



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0053552

(51)^{2020.01} **C08B 37/00**; D21H 11/02; C08L 97/00; (13) **B**
D21C 3/00; C08H 8/00; C08L 5/14

(21) 1-2020-04821

(22) 19/02/2019

(86) PCT/EP2019/054103 19/02/2019

(87) WO2019/162277 29/08/2019

(30) 18305175.4 20/02/2018 EP

(45) 25/11/2025 452

(43) 25/03/2021 396A

(73) COMPAGNIE INDUSTRIELLE DE LA MATIERE VEGETALE - CIMV (FR)
11-11bis rue Louis Philippe 92200 Neuilly sur Seine, France

(72) BENJELLOUN MLAYAH, Bouchra (FR); DELMAS, Michel (FR).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT LIGNIN VÀ HEMIXENLULOZA TỪ NGUYÊN
LIỆU LIGNOXENLULOZA THỰC VẬT VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT
ĐƯỜNG

(21) 1-2020-04821

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất lignin và hemixenluloza từ nguyên liệu lignoxenluloza thực vật, phương pháp này bao gồm các bước: (a) cho nguyên liệu lignoxenluloza thực vật tiếp xúc với dung dịch chiết trong nhiều hơn 2 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 95°C đến 110°C, nhờ đó thu được phân đoạn rắn và phân đoạn lỏng, (b) tách phân đoạn rắn và phân đoạn lỏng, (c) cô phân đoạn lỏng sao cho thu được phân đoạn lỏng đã được cô, (d) trộn các phần trọng lượng bằng nhau của nước với phân đoạn lỏng đã được cô sao cho thu được huyền phù chứa các hạt rắn trong huyền phù trong môi trường lỏng, (e) tách các hạt và môi trường của huyền phù nêu trên, (f) thu hồi các hạt của huyền phù nêu trên nhờ đó thu được phân đoạn chứa lignin được gọi là phân đoạn lignin hóa, (g) thu hồi môi trường của huyền phù nêu trên nhờ đó thu được phân đoạn chứa hemixenluloza được gọi là phân đoạn hemixenluloza.

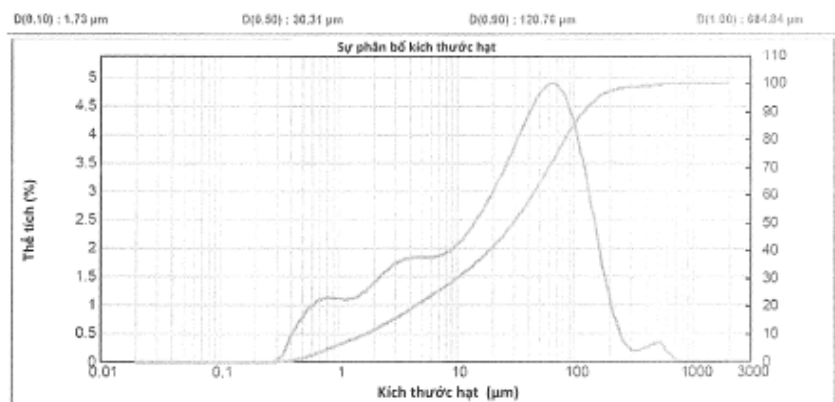


FIG. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất lignin và hemixenluloza từ nguyên liệu lignoxenluloza thực vật và đến lignin và hemixenluloza được sản xuất từ phương pháp này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Công nghiệp nguyên liệu lignoxenluloza đã trở thành công nghệ xanh, có thể thay thế cho nguồn tài nguyên hóa thạch. Loại nguyên liệu này là loại polyme sinh học có sẵn nhiều nhất trong tự nhiên với sản lượng khoảng $1,3 \times 10^{10}$ tấn mỗi năm.

Lignoxenluloza là một thuật ngữ chung biểu thị nguyên liệu tổng hợp tự nhiên mang lại hình dạng và cấu trúc cho thực vật. Nó là sự kết hợp của ba polyme sinh học tự nhiên, đó là:

- xenluloza, là một polysacarit điều hòa lập thể được tạo thành từ sự polyme hóa D- glucoza thành β -1,4-glucoza;
- lignin, là polyphenol được tạo thành từ sự polyme hóa rượu alyl phenolic; và
- hemixenluloza, là các polysacarit được tạo thành từ sự polyme hóa các loại đường có năm nguyên tử cacbon như xyloza và arabinoza và/hoặc có sáu nguyên tử cacbon như glucoza và mannoza.

Tỷ lệ và sự phân bố của các loại đường khác nhau phụ thuộc vào loại thực vật được đề cập. Do đó, hemixenluloza của cây hàng năm và của gỗ cứng, với tỷ lệ rất lớn,

xyloza là monome chính, trong khi monome chính của hemixenluloza của gỗ mềm là manosa.

Nguyên liệu lignoxenluloza có thể được chuyển hóa thành các dẫn xuất khác nhau như giấy, nhiên liệu sinh học, hóa chất, v.v ..

Lignoxenluloza đảm bảo sự ổn định thủy phân và độ bền cấu trúc cho thành tế bào của cây và có khả năng chống phân hủy cao. Tình trạng mạnh mẽ hay "ngoan cố" này là do sự liên kết chéo giữa xenluloza và hemixenluloza và lignin thông qua các liên kết este và ete. Để sản xuất các dẫn xuất lignoxenluloza, trước tiên cần phải phân đoạn nguyên liệu này thành các chất trung gian phản ứng như xenluloza, hemixenluloza và lignin.

