

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010141854/13, 13.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.03.2008 EP 08152706.1

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2012 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 10.01.2014 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: GARY N SHELDRAKE AND DAVID SCHLECK: "Dicationic molten salts (ionic liquids) pyrolysis of cellulose to anhydrosugars" GREEN CHEMISTRY, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol.9, 05.07.2007, с.1044-1046. FISCHER S ET AL: "Inorganic molten salts as solvents for cellulose" CELLULOSE, vol.10, 01.01.2003, с.227-236. US 3471580 A1, 07.10.1969. SU 114200 A1, 01.01.1958.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 13.10.2010

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/053027 (13.03.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/112588 (17.09.2009)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

МЕНЕГАСИ ДИ АЛМЕЙДА Рафаэль (BR),
ДАМЕН Сьерд (ES),
МАККЕ Михил (NL),
О'КОННОР Пол (NL),
МОУЛЕЙН Якоб А. (NL)

(73) Патентообладатель(и):

БИОЕКОН Интернэшнл Холдинг Н.В. (NL)

(54) СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ В РАСПЛАВЕ ГИДРАТА
МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению сахарных спиртов. Способ предусматривает растворение полисахаридов в расплаве гидрата минеральной соли. Далее проводят реакцию превращения растворенных полисахаридов в

моносахариды. После чего превращают моносахариды в базовые химические продукты. Базовые химические продукты включают сорбит, ксилит/арабинит, а также изосорбид и ангидросахара. Затем отделяют базовые химические продукты от расплава

гидрата минеральной соли. Изобретение позволяет превращать полисахариды в изосорбид, сахарные спирты и ангидросахара с увеличенной степенью превращения с

пониженным образованием побочных продуктов реакции и упростить процесс. 27 з.п. ф-лы, 7 ил., 3 табл., 12 пр.

RU 2 503 722 C 2

RU 2 503 722 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010141854/13, 13.03.2009**

(24) Effective date for property rights:
13.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:
13.03.2008 EP 08152706.1

(43) Application published: **20.04.2012 Bull. 11**

(45) Date of publication: **10.01.2014 Bull. 1**

(85) Commencement of national phase: **13.10.2010**

(86) PCT application:
EP 2009/053027 (13.03.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/112588 (17.09.2009)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**MENEGASI DI ALMEJDA Rafaehl' (BR),
DAMEN S'erd (ES),
MAKKE Mikhil (NL),
O'KONNOR Pol (NL),
MOULEJN Jakob A. (NL)**

(73) Proprietor(s):

BIOeKON Internehsnl Kholding N.V. (NL)

(54) METHOD OF CONVERTING POLYSACCHARIDES IN MOLTEN INORGANIC SALT HYDRATE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves dissolving polysaccharides in a molten inorganic salt hydrate. A reaction to convert the dissolved polysaccharides to monosaccharides is then carried out. The monosaccharides are then converted to basic chemical products. The basic chemical products include sorbitol, xylitol/arabinitol as well as

isosorbide and anhydrosugar. The basic chemical products are then separated from the molten inorganic salt hydrate.

EFFECT: invention enables to convert polysaccharides to isosorbide, sugar alcohols and anhydrosugar with high degree of conversion with reduced formation of by-products and simplifies the process.

28 cl, 7 dwg, 3 tbl, 12 ex

Уровень техники изобретения

1. Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к способу превращения полисахаридов, в частности, сырья из лигноцеллюлозной биомассы, в базовые химические продукты в расплаве гидрата минеральной соли.

2. Описание предшествующего уровня техники

С точки зрения проблем защиты окружающей среды, есть необходимость в базовых химических продуктах из возобновляемых ресурсов. Термин базовые химические продукты используется для описания химических продуктов, которые являются многоцелевыми исходными веществами для изготовления специализированных химических продуктов, и включают сорбит (или глюцитол, сахарный спирт глюкозы), ксилит/арабинит (сахарные спирты из ксилозы и арабинозы), а также изосорбид (диангидро-D-глюцитол) и ангидросахара [1].

