 могут стать перспективным исходным материалом для производства фенолов.

Пример 4

Лигниновый материал (6 г, лигнин сильнокислотного гидролиза, образец, полученный в научных исследованиях, Колледж Бергена) и жидкая реакционная среда (смесь растворителей компонентов (i) и (ii), состоящая из 15 мл муравьиной
 25 кислоты и 15 мл 2-пропанола) помещались в реактор высокого давления (резервуар высокого давления на 75 мл без перемешивания содержимого, Parr Instruments, серия 4740). После герметичного запечатывания реактор помещался в печь, которая может иметь электрический нагрев и может быть оборудована вентилятором для
 30 поддержания лучшего теплопереноса горячим воздухом. Альтернативно, реактор можно поместить на баню с горячей средой (соль, песок и др.).

Реактор нагревался от комнатной температуры до 380°C и выдерживался при этой температуре и давлении 300 бар в течение 15 часов. Спустя указанное время реакции, реактор вынимался из источника нагрева и охлаждался до температуры окружающей
 35 среды, причем охлаждение реактора можно ускорить погружением в холодную воду или орошением холодной водой. После охлаждения реактор открывался, и газы улавливались.

На фиг.4 представлен спектр полученного продукта, представляющего собой смесь
 40 двух основных классов соединений примеров 2 и 3. Алифатические соединения преобладают количественно, но и фенольный домен (сложная смесь очень большого числа различных компонентов) при времени выдержки свыше примерно 8 минут присутствует почти в таком же количестве. С точки зрения последующего применения интерес представляет вариант разделения на две фракции. Алифатические соединения
 45 и фенолы очень удобно разделять в хроматографической короткой силиконовой колонке, закрываемой пробкой, с градиентом системы растворителей, например, циклогексана (элюирование алифатических соединений) и циклогексана/этилацетата = 1:1 (элюирование фенолов).

Состав продукта

50 Образцы бионефти, полученные из биополимера лигнина (до 5000 Да), показывают определенное распределение по молекулярной массе. Методами MALDI-ToF (лазерная десорбционно-ионизационная масс-спектрометрия с участием матрицы) и ESI-MS

(электрораспылительная ионизационная масс-спектрометрия) установлено, что максимальные молекулярные массы, по всей вероятности, составляют менее 700 Да, но преобладают молекулярные массы примерно от 200 до 300 Да. Более подробный GC/MS анализ подтвердил, что указанные массы не являются доминирующей фракцией в продукте. Основную фракцию продукта формируют мономерные лигнинные структурные единицы алкил- или полиалкилфенолов и алифатические соединения (от 100 до 250 Да, более предпочтительно от 100 до 200 Да). Удалось обнаружить также небольшое количество продуктов типа продуктов синтеза Фишера-Тропша, но они также составляют минорную фракцию продукта изобретения.

Наличие алкилфенолов имеет особое значение, поскольку эти соединения характеризуются высокими октановыми числами и поэтому могут представлять наибольший интерес как присадки к топливам.

Перечень ссылок

1. J. Goldemberg, *Science* **315**, 808 (2007).
2. F. Demirbas, *Energy Sources* **28**, 1181 (2006).
3. G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **106**, 4044 (2006).
4. C.N. Hamelincka, A.P.C. Faaijb, *Energy Policy* **34**, 3268 (2006).
5. S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali, *Energy & Fuels* **20**, 1727 (2006).
6. A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick Jr., J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* **311**, 484 (2006).
7. D. Mohan, C.U. Jr. Pittman, P.H. Steele, *Energy & Fuels* **20**, 848 (2006).
8. T. Barth, *Organic Geochemistry* **12**, 1495 (1999).
9. A.V. Bridgewater, *Chem. Ind. J.* **91**, 87 (2003).
10. A. Oasmaa, R. Aln, D. Meier, *Biores. Technol.* **45**, 189 (1993).
11. W.W. Zmierzczak, J.D. Miller, WO 2006/119357.
12. Titov, A. WO 03/074632.
13. F. Jin, J. Yun, G. Li, A. Kishita, K. Tohji, H. Enemoto, *Green Chem.* **10**, 612 (2008).