Tuy nhiên, các phương pháp xử lý nguyên liệu lignoxenluloza thường ưu tiên một trong những chất trung gian này gây bất lợi cho các phương pháp khác dẫn đến kết quả hiệu suất tổng thể của phương pháp xử lý này là không đủ về mặt sinh thái và kinh tế. Đặc biệt, xenluloza là sản phẩm phụ phổ biến nhất của nguyên liệu lignoxenluloza thường được ưu tiên hơn hemixenluloza và lignin và các phương pháp xử lý nguyên liệu lignoxenluloza đã biết tạo ra hiệu suất kém và/hoặc chất lượng kém của lignin hoặc hemixenluloza.

Ví dụ, một số phương pháp xử lý nguyên liệu lignoxenluloza được thực hiện bằng cách cho nguyên liệu này tiếp xúc với dung dịch kiềm chứa natri hydroxit hoặc canxi hydroxit. Tuy nhiên, phương pháp kiềm hóa này làm thay đổi lignin và hemixenluloza.

Việc xử lý cũng có thể bao gồm một bước chiết axit, ví dụ như với axit sulfuric hoặc axit phosphoric. Các axit này rất ăn mòn lò phản ứng. Hơn nữa, bước chiết axit này hình thành các sản phẩm phụ ngoài ý muốn và dẫn đến một quá trình thủy phân không được kiểm soát.

Một cách khác là sử dụng axit formic hoặc hỗn hợp axit formic và axit axetic. Phương pháp này được bộc lộ trong công bố đơn quốc tế số WO00/68494 của Compagnie Industrielle de la Matiere Vegetale (CIMV). Mặc dù phương pháp này cho phép thu được các sản phẩm trung gian có chất lượng cao hơn, nhưng nó vẫn có tính ăn mòn lò phản ứng cao và hiệu quả toàn thể của phương pháp có thể được cải thiện hơn nữa.

Theo quan điểm trên, vẫn cần một phương pháp xử lý nguyên liệu lignoxenluloza thực vật để đạt được hiệu suất cao của các chất trung gian như hemixenluloza và/hoặc lignin với chất lượng tốt và có thể dễ dàng chuyển hóa thành dẫn xuất lignoxenluloza cuối cùng

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, Tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng một tỷ lệ nhất định của axit axetic, axit formic và nước, chất lượng của lignin và hemixenluloza đã tăng lên và hiệu suất của hemixenluloza và lignin được chiết ra vẫn cao. Do đó, lignin thu được là tuyến tính, không tái tổ hợp, có khối lượng phân tử thấp. Hemixenluloza cũng có chất lượng rất cao với nồng độ furfural rất thấp và có giá trị gia tăng cao.

Do đó, mục đích của sáng chế là tạo ra phương pháp sản xuất lignin và hemixenluloza từ nguyên liệu lignoxenluloza thực vật, phương pháp này bao gồm các bước:

(a) cho nguyên liệu lignoxenluloza thực vật tiếp xúc với dung dịch chiết chứa:

- axit axetic với lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 70% trọng lượng,
- axit formic với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng, và
- nước với lượng nằm trong khoảng từ 15% đến 25% trọng lượng,

trong nhiều hơn 2 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 95°C đến 110°C, nhờ đó thu được phân đoạn rắn và phân đoạn lỏng,

(b) tách phân đoạn rắn và phân đoạn lỏng,

(c) cô phân đoạn lỏng sao cho thu được phân đoạn lỏng đã được cô chứa chất khô với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 60% đến 70% trọng lượng,

(d) trộn các phần trọng lượng bằng nhau của nước với phân đoạn lỏng đã được cô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C và 60°C sao cho thu được huyền phù chứa các hạt rắn trong huyền phù trong môi trường lỏng,

(e) tách các hạt và môi trường của huyền phù nêu trên,

(f) thu hồi các hạt của huyền phù nêu trên, nhờ đó thu được phân đoạn chứa lignin được gọi là phân đoạn lignin hóa,

(g) thu hồi môi trường của huyền phù nêu trên nhờ đó thu được phân đoạn chứa hemixenluloza được gọi là phân đoạn hemixenluloza.

Phương pháp theo sáng chế đặc biệt thích nghi tốt cho việc sản xuất ở quy mô cao. Nồng độ thấp của axit formic ngăn ngừa sự ăn mòn của lò phản ứng. Hơn nữa, do tỷ lệ cụ thể của dung dịch chiết, nhiệt độ của bước chiết là lớn hơn nhiệt độ tự bốc cháy. Do đó, nguy cơ của một vụ nổ là tránh được.

Đối với nồng độ của nước, đó là một dấu hiệu chủ chốt cho hiệu suất tổng thể của phương pháp. Thật vậy, với tốc độ không đổi của axit formic, hiệu suất của bước chiết thay đổi mạnh mẽ tùy thuộc vào tỷ lệ của nước. Khi tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng của nước thấp hơn tỷ lệ phần trăm tối ưu, vẫn duy trì được nồng độ của lignin còn lại cao hơn trong phân đoạn rắn là cao. Nhưng nếu tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng của nước cao hơn tỷ lệ tối ưu thì lượng lignin còn lại trong phân đoạn rắn cũng cao. Do đó, do một số tính

chất của lignin, phương pháp theo sáng chế cho phép thu được hiệu suất tách lignin cao do phạm vi nồng độ nước cụ thể của nó trong nước.

Hơn nữa, lignoxenluloza được xử lý bằng phương pháp theo sáng chế không tạo ra các sản phẩm phụ không dự tính trước như furfural trong phân đoạn lỏng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 cho thấy sự phân tán kích thước hạt đối với huyền phù thu được ở chế độ liên tục.