Полагают, что получение (ди) ангидро-сахаров путем селективной дегидратации полиолов без побочных реакций является техническим барьером. Чтобы получить такие продукты дегидратации полиолов, необходимо получить сахара, и затем прогидрировать соответствующие сахара до полиолов. В данной области техники известно несколько способов получения сахаров из лигноцеллюлозного сырья, а также несколько способов получения полиолов из сахаров. Известный способ получения сахаров из целлюлозного сырья осуществляется с помощью кислотного гидролиза.

Патенты US 647805 и US 607091 описывают такие способы гидролиза, причем первый из них представляет собой гидролиз в концентрированной кислоте, а второй - гидролиз в разбавленной кислоте. С одной стороны, способы гидролиза в разбавленной кислоте дают низкий выход, но не нуждаются в значительной последующей обработке (удалении кислоты) для выделения и применения образующейся глюкозы. С другой стороны, способы с применением концентрированной кислоты дают большие выходы, но представляют затруднения, связанные с выделением сахара/отделением кислоты. Способы нейтрализации и удаления кислоты, концентрирования сиропа и осаждения сахаров известны специалистам данной области техники.

Тот факт, что некоторые соединения способны растворять целлюлозу, используется в данной области техники для дериватизации целлюлозы в другие химические продукты. Хэйнз с коллегами [2], [3] представил обзор технологии растворения целлюлозы для дальнейшей дериватизации.

Полисахариды, такие как целлюлоза, лигнин и крахмал легко растворяются в некоторых концентрированных галогенидах металлов, подобных галогениду цинка [4] и US 257607. Аналогичным образом, способы, которые были разработаны, чтобы обеспечивать более быстрый гидролиз целлюлозы в глюкозу с большим выходом, основаны на идее растворения целлюлозы и дальнейшего гидролиза целлюлозы в глюкозу в гомогенной среде.

Концентрированные растворы хлорида кальция (от 5 до 55 масс.%) с небольшим количеством HCl (от 0,01% до 2 масс.%) использовали для гидролиза целлюлозы до моносахаридов, патент US 4018620. Хлорид кальция частично отделяли от оставшегося раствора путем кристаллизации, но дальнейшее удаление ионов Ca^{2+} и Cl^- было необходимым. Полагают, что эффект набухания соли усиливает гидролиз.

В патенте US 4452640 раскрыт способ растворения и количественного гидролиза целлюлозы до глюкозы без образования продуктов разложения, применяя

растворы ZnCl_2 . Растворение осуществляли растворами солей, предпочтительно от 60 до 80 масс.% ZnCl_2 , при достаточно длительном времени взаимодействия и температурах от 70 до 180°C, предпочтительно от 100 до 145°C. Было заявлено, что уменьшение концентрации ZnCl_2 (до 40-50 масс.%) после растворения, было также необходимо до осуществления гидролиза, чтобы избежать разложения глюкозы, и, как следствие, добавляли HCl или идентичную разбавленную кислоту для осуществления гидролиза (вплоть до $\text{pH} < 2$).

В более поздних публикациях той же самой группы ученых показаны результаты при отсутствии стадии снижения концентрации соли [5]: эксперименты с применением растворяющей среды, содержащей 67 масс.% ZnCl_2 , выполнили при температурах от 50 до 100°C и выдержке в течение 2 часов. Было показано, что для осуществления гидролиза необходима вспомогательная кислота, при этом 0,5 моль/л раствора является наиболее благоприятным условием, учитывая низкую степень превращения при более низких концентрациях и низкий выход при более высоких концентрациях.

Подходящая температура составляла 70°C, при этом гидролиз был неполным при более низких температурах, а при 100°C наблюдалось дальнейшее превращение глюкозы в другие продукты. Экспериментальные соотношения ZnCl_2 и целлюлозы составляли от 1,5 до 1,8. Чем больше было соотношение ZnCl_2 /целлюлоза, тем больше составлял выход глюкозы. Вопреки предыдущему указанию (US 4452640), присутствие ZnCl_2 снижало степень разложения глюкозы в сравнении с водным раствором при таком же содержании HCl . Поскольку растворы с повышенным содержанием воды были неспособны растворять целлюлозу, предпочитали концентрированные растворы соли, воздействуя, таким образом, на скорость гидролиза.