Формула изобретения

1. Способ конверсии лигнинного материала в жидкий продукт, включающий следующие стадии:

(а) обеспечивают лигнинный исходный материал, который содержит менее 50 мас.% целлюлозного материала;

(б) обрабатывают указанный исходный материал при повышенном давлении в реакционной среде, где температура реакции составляет от 300°C до 450°C, а давление в ходе реакции составляет от 100 до 500 бар, при этом реакционная среда содержит:

(i) по меньшей мере, одну C₁-C₂ карбоновую кислоту и/или ее соли, и/или ее сложные эфиры,

(ii) по меньшей мере, один спирт и/или воду, (iii) необязательно алкилирующий агент и (iv) необязательно неорганическую соль, в процессе обработки указанный исходный материал превращается в жидкий продукт, и

(с) извлекают жидкий продукт из реакционной среды.

2. Способ по п.1, в котором лигниновый материал содержит менее 50 мас.%, предпочтительно менее 30 мас.%, целлюлозного материала.

3. Способ по п.1, который проводят в одну стадию.

4. Способ по п.1, который проводят без добавления газообразного водорода (H_2) и/или без добавления катализатора.

5. Способ по п.1, в котором температура реакции составляет от 320°C до 420°C.

6. Способ по п.1, в котором реакцию смесь нагревают со скоростью примерно от 1°C до 30°C/мин.

7. Способ по п.1, в котором давление в ходе реакции составляет от 100 до 500 бар, предпочтительно от 100 до 250 бар.

8. Способ по п.1, в котором время реакции составляет от 2 ч до 24 ч.

9. Способ по п.1, в котором массовое отношение лигнинового материала к реакционной среде составляет от примерно 1:1 до примерно 1:12.

10. Способ по п.1, в котором реакционная среда содержит, по меньшей мере, 10%, предпочтительно от 10 до 100 мас.% компонента (i); не более 60 мас.% компонента (ii); от 0 до 50 мас.% компонента (iii) и от 0 до 10 мас.% компонента (iv).

11. Способ по п.1, в котором компонент (i) реакционной среды включает муравьиную кислоту и/или ее щелочные соли, например соли лития, натрия и/или калия, и/или ее сложные эфиры, например ее сложные эфиры с C_1 - C_3 спиртом.

12. Способ по п.1, в котором реакционная среда содержит, по меньшей мере, 20%; предпочтительно, по меньшей мере, 60 мас.% муравьиной кислоты и/или ее щелочных солей, например солей лития, натрия и/или калия, и/или ее сложных эфиров, например ее сложных эфиров с C_1 - C_3 спиртом.

13. Способ по п.1, в котором алкилирующий агент включает диметилкарбонат (DMC), гидроксид тетраметиламмония (ТМАН) и/или их комбинации.

14. Способ по п.1, в котором неорганическую соль выбирают из $NaCl$, $NaHCO_3$, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$ и/или их комбинаций.

15. Способ по п.1, в котором элементный состав жидкого продукта следующий: от 60% до 85% С, предпочтительно от 70% до 85% С, от 6,5% до 15% Н, предпочтительно от 10% до 15% Н, от 2% до 25% О, предпочтительно от 2% до 7% О, и от 0 до 1,0% S.

16. Способ по п.1, в котором жидкий продукт имеет молярное отношение:

Н/С: от 1,3 до 2,2, предпочтительно от 1,6 до 2,2,

Н/О: от 10 до 45, предпочтительно от 30 до 45 и

С/О: от 5 до 30, предпочтительно от 20 до 30.

17. Способ по п.1, в котором выход жидкого продукта составляет, по меньшей мере, 80 мас.%; предпочтительно, по меньшей мере, 90 мас.% в пересчете на массу лигнинового исходного материала.