Fig. 2 cho thấy sự phân tán kích thước hạt đối với huyền phù thu được ở chế độ theo mẻ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất lignin và hemixenluloza từ nguyên liệu lignoxenluloza thực vật

Nguyên liệu lignoxenluloza thực vật có thể ví dụ đến từ các cây trồng hàng năm. Khái niệm "cây trồng hàng năm" được hiểu là cây bất kỳ có đời sống thực vật theo thứ tự một năm. Cây trồng hàng năm có thể là, ví dụ như cây ngũ cốc, cây bông, cây gai dầu, cây lanh, cây mía, cây lúa miến hoặc cây sậy.

Nguyên liệu lignoxenluloza thực vật có thể là toàn bộ cây trồng, một phần của các cây trồng này, ví dụ như thân cây, hoặc các đồng sản phẩm từ các quy trình công nghiệp nhằm sản xuất thực phẩm như rơm hoặc bã mía. Rơm ngũ cốc có thể là lúa mì, lúa mạch, lúa mạch đen, yến mạch, lúa mì đen (*triticale*: một loại lúa mì lai giữa lúa mì và lúa mạch đen, có hàm lượng protein cao) hoặc rơm lúa. Bã mía có thể là bã đường mía hoặc bã đường lúa mía.

Phương pháp theo sáng chế là thích hợp để xử lý tất cả các loại nguyên liệu lignoxenluloza thực vật thậm chí cả khi các nguyên liệu lignoxenluloza thực vật này có tỷ lệ và sự phân bố xenluloza, hemixenluloza, và lignin rất khác nhau. Cụ thể, quá trình này có thể sử dụng rơm và bã mía có giá trị kinh tế đặc biệt có thể được coi là sản phẩm thuộc loại thứ hai mà không có giá trị lớn.

Theo một phương án, bước (a) cho nguyên liệu lignoxenluloza thực vật tiếp xúc với dung dịch chiết, còn được gọi là sau đây bước chiết, được thực hiện trước bước nghiền nguyên liệu lignoxenluloza thực vật sao cho khử nó thành các đoạn, ví dụ, thành các đoạn có chiều dài gần như nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20cm. Trước bước chiết (a), còn có thể thực hiện việc ngâm sơ bộ nguyên liệu lignoxenluloza thực vật với dung dịch chứa axit formic và axit axetic, tốt hơn là dung dịch chiết theo sáng chế. Bước ngâm có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 65°C đến 80°C. Bước ngâm bằng cách nhúng có thể được thực hiện trong khoảng thời gian từ 10 phút đến 30 phút.

Bước thứ nhất của phương pháp sản xuất lignin và hemixenluloza từ nguyên liệu lignoxenluloza thực vật theo sáng chế là bước (a) bao gồm:

cho nguyên liệu lignoxenluloza thực vật tiếp xúc với dung dịch chiết chứa:

- axit axetic với lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 70% trọng lượng,
- axit formic với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng, và
- nước với lượng nằm trong khoảng từ 15% đến 25% trọng lượng,

trong nhiều hơn 2 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 95°C đến 110°C, nhờ đó thu được phân đoạn rắn và phân đoạn lỏng.

Theo một phương án, dung dịch chiết chứa:

- axit axetic với lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 70% trọng lượng,

- axit formic với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng, và
- nước với lượng nằm trong khoảng từ 15% đến 25% trọng lượng.

với điều kiện dung dịch chiết không chứa axit axetic với lượng nằm trong khoảng từ 55%, axit formic với lượng nằm trong khoảng từ 30% đến nước với lượng nằm trong khoảng từ 15%.

Tốt hơn là, dung dịch chiết chứa axit axetic với lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 60% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 52,5% đến 57,5%.

Tốt hơn là, dung dịch chiết chứa axit formic với lượng nằm trong khoảng từ 25% đến 35% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 27,5% đến 32,5%.

Tốt hơn là, dung dịch chiết chứa nước với lượng nằm trong khoảng từ 15% đến 20% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 15% đến 17,5%, tốt nhất hơn là từ 15% đến 16%.

Theo một phương án được ưu tiên, dung dịch chiết chứa:

- axit axetic với lượng nằm trong khoảng từ 50% đến 60% trọng lượng,
- axit formic với lượng nằm trong khoảng từ 25% đến 35% trọng lượng, và
- nước với lượng nằm trong khoảng từ 15% đến 20% trọng lượng.

Theo một phương án được ưu tiên, dung dịch chiết chứa axit axetic, axit formic và nước. Theo phương án này, sự có mặt của thành phần bổ sung bất kỳ trong dung dịch chiết là bị loại trừ.

Thông thường, bước chiết (a) được thực hiện ở áp suất khí quyển.

Theo một phương án được ưu tiên, khoảng thời gian của bước chiết (a) là lớn hơn 2,5 giờ. Thật vậy, trái ngược với phương pháp của các giải pháp kỹ thuật đã biết trước

đây với axit axetic và axit formic, phương pháp theo sáng chế mềm dẻo hơn và thời gian của nó cần lớn hơn 2 giờ để tạo ra hiệu suất tối đa của các sản phẩm trung gian có chất lượng cao. Tốt hơn nữa là, khoảng thời gian của bước chiết (a) là nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 4 giờ, tốt nhất hơn là nằm trong khoảng từ 3 giờ đến 3,5 giờ. Phạm vi thời gian được ưu tiên này cho phép tạo ra hiệu suất tối đa chất trung gian mà không làm giảm lignin và hemixenluloza. Khoảng thời gian này cũng cho phép chọn lọc tốt hơn trong quá trình thủy phân các polysacarit. Hơn nữa, bước chiết (a) trong thời gian từ 3 đến 3,5 giờ tạo ra lignin và hemixenluloza có chất lượng cao.