Европейская заявка на патент EP 0091221A указывает на возможность гидролиза целлюлозы или крахмала в растворяющей среде, включающей воду, минеральную кислоту и гидрированный галогенид алюминия, а также, по мере необходимости, содержащей дополнительный галогенид металла, с выходами близкими к 100%. Более длительное время осуществления гидролиза, чем необходимо, приводит к более низкому выходу глюкозы из-за разложения.

Раг и Филдз из Империял Кемикал Индастриз (ICI) указывают на способ гидролиза лигноцеллюлозных отходов, используя галогениды металлов и хлороводородную кислоту в качестве катализаторов [6].

Некоторые соли проверили на способность влиять на осуществление гидролиза, растворы LiCl , CaCl_2 признали наиболее эффективными, притом, что ZnCl_2 , MgCl_2 и CaCl_2 являются несколько менее эффективными, а FeCl_3 , SnCl_4 , NaCl , KCl , MnCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , CoCl_2 и CdCl_2 являются наименее эффективными. Стандартные условия представляли собой температуру 60-90°C, от 15 до 25 масс.% целлюлозной основы в растворяющей среде, содержащей 5-40 масс.% CaCl_2 и 25-40 масс.% HCl , давление 4-7 бар для поддержания жидкой фазы и время реакции от 10 до 20 минут, при выходе глюкозы больше, чем 85 масс.%.

Другим преимуществом солей является разрушение азеотропа, образуемого HCl и водой, в реакционной среде с более чем 15 масс.% содержанием CaCl_2 , что делает более легким отделение HCl от раствора, которое можно осуществить с помощью простого испарителя.

При таких способах, глюкозу, целевой продукт процессов гидролиза целлюлозы, необходимо затем отделить от среды концентрированной соли. Помимо осаждения части соли (концентрированные растворы CaCl_2 , US 4018620), были рассмотрены

ионообменные и хроматографические методы (US 4452640 и [5]), или даже электродиализ [6].

При всех этих способы разделения, соль, основное соединение в растворе, следует удалять, что увеличивает стоимость способа разделения. Другие обычные способы разделения, такие как выпаривание, не могут быть использованы, поскольку глюкоза разлагается при повышенных температурах. Экстракция не является вариантом, поскольку и соль, и глюкоза растворимы в воде.

Целевым продуктом глюкозы является сорбит, продукт гидрирования глюкозы. Следующим целевым продуктом сорбита является диангидросорбит, или изосорбид, который является продуктом двойной дегидратации сорбита.

В Обзорах Флэша [7] и Стосса [8] представлены способы применения, свойства и химия изосорбида, раскрытия которых включены в этот документ путем ссылки.

Способы получения изосорбида включают дегидратацию сорбита (D-глюцитол) в кислых растворах. Протонирование в связи с присутствием кислоты происходит преимущественно у первичной гидроксильной группы глюцитола. Первая стадия внутренней дегидратации приводит к 1,4-ангидро-D-глюцитола. Дегидратация также может проходить в 3-й и 6-й позициях, приводя к 3,6-ангидроизомеру [9]. Дальнейшая дегидратация обоих изомеров приводит к 1,4:3,6-диангидро-D-глюцитола, или изосорбиду. Другая возможная первая дегидратация происходит в позициях 1,5 и 2,5. В этих позициях не наблюдают второй внутримолекулярной дегидратации, с получением моноангидрид-производного. Другой осложняющей проблемой является вероятность внутримолекулярного отщепления воды между двумя молекулами, приводящее к более высокомолекулярным олигомерным или полимерным молекулам.

Подходы к решению проблемы большинства патентов известного уровня техники связаны с попытками увеличения селективности путем предупреждения формирования полимерных молекул и работы в условиях, которые меньше способствуют образованию продуктов дегидратации в положениях 1,5 и 2,5.