18. Способ по п.1, в котором количество твердого продукта, например древесного угля и/или кокса, составляет менее 20 мас.%, предпочтительно менее 10 мас.% в пересчете на массу лигнинового исходного материала.

19. Способ по п.1, в котором газы, образующиеся в процессе конверсии, используют для нагрева на стадии обработки (b).

20. Жидкий продукт, полученный из лигнинового материала способом по любому из предшествующих пп.1-19, в котором элементный состав жидкого продукта следующий:

от 60% до 85% С, предпочтительно от 70% до 85% С,
от 6,5% до 15% Н, предпочтительно от 10% до 15% Н,
от 2% до 25% О, предпочтительно от 2% до 7% О, и
от 0 до 1,0% S,

5 при этом жидкий продукт содержит алифатические углеводороды с прямой и разветвленной цепью, содержащие до десяти атомов углерода, и фенолы с одним или более С1-С3 заместителями, но без введенных метокси-групп.

21. Жидкий продукт по п.20, в котором жидкий продукт имеет молярное отношение:
10 Н/С: от 1,3 до 2,2, предпочтительно от 1,6 до 2,2,
Н/О: от 10 до 45, предпочтительно от 30 до 45 и
С/О: от 5 до 30, предпочтительно от 20 до 30.

22. Применение жидкого продукта по п.20 в качестве добавки к топливу, в частности к топливу для автомобилей или в качестве сырья для облагораживания
15 совместимых с нефтью топлив и других требующих облагораживания продуктов, или в качестве мономерных структурных блоков для производства органических полимеров.