Phân đoạn rắn chứa xenluloza trong khi đó phân đoạn lỏng chứa lignin và hemixenluloza.

Do đó, phương pháp theo sáng chế bao gồm bước (b) là bước tách phân đoạn rắn và phân đoạn lỏng. Bước này có thể tách lignin và hemixenluloza từ xenluloza. Phương pháp theo sáng chế đặc biệt hiệu quả trong việc tạo ra hiệu suất cao của các chất trung gian qđang uan tâm trong phân đoạn lỏng, tức là hemixenluloza và lignin.

Ngoài bước (b), phân đoạn lỏng được cô sao cho thu được phân đoạn lỏng đã được cô chứa chất khô với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 60% đến 70% trọng lượng, tốt hơn là 65% trọng lượng. Theo một phương án được ưu tiên, bước (c) là bước cô phân đoạn lỏng được thực hiện bằng cách làm bay hơi.

Tiếp theo, trong bước (d), nước được trộn trong các phần trọng lượng bằng nhau của nước với phân đoạn lỏng đã được cô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C, tốt hơn là ở 55°C sao cho thu được huyền phù chứa các hạt rắn trong huyền phù trong môi trường lỏng.

Hỗn dịch thu được là ổn định.

Theo một phương án, phân đoạn lỏng đã được cô được đưa vào nước. Theo một phương án, bước trộn được thực hiện bằng cách xoay.

Tốt hơn là bước (d) của bước trộn nước với phân đoạn lỏng đã được cô được thực hiện ở chế độ liên tục. Máy phân tán có thể được tiếp nước liên tục và chất lỏng cô đặc ở đó chúng được trộn liên tục. Chế độ liên tục cho phép huyền phù có độ ổn định và tính đồng nhất cao. Đặc biệt là sự đồng nhất về kích thước của các hạt rắn và độ ổn định tốt hơn so với khi phân tán được thực hiện ở chế độ theo mẻ. Khi một quy trình ở chế độ hàng loạt, có nghĩa là vật liệu được xử lý được xử lý theo các mẻ liên tiếp, tức là luồng nguyên liệu được xử lý là tuần tự (từng mẻ).

Khi quy trình ở chế độ liên tục, có nghĩa là nguyên liệu được xử lý được xử lý liên tục, tức là dòng nguyên liệu được xử lý và sản phẩm là liên tục.

Theo phương án của sáng chế, trong đó bước (d) của bước trộn nước với phân đoạn lỏng đã được cô được thực hiện ở chế độ theo mẻ, một lượng nước xác định và phân đoạn lỏng cô đặc được trộn, ví dụ như trong một thiết bị phản ứng có khuấy.

Theo phương án của sáng chế, trong đó bước (d) của bước trộn nước với phân đoạn lỏng đã được cô được thực hiện ở chế độ liên tục, nước và phân đoạn lỏng đã được cô được trộn liên tục ví dụ với chất phân tán, để tạo ra huyền phù của các hạt lignin. Như đã đề cập ở trên, kết quả từ chế độ liên tục mà các hạt lignin được tạo ra có độ ổn định được cải thiện và sự đồng nhất về kích thước.

Các hạt và môi trường của huyền phù nêu trên được tách ra. Việc tách này tốt hơn nên được thực hiện bằng cách lọc, ví dụ sử dụng máy ép lọc. Sau đó, phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm bước rửa các hạt của huyền phù đã được tách ra khỏi môi trường của huyền phù bằng dung dịch nước. Tốt hơn là, nồng độ axit của dung dịch nước thấp hơn 2% trọng lượng của axit. Dung dịch nước tốt hơn là nước.

Theo một phương án, bước (e) của bước tách các hạt và môi trường của huyền phù bao gồm các bước:

(1) lọc huyền phù sao cho thu được bánh lọc và dịch lọc,

(2) thu hồi dịch lọc,

(3) trộn ít nhất một phần của bánh lọc với dung dịch nước sao cho thu được thể phân tán chứa các hạt được phân tán trong huyền phù trong pha liên tục,

(4) lọc thể phân tán thu được ở bước (3) sao cho thu được bánh lọc và dịch lọc;

(5) lặp lại các bước (2) đến (4) ít nhất một lần,

(6) thu hồi bánh lọc.

Theo một phương án được ưu tiên, ở bước (3) tất cả bánh lọc được trộn với dung dịch nước.

Dịch lọc chứa hemixenluloza và bánh lọc chứa lignin. Do đó, bước rửa bánh lọc bằng dung dịch nước có thể thu hồi được năng suất cao của hemixenluloza. Bánh lọc được thu hồi ở bước (6) chứa lignin chất lượng cao. Hơn nữa, việc rửa bánh lọc làm giảm độ axit của bánh.

Theo một phương án được ưu tiên, bước (e) của bước tách các hạt và môi trường của huyền phù bao gồm các bước:

(1') lọc huyền phù sao cho thu được bánh lọc thứ nhất và dịch lọc thứ nhất,

(2') thu hồi bánh lọc thứ nhất,

(3') trộn ít nhất một phần của, tốt hơn là tất cả, bánh lọc thứ nhất với dung dịch nước thứ nhất sao cho thu được thể phân tán thứ nhất chứa các hạt được phân tán trong huyền phù trong pha liên tục,

(4') lọc thể phân tán thứ nhất thu được sao cho thu được bánh lọc thứ hai và dịch lọc thứ hai;

(2'') thu hồi dịch lọc thứ hai,

(3'') trộn ít nhất một phần của, tốt hơn là tất cả, bánh lọc thứ hai với dung dịch nước thứ hai sao cho thu được thể phân tán thứ hai chứa các hạt được phân tán trong huyền phù trong pha liên tục,

(4'') lọc thể phân tán thứ hai thu được sao cho thu được bánh lọc thứ ba và dịch lọc thứ ba;

(2''') thu hồi dịch lọc thứ ba,

(3''') trộn ít nhất một phần của, tốt hơn là tất cả, bánh lọc thứ ba với dung dịch nước thứ ba sao cho thu được thể phân tán thứ ba,

(4''') lọc thể phân tán thứ ba thu được sao cho thu được bánh lọc thứ tư và dịch lọc thứ tư;

(6') thu hồi bánh lọc thứ tư.