Кислотными катализаторами, которые в основном используют при дегидратации сорбита, являются H_2SO_4 , фосфорная кислота, HCl и другие кислоты, такие как п-толуолсульфокислота, метансульфокислота. Можно применять твердые катализаторы, такие как кислотные ионообменные смолы, цеолиты и сульфатированный диоксид циркония.

Согласно современному уровню техники дегидратации с применением кислотных катализаторов, условия дегидратации должны быть безводными настолько, насколько это возможно. Чтобы выполнить это, дегидратацию осуществляют в вакууме (WO 00/14081), или в потоке инертного газа, чтобы произвести удаление воды (например, используя азот, как указано в патентах US 6407266 и 6689892). Ограничения температуры в присутствии кислоты составляют $170^\circ C$, причем выше этого значения следует ожидать значительное обугливание и осмоление, как указано в US 6831181.

Можно выделить изосорбид из реакционной массы, используя вакуум, поскольку он имеет давление насыщенных паров, равное 2 мм рт. ст. при $140-145^\circ C$, а давление насыщенных паров ангидроглюцитола составляет всего 0,04 мм рт. ст. при той же температуре. Из литературы известны схемы технологического процесса, включая выделение и реакцию с применением кислотных катализаторов. В патенте US 6831181 указано на такие процессы.

Помимо 1,5 и 2,5 моноангидрогекситов, проблемой является образование олигомерных и полимерных ангидридов, в связи с чем предлагались схемы способа, в соответствии с которыми после реакции добавляли воду для осаждения полимеров (но

не димеров или моноангидридов). При столь продолжительном технологическом процессе, очистка для удаления нереакционноспособных 1,5 и 2,5 моноангидрогекситов является необходимой. Такие способы возвращения в повторный цикл, осаждения и очистки указаны в патентах US 6831181 и 6864378.

Также, чтобы в дальнейшем тормозить образование 2,5 моноангидрогекситов, в заявке на патент US 20070173651 предлагают проводить реакцию в кислой среде в 2 температурных стадии: первая стадия при температуре ниже 120°C, а вторая стадия при температуре выше 120°C. Более того, в соответствии с заявкой US 20070173652, представляется интересным удалить воду из полиола перед первой дегидратацией и после первой дегидратации, а предпочтительно в течение первой дегидратации.

При применении твердых катализаторов для осуществления дегидратации, таких как кислые смолы, прекращение работы катализатора является дальнейшей проблемой. В US 20070173653 указано на периодическое промывание катализатора определенными протонными или апротонными растворителями для обеспечения более длительной жизни катализатора.

В литературе также указаны способы предотвращения образования продуктов деструкции в виде олигомеров и полимеров, включающие гидрирование в условиях дегидратации, такие как в патенте US 6013812 и заявке на патент US 20070173654.

В заявке на патент US 20070173654 указано на применение гидрирующего катализатора в процессе дегидратации (предпочтительно безводного) сахарного спирта в присутствии кислотного катализатора. Гидрирующий катализатор содержит металл, выбираемый из Pd, Pt, Ni, Co, Ru, Re, Rh, Ir и Fe, и подложку, которой предпочтительно является уголь, или, в качестве альтернативы, диоксид циркония, диоксид титана, пентаоксид ниобия, диоксид кремния или оксид олова. Также можно применять бифункциональные катализаторы, объединяющие кислотное и гидрирующее действие. Давление составляет меньше, чем 35 бар, предпочтительно менее 20 бар, или даже менее 10 бар, а предпочтительные температуры находятся в интервале от 110°C до примерно 170°C. В аналогичном патенте указано на возможность использования потока водорода в режиме противотока в качестве способа осуществления дополнительного удаления воды.