20

25

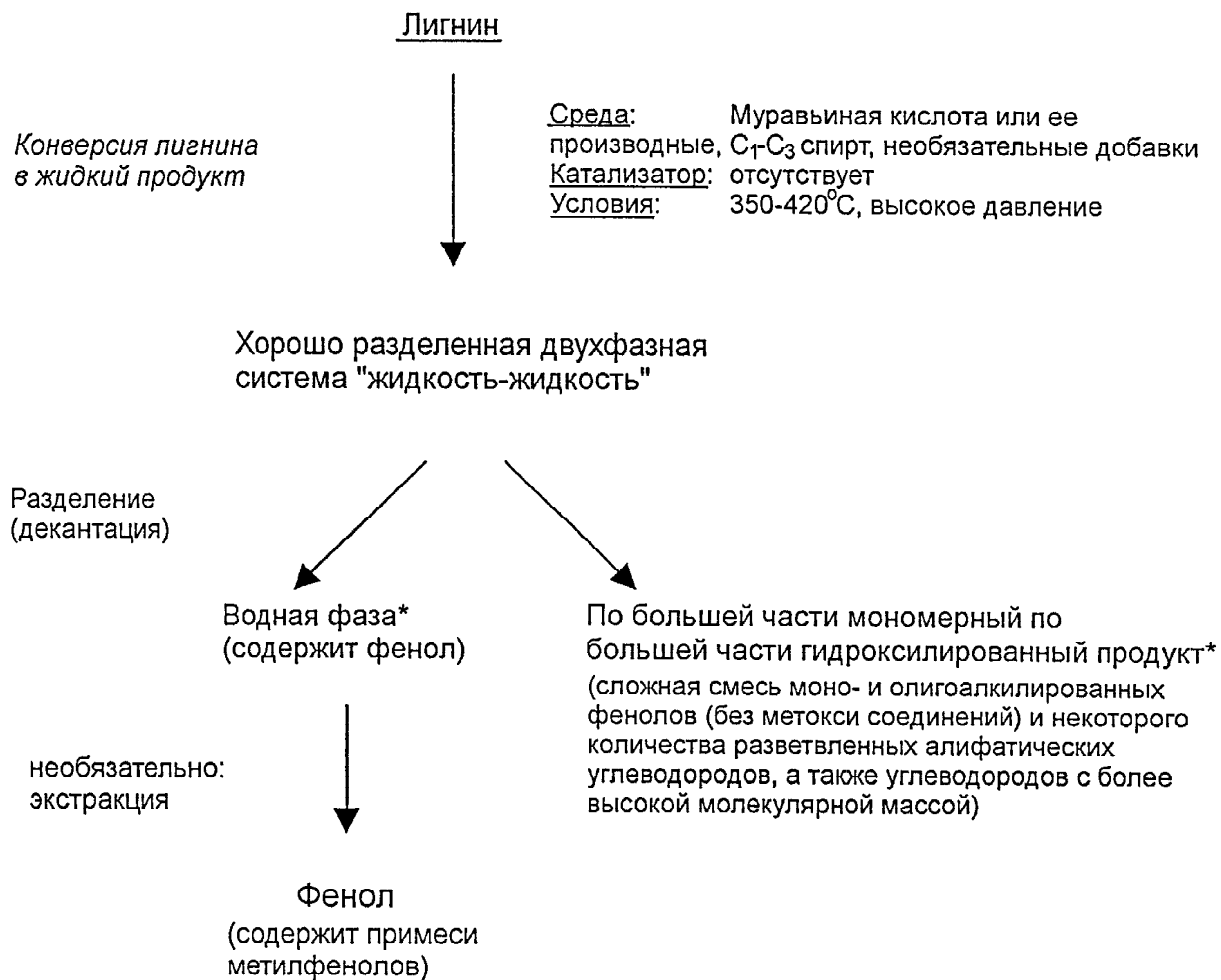
30

35

40

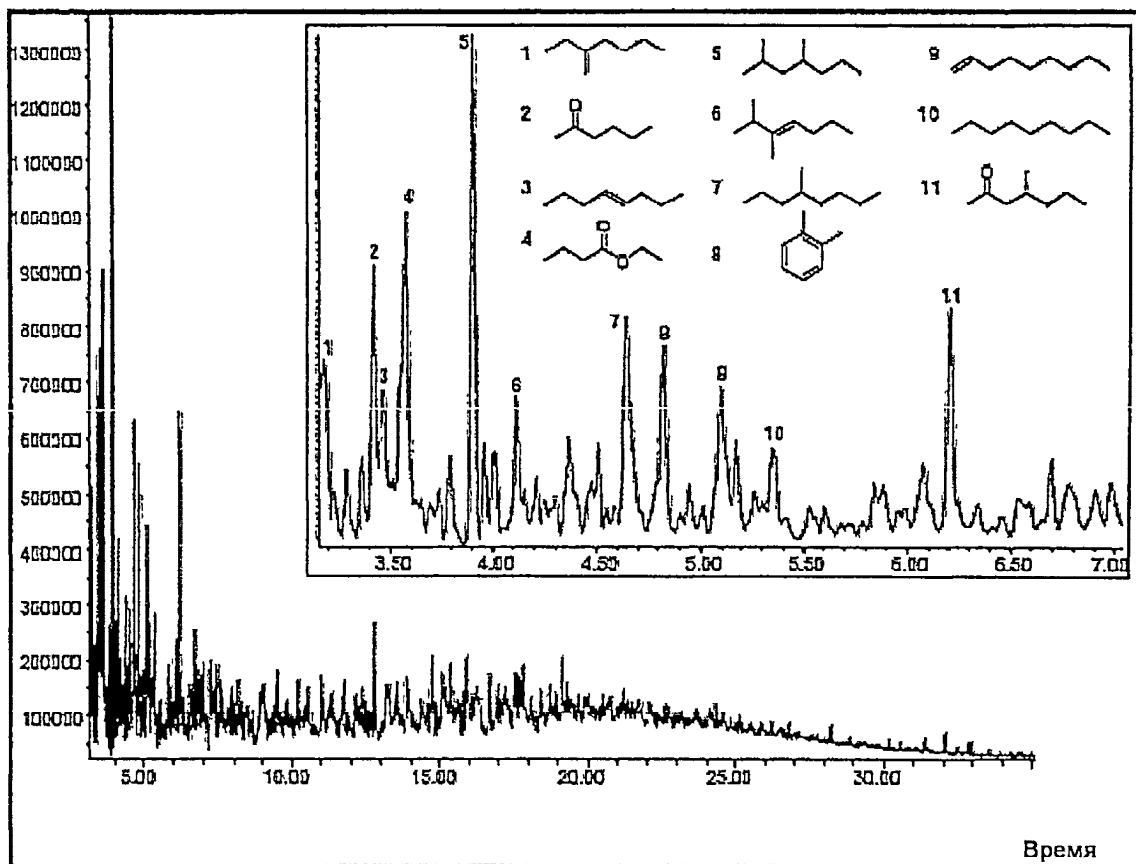
45

50

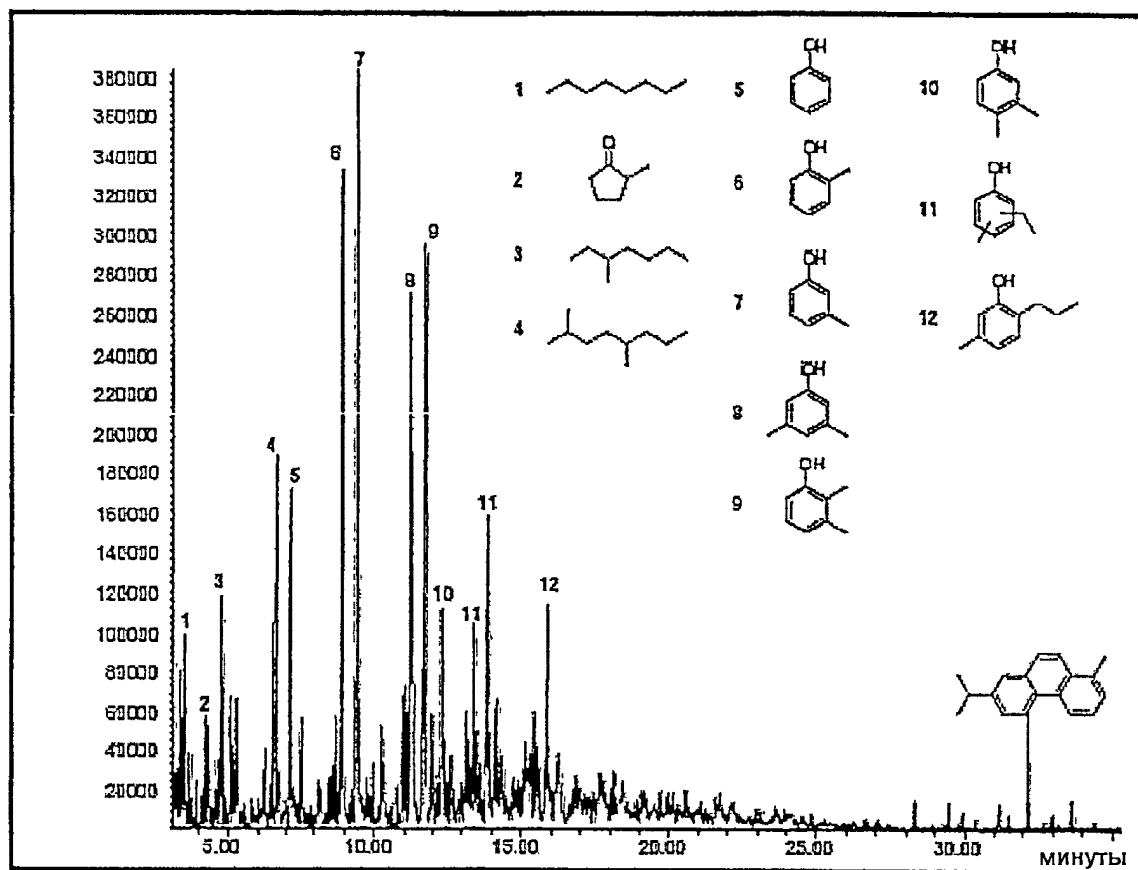


*: И водная фаза, и фаза маслянистого продукта содержат соразтворитель (C₁-C₃ спирт), который может быть отделен и отправлен на рецикл.