Dung dịch nước thứ nhất có thể là dịch lọc thứ ba. Do đó, bước (3') có thể là bước trộn ít nhất một phần của, tốt hơn là tất cả, bánh lọc thứ nhất với dịch lọc thứ ba để thu được thể phân tán thứ nhất chứa các hạt được phân tán trong huyền phù trong pha liên tục.

Dung dịch nước thứ hai và thứ ba có thể là nước.

Sau khi tách khỏi môi trường (dịch lọc khi môi trường và các hạt của huyền phù được tách ra bằng cách lọc), các hạt (bánh khi môi trường và các hạt của huyền phù được tách bằng cách lọc) chứa lignin có thể được làm khô để thu được lignin ở dạng bột; tốt hơn là kích thước của các hạt bột này là từ 20 đến 50 micron.

Lignin vừa thu được có phân tử lượng nhỏ hơn 2000g/mol. Hơn nữa, lignin vừa thu được bao gồm các nhóm chức có sẵn được chọn từ nhóm tạo thành từ hydroxyl béo, hydroxyl phenol và axit cacboxylic.

Do đó sáng chế còn đề cập đến lignin được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế mà có khối lượng phân tử nhỏ hơn 2000g/mol và/hoặc với các nhóm chức có sẵn được chọn từ nhóm tạo thành từ hydroxyl béo, hydroxyl phenol và axit cacboxylic.

Phương pháp theo sáng chế còn có thể tạo ra hemixenluloza với tỷ lệ tinh khiết cao. Cụ thể hemixenluloza vừa thu được có tỷ lệ furfural nhỏ hơn 0,1% và/hoặc tỷ lệ lignin nhỏ hơn 3%.

Do đó, sáng chế còn đề cập đến hemixenluloza được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế có tỷ lệ furfural nhỏ hơn 1% và/hoặc tỷ lệ lignin nhỏ hơn 3%.

Độ tinh khiết cao của hemixenluloza được tạo ra bằng phương pháp sản xuất lignin và hemixenluloza theo sáng chế làm cho nó trở thành chất trung gian lý tưởng để sản xuất đường.

Do đó,, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất đường, phương pháp này bao gồm các bước:

(γ) tạo ra hemixenluloza và lignin theo phương pháp của sáng chế,

(δ) thủy phân phân đoạn hemixenluloza thu hồi được ở bước (g).

Quá trình thủy phân có thể là quá trình thủy phân bằng enzym hoặc hóa học. Ví dụ, quá trình thủy phân có thể được thực hiện ở 50°C đến 55°C trong 48 giờ đến 72 giờ. Thủy phân có thể sử dụng hỗn hợp enzym, ví dụ hỗn hợp bao gồm xenulaza và xylanaza.

Đường thu được bằng phương pháp của sáng chế có thể được chuyển hóa tiếp thành các dẫn xuất khác nhau của đường như rượu.

Phương pháp theo sáng chế còn có thể được sử dụng để tạo ra xenluloza ngoài lignin và hemixenluloza. Phương pháp này đặc biệt thú vị vì nó cho phép sản xuất ba chất trung gian chính: lignin, hemixenluloza và xenluloza từ nguyên liệu lignoxenluloza thực vật với năng suất cao và chất lượng cao cho mỗi chất trung gian này.

Xenluloza có thể được sản xuất dưới dạng bột giấy xenluloza thô hoặc bột giấy xenluloza đã được phân tách.

Do đó, theo một phương án, phương pháp theo sáng chế bao gồm bước thu hồi phân đoạn rắn thu được ở bước (b) sao cho thu được bột giấy xenluloza, được gọi là raw bột giấy xenluloza thô. Hiệu suất của xenluloza thô thu được bằng phương pháp theo sáng chế là cao. Ngoài ra, bột giấy xenluloza thô vừa thu được có tỷ lệ lignin còn lại và hemixenluloza còn lại thấp và mức độ polyme hóa của nó cao.

Sáng chế còn đề cập đến bột giấy xenluloza thô được tạo ra bằng phương pháp như được xác định trên đây mà có:

- tỷ lệ lignin còn lại là nằm trong khoảng từ 5% đến 6,5 %, và
- mức độ polyme hóa của xenluloza là nằm trong khoảng từ 1200 đến 1500.

Theo phương án khác, phương pháp chứa bước khử gỗ hóa bao gồm:

(a) cho phân đoạn rắn thu được ở bước (b) tiếp xúc với dung dịch khử gỗ hóa axit chứa xit peraaxetic và axit performic, nhờ đó thu được pha rắn được gọi là pha rắn đã khử gỗ hóa và pha lỏng được gọi là pha lỏng đã khử gỗ hóa,

(b) tách pha rắn đã khử gỗ hóa và pha lỏng đã khử gỗ hóa.

Sáng chế còn đề cập đến bột giấy xenluloza được khử gỗ hóa được tạo ra bằng phương pháp như được xác định trên đây có:

- tỷ lệ của lignin còn lại là nằm trong khoảng từ 2% đến 2,5 %, và

- mức độ polyme hóa của xenluloza là nằm trong khoảng từ 1000 đến 1200.