В патенте US 6013812 указано на применение гидрирующих и кислотных катализаторов в атмосфере водорода для осуществления дегидратации полиолов. В примерах авторы применяли Pd/C и Ru/C и дополнительные кислоты, не заявляя особого катализатора. В присутствии катализатора образовалось менее 1 масс.% полимеров, но зато образовались значительные количества полиолов с низкой молярной массой, которые являются продуктами гидрогенолиза, катализируемого металлами. В отсутствии кислотных катализаторов наблюдается неполное превращение D-сорбита. Cu Ренея, Co/Cu/Mn, Ni Ренея и Cr-Ni также были испытаны в отсутствии кислоты, и, несмотря на высокую степень превращения (гидрогенолиз), образование изосорбида составляло меньше, чем 2 масс.%.

Монтасье и др. [10], [11], [12] указывают на применение Cu/C или биметаллических медных катализаторов без добавления кислот для осуществления дегидратации D-глюцитолола и других полиолов в условиях гидрирования. По всей видимости, ионные соединения меди, образующиеся в ходе реакции на поверхности катализатора, являются в значительной степени электрофильными и способны сильно взаимодействовать с гидроксильными группами полиола, ослабляя связь C-O и, таким образом, катализируя образование циклических продуктов внутренней дегидратации. Биметаллические катализаторы на основе меди, такие как Cu/Ru, также являются

активными, поскольку присутствие Ru увеличивает полярность Cu. К сожалению, стабильность у таких катализаторов крайне низкая (часы) из-за выщелачивания соединений меди. Также образуются побочные продукты гидрогенолиза.

Стабильность катализатора может быть увеличена в некоторой степени за счет добавления NaCl.

В патенте US 4313884 указано, что ионы металлов с отношением заряда к ионному радиусу, равным приблизительно от 2,0 до 3,2, катализируют дегидратацию гекситов при температуре от примерно 100 до примерно 300°C, предпочтительно от 150 до 250°C. Гексозу, такую как D-глюкоза, можно непосредственно превратить в ангидрогекситы путем гидрирования в присутствии гидрирующего катализатора, в который добавляли соль соответствующего металла. Соотношение ионов металла и полиола составляет от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,1. Заявленные соли являются солями с ионами, выбираемыми из группы, состоящей из магния, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, актиния, тория, протактиния, урана, церия, празеодима, неодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. В примерах дегидратация D-глюцитолу осуществляется в 33 масс.% водном растворе, содержащем хлорид металла в мольном соотношении к D-глюцитолу, равном 0,05, вместе с никелевым гидрирующим катализатором, без дополнительной кислоты, получая продукты гидрогенолиза (1,2-пропиленгликоль, этиленгликоль, глицерин и маннит), а также моноангидро и диангидро-D-глюцитол.

Дуклос и др. [13] указывают, что нагревание D-глюцитолу в безводном пиридинхлориде (ионная жидкость) при температуре от 120 до 160°C в течение нескольких часов (более 4 ч) приводит к 1,4-ангидро-D-глюцитолу и, в меньшей степени, 1,4:3,6-диангидро-D-глюцитолу. К удивлению, авторы не наблюдали никаких 1,5 или 2,5 ангидроглюцитолов.

Предшествующие публикации в данной области главным образом рассматривают использование в качестве сырья безводного D-глюцитолу, или предпочитают удаление присутствующей воды до дегидратации, а также во время дегидратации, так что имеется несколько предварительных стадий получения исходного сырья к дегидратации, а также дополнительное получение глюцитолу из глюкозы и получение глюкозы из целлюлозы или крахмала, или других пригодных ресурсов.

Ни в одной из публикаций не наблюдалось образование продукта без побочных продуктов, таких как продукты полимеризации, 2,5-ангидро-D-глюцитолу, продукты гидрогенолиза, или с полным превращением в целевой продукт, являющийся изосорбидом.

Таким образом, существует необходимость в способе, с помощью которого можно получать изосорбид с увеличенным выходом и пониженным образованием побочных продуктов.

Также существует необходимость в способах превращения целлюлозы в глюкозу и дальнейшие производные, предпочтительно базовые химические продукты, с увеличенной степенью превращения, сравнимой со степенями превращения, достигнутыми при гидролизе целлюлозы в гомогенной среде.