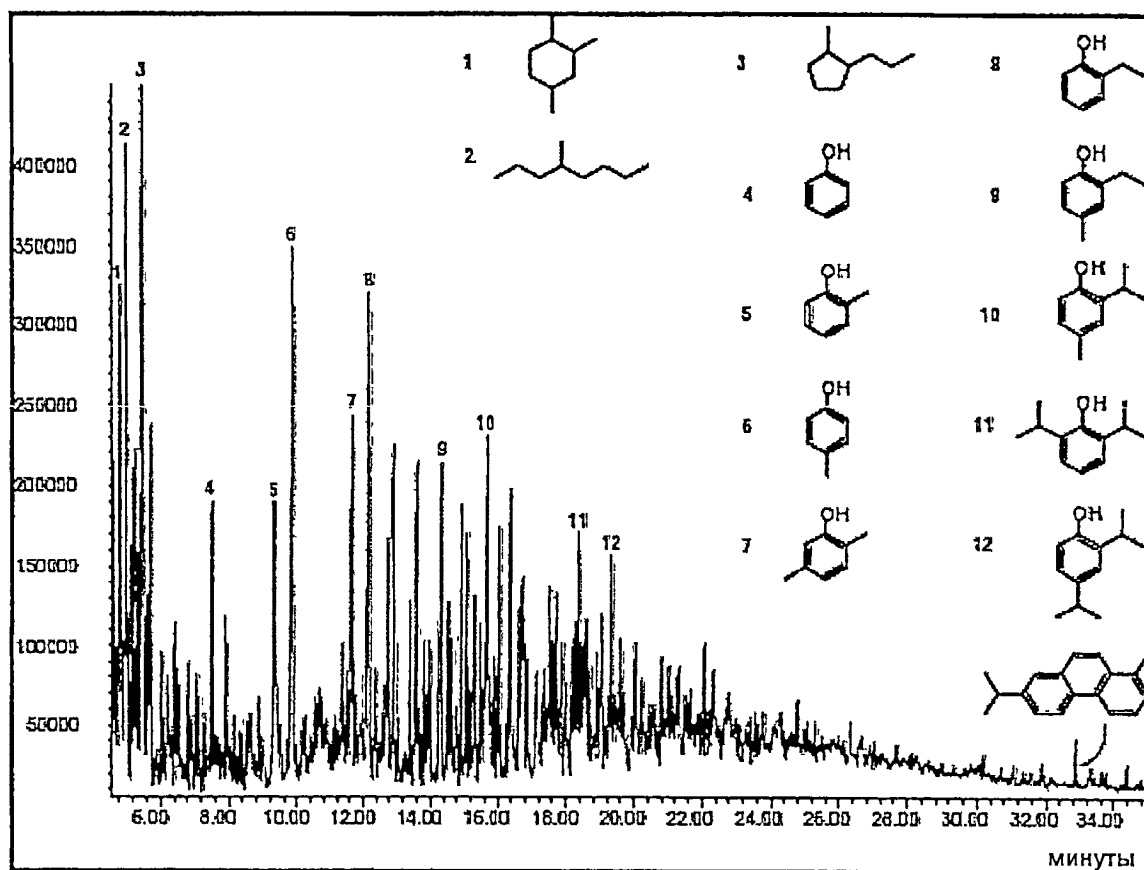
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4