Bước khử gỗ hóa đặc biệt thuận lợi vì nó có thể vẫn còn dư lignin còn lại trong phân đoạn rắn sau bước chiết (a). Do đó, được ưu tiên là thêm bước khử gỗ hóa để loại bỏ lượng lignin còn lại này, cụ thể khi bột giấy xenluloza phải được sử dụng để sản xuất đường hoặc các dẫn xuất của đường như etanol.

Axit performic và peraxetic của dung dịch khử gỗ hóa là tác nhân oxy hóa mạnh. Chúng thực hiện sự phân hủy và hòa tan các lignin còn lại có trong phân đoạn rắn.

Phản ứng này rất chọn lọc đối với lignin. Nó không có bất kỳ ảnh hưởng nào đến xenluloza. Cụ thể, mức độ polyme hóa xenluloza không bị ảnh hưởng.

Tốt hơn là, dung dịch khử gỗ hóa chứa nước nhỏ hơn hoặc bằng 15% trọng lượng. Thật vậy, hỗn hợp axit performic và axit peraxetic có chứa ít nước cho phép phân hủy xenluloza đặc biệt hiệu quả trong một bước duy nhất mà không làm suy giảm sợi xenluloza.

Theo một phương án được ưu tiên, axit peraxetic và axit performic thu được bằng cách đưa dung dịch chứa axit axetic và axit formic tiếp xúc với hydro peroxit. Tốt hơn là, hydro peroxit có nồng độ nằm trong khoảng từ 30% đến 50% trọng lượng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa thêm bằng các ví dụ sau. Tuy nhiên, những ví dụ này không nên bị hiểu là làm giới hạn phạm vi của sáng chế theo bất kỳ cách nào.

Ví dụ 1 - Ảnh hưởng của phần trăm axit formic đến độ hiệu quả của quá trình chiết cho bước chiết trong 1 giờ

Phần trăm của axit axetic/axit formic/nước trong dung dịch chiết	25/60/15	30/55/15	55/30/15	75/10/15
Hiệu suất của chất chiết được (lignin hemixenluloza)	44%	42%	35%	20%

Hiệu suất của chất chiết được tương ứng với tỷ lệ giữa khối lượng chiết được/khối lượng của sinh khối. Các kết quả này cho thấy rằng, tỷ lệ phần trăm axit formic càng cao thì hiệu suất chiết càng cao.

Ví dụ 2 - Ảnh hưởng của phần trăm axit formic lên chất lượng của các sản phẩm trung gian được tạo ra

Phần trăm của axit axetic/axit formic/nước trong dung dịch chiết	25/60/15	30/55/15	55/30/15	75/10/15
Khối lượng phân tử của lignin chiết được (g/mol)	4050	2900	1700	1680

Các kết quả này cho thấy rằng, phần trăm axit formic càng cao thì khối lượng phân tử của lignin được tạo ra càng cao. Axit formic dẫn đến sự tái tổ hợp của các đoạn lignin chiết được và do đó làm giảm tính phản ứng của nó.

Ví dụ 3 - Ảnh hưởng của khoảng thời gian của bước chiết

Để bù ảnh hưởng có hại của axit formic đối với chất lượng của lignin, thời gian dài hơn của bước chiết xuất đã được thử nghiệm.

Với việc chiết 55% axit axetic, 30% axit formic và 15% nước, thu được hiệu suất chiết xuất tối ưu (49% lignin + hemixenluloza bao gồm 25% lignin và 24% hemixenluloza) cũng như chất lượng cao của lignin ($M_w = 1950\text{g/mol}$).

Khi dung dịch chiết chứa một tỷ lệ phần trăm axit formic thấp, việc tăng thời gian của bước chiết sẽ làm tăng tốc độ chiết..

Hơn nữa, không có ảnh hưởng đáng kể nào của việc tăng thời gian của bước chiết lên các nhóm chức của lignin.

	Phenolic OH (mmol/g)					
	OH béo (mmol/g)	Đơn vị H	Đơn vị G	Đơn vị S	Đơn vị 4-O-5' đặc	-COOH (mmol/g)
1 giờ	2,37	0,37	0,60	0,28	0,14	0,38
3 giờ 30	2,12	0,37	0,59	0,35	0,15	0,38

Khi dung dịch chiết chứa một tỷ lệ phần trăm axit formic cao và thời gian của bước chiết tăng lên, các pentoza của hemixenluloza bị phân hủy trong furfural.

Ví dụ 4 - Ảnh hưởng của tỷ lệ phần nước/phân đoạn lỏng cô đặc và của chế độ theo mẻ hoặc liên tục đến huyền phù thu được ở bước (d)

Kích thước của các hạt và độ đồng nhất của huyền phù thu được bằng cách trộn phân đoạn lỏng đã được cô và nước (bước (d)) đã được thử nghiệm với việc trộn được thực hiện ở chế độ theo mẻ hoặc liên tục và với tỷ lệ phân đoạn nước/lỏng đậm đặc khác nhau ($R_{\text{phân đoạn nước/lỏng}}$). Tỷ lệ $R_{\text{phân đoạn nước/lỏng}} = 1$ (SM trong huyền phù 30%), 0,8 (SM trong huyền phù = 33,3%) và 0,6 (SM trong huyền phù 37,5%).

Đối với mỗi thử nghiệm ở chế độ liên tục, tốc độ của bộ phân tán là 8.000 vòng/phút.

Kích thước của các hạt trong huyền phù được xác định bằng Turbiscan™ (khuếch tán ngược ánh sáng).

Với tất cả các tỷ lệ phân đoạn nước/lỏng đặc đã được thử nghiệm, profil tương ứng với độ phân tán đồng nhất. Tuy nhiên, với tỷ lệ $R_{\text{phân đoạn nước/lỏng}} = 1$, kích thước của các hạt nhỏ hơn một chút. Phần trăm của khuếch tán ngược là 20% trong khi tỷ lệ này là 18% đối với $R_{\text{phân đoạn nước/lỏng}} = 0,8$ và đối với $R_{\text{phân đoạn nước/lỏng}} = 0,6$.

Một phân tích lase đo độ hạt được thực hiện trên các huyền phù thu được ở chế độ theo mẻ hoặc liên tục (tương ứng với Fig. 1 và 2). Kết quả cho thấy các hạt nhỏ hơn ở chế độ liên tục. Hơn nữa, huyền phù này là đồng nhất hơn nhiều với chế độ liên tục so với chế độ theo mẻ.

Ví dụ 5 - Ảnh hưởng của việc cô nước trong bước (a)

Trong bước (a) khi cho vật liệu lignoxenlluloza thực vật với tiếp xúc dung dịch chiết, tỷ lệ lignin còn lại giảm khi lượng nước trong dung dịch chiết tăng cho đến khi lượng nước đạt 20% trọng lượng. Trên 20% trọng lượng nước trong dung dịch chiết, tỷ lệ lignin còn lại trong phân đoạn rắn tăng nhẹ, có thể là do độ tan của lignin giảm khi tỷ lệ nước trong môi trường tăng. Tỷ lệ phần trăm của hemixenluloza trong phân đoạn rắn giảm khi lượng nước tăng lên: các hemixenluloza được thủy phân trong môi trường axit và được chiết ra khỏi sinh khối.

Điều này cho thấy rằng hiệu suất của bước (a) tăng theo lượng nước cho đến khi lượng nước đạt ít nhất 20%.

Đối với một lượng axit formic nhất định, lượng nước tối ưu trong dung dịch chiết là 20% ($\pm 5\%$) trọng lượng và trong mọi trường hợp cao hơn 10%.

Tỷ lệ axit formic/axit axetic/nước (% trọng lượng)	Tỷ lệ của phân đoạn rắn (%)	Tỷ lệ của lignin còn lại trong phân đoạn rắn (%)	Tỷ lệ của pentosan (%)
20/75/5	54,0	9,6	20
20/70/10	51,0	8	18,0
20/60/20	48,5	7,2	17
20/50/30	18,0	7,8	16,5
20/40/40	47,5	8	16

Ví dụ 6 - Ảnh hưởng của nhiệt độ lên bước (d)

Bước (d) trộn nước với phân đoạn lỏng đã được cô phải được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 60°C và tốt hơn nữa là khoảng 55°C. Thật vậy, phân đoạn lỏng đã được cô đầu tiên được cô đặc từ 60% đến 70% trọng lượng chất khô trước khi kết tủa lignin bằng cách thêm nước. Nếu không có bước cô phân đoạn lỏng, lignin sẽ vẫn hòa tan trong môi trường axit và kết tủa của nó sẽ không hoàn toàn.

Phân đoạn lỏng đã được cô được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70°C đến 80°C để giữ độ nhớt chấp nhận được (độ nhớt của phân đoạn lỏng đã được cô là khoảng 325 poise ở 30°C và 15 poise ở 70°C). Sau đó, phân đoạn lỏng đã được cô được trộn nóng để kết tủa lignin:

- nếu nhiệt độ của hỗn hợp phân tán thấp hơn 40°C, sự phân tán của lignin kém mỏng và kém đồng nhất. Các khối kết tụ lignin chứa tỷ lệ hemixenluloza còn lại cao và việc tách bằng cách lọc kém hiệu quả hơn.

- nếu nhiệt độ của hỗn hợp từ 50°C đến 60°C thì sự phân tán là tối ưu: kích thước của các hạt lignin rất đồng nhất và cơ bản (không hình thành sự kết tụ, kích thước từ 2 đến 3µm). Điều này dẫn đến sự phân tách tối ưu với tỷ lệ hemixenluloza còn lại trong lignin rất thấp (<3%),

- nếu nhiệt độ cao hơn 65°C, lignin do quá trình phân tách sẽ bị phân hủy vì tính nhạy cảm với nhiệt. Ngoài ra còn có nguy cơ cao bị phân hủy hemixenluloza vì tính nhạy cảm với nhiệt của hemixenluloza cũng như nguy cơ hình thành furfural hoặc các dẫn xuất của chúng.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất lignin và hemixenluloza từ nguyên liệu lignoxenluloza thực vật, phương pháp này bao gồm các bước:

(a) cho nguyên liệu lignoxenluloza thực vật tiếp xúc với dung dịch chiết chứa:

- axit axetic với lượng nằm trong khoảng từ 40% đến 70% trọng lượng,
- axit formic với lượng nằm trong khoảng từ 20% đến 50% trọng lượng, và
- nước với lượng nằm trong khoảng từ 15% đến 25% trọng lượng,

trong nhiều hơn 2 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 95°C đến 110°C, nhờ đó thu được phân đoạn rắn và phân đoạn lỏng,

(b) tách phân đoạn rắn và phân đoạn lỏng,

(c) cô phân đoạn lỏng sao cho thu được phân đoạn lỏng đã được cô chứa chất khô với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 60% đến 70% trọng lượng,

(d) trộn các phần trọng lượng bằng nhau của nước với phân đoạn lỏng đã được cô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C và 60°C sao cho thu được huyền phù chứa các hạt rắn trong huyền phù trong môi trường lỏng,

(e) tách các hạt và môi trường của huyền phù nêu trên,

(f) thu hồi các hạt của huyền phù nêu trên nhờ đó thu được phân đoạn chứa lignin được gọi là phân đoạn lignin hóa,

(g) thu hồi môi trường của huyền phù nêu trên nhờ đó thu được phân đoạn chứa hemixenluloza được gọi là phân đoạn hemixenluloza.

2. Phương pháp theo điểm 1, khác biệt ở chỗ dung dịch chiết chứa axit axetic, axit formic và nước.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ bước (c) là cô phân đoạn lỏng được thực hiện bằng cách làm bay hơi.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, khác biệt ở chỗ bước (d) là trộn nước với phân đoạn lỏng đã được cô được thực hiện theo chế độ liên tục.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ bước (e) sẽ trực tiếp theo sau bước (d).
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ bước (e) là tách các hạt từ môi trường của huyền phù được thực hiện bằng cách lọc.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ nó bao gồm bước rửa các hạt của huyền phù bằng dung dịch nước.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ bước (e) là tách các hạt và môi trường của huyền phù bao gồm các bước:

(1) lọc huyền phù sao cho thu được bánh lọc và dịch lọc,

(2) thu hồi dịch lọc,

(3) trộn ít nhất một phần của bánh lọc với dung dịch nước sao cho thu được thể phân tán chứa các hạt được phân tán trong huyền phù trong pha liên tục,

(4) lọc thể phân tán thu được ở bước (3) sao cho thu được bánh lọc và dịch lọc;

(5) lặp lại các bước (2) to (4) ít nhất một lần,

(6) thu hồi bánh lọc.

9. Phương pháp sản xuất đường, phương pháp này bao gồm các bước:

(γ) tạo ra hemixenluloza và lignin theo phương pháp như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8,

(δ) thủy phân phân đoạn hemixenluloza thu hồi được ở bước (g).

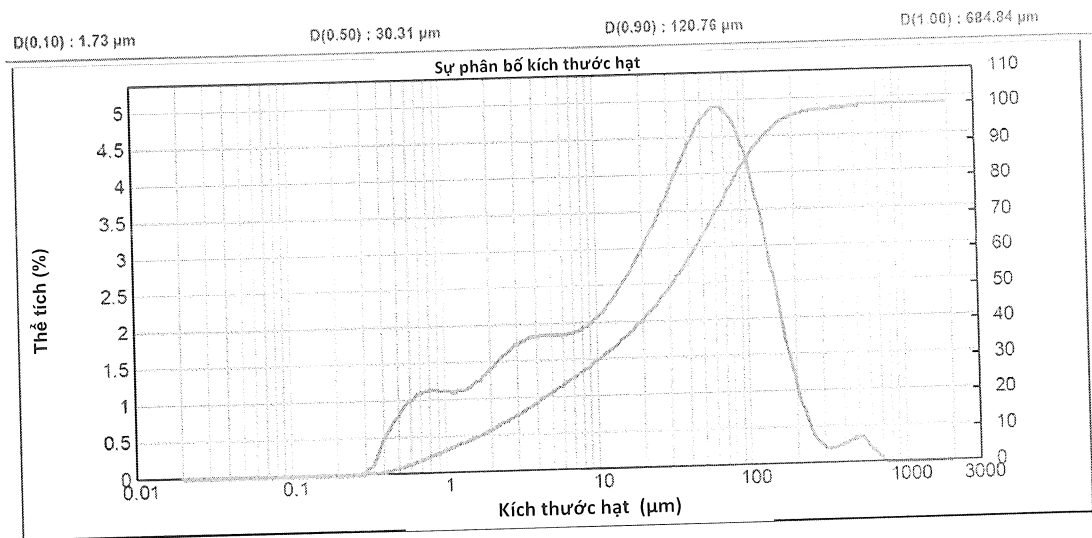


FIG. 1

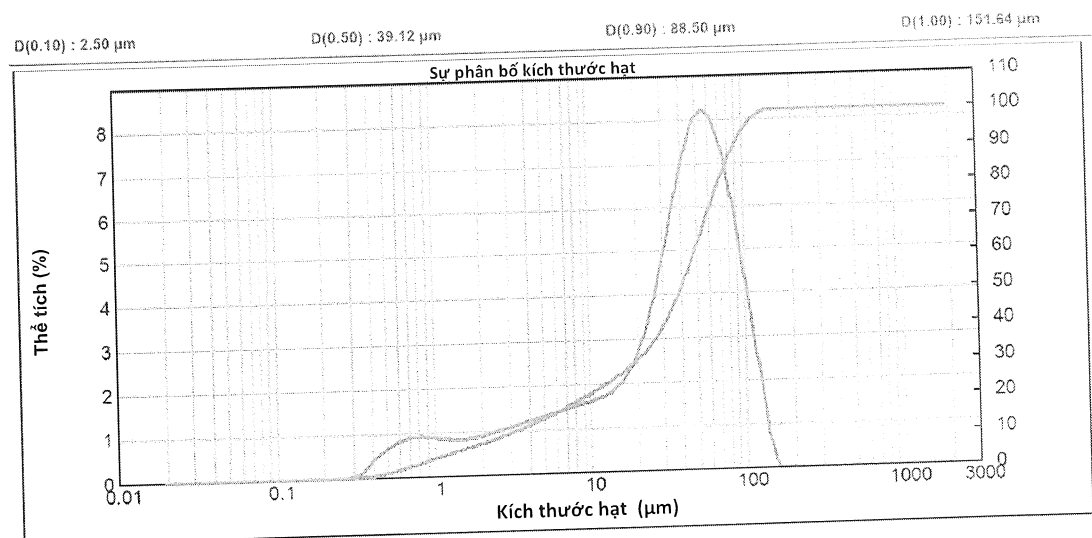


FIG. 2