К сожалению, отделение глюкозы от растворяющих агентов является затруднительным при гидролизе в гомогенной среде.

Целью данного изобретения является решение или облегчение вышеописанных проблем.

Краткое описание изобретения

Раскрыт способ превращения полисахаридов в ангидрополиолы с минимизированным образованием побочных продуктов, включающий взаимодействие вещества с расплавом гидрата минеральной соли при соотношении расплава гидрата соли и лигноцеллюлозного сырья, составляющем от 1 до 50

масс./масс., и обработку смеси на последующих стадиях:

а) Гидролиз: взаимодействие полисахарида с композицией расплава гидрата соли и растворимой минеральной кислотой, выделение растворимых сахарных продуктов гидролиза; причем условиями являются: конечная кислотная молярность смеси от 0,1 до 2,0 моль/кг, температура от 50 до 150°C и часовая объемная скорость подачи жидкости (LHSV) от 0,2 до 2 ч⁻¹.

б) Гидрирование: взаимодействие композиции расплава гидрата соли и смеси сахаров, полученной на этапе а) с гидрирующим катализатором и водородом до полного превращения сахаров в полиолы; при этом условиями являются: температура от 60°C до 160°C и давление от 1,0 до 20 МПа, а также часовая объемная скорость подачи жидкости (LHSV) от 0,05 до 10 ч⁻¹.

в) Дегидратация: увеличение температуры композиции расплава гидрата минеральной соли и смеси полиолов для осуществления полной дегидратации полиолов до продуктов дегидратации; при этом условиями являются: давление от 0,1 до 10 МПа, температура от 160 до 320°C и часовая объемная скорость подачи жидкости (LHSV) от 0,1 до 10 ч⁻¹.

г) Выделение: отделение ангидрополиолов, являющихся продуктами дегидратации, и избытка воды от композиции расплава гидрата минеральной соли, при этом расплав гидрированной минеральной соли после стадии выделения г) подают на стадию а).

Указанные композиции расплава гидрата соли представляют собой, например, расплавы гидратов солей, включающие, по меньшей мере, галогениды Zn, Ca или Li, или их смесь, при содержании соли в указанной композиции от 40 до 80 масс. %.

В предпочтительном варианте осуществления, в раствор на основе расплава гидрата соли добавляют дополнительную соль переходного металла. Молярное соотношение дополнительной соли к полиолу перед стадией в) составляет от 0,01 до 5. Предпочтительными дополнительными солями переходных металлов являются соли меди и никеля, желателен NiCl₂ или CuCl₂.

Как правило, по меньшей мере, 50% растворимой минеральной кислоты удаляют после гидролиза до гидрирования.

В предпочтительном варианте осуществления сырьем для данного способа является лигноцеллюлозное сырье, содержащее целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, причем гемицеллюлозу удаляют до стадии а) с помощью любого из известных в данной области способов (таких как экстракция горячей водой), при этом лигнин отделяют после стадии гидролиза а), а основным продуктом является 1,4:3,6-диангидро-D-глюцитол (изосорбид).

При другом предпочтительном осуществлении исходным сырьем для данного способа является лигноцеллюлозное сырье, содержащее целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, причем лигнин отделяется после первой а) стадии гидролиза, и продуктами при этом являются продукты дегидратации полиолов C5 и C6.

При другом предпочтительном варианте осуществления исходным сырьем для данного способа является целлюлоза, а основным продуктом является 1,4:3,6-диангидро-D-глюцитол.

Краткое описание чертежей

Фиг.1 является схемой предпочтительного осуществления способа, включающего

соответствующие стадии растворения и гидролиза целлюлозы, гидрирования глюкозы до сорбита и дегидратации до изосорбида в среде расплава гидрата соли.

Фиг.2 является графиком, иллюстрирующим влияние увеличения концентрации соли в среде расплава гидрата соли $ZnCl_2$ на гидролиз целлюлозы, согласно примеру 2.

Фиг.3 является графиком, иллюстрирующим влияние времени гидролиза целлюлозы в среде расплава гидрата соли 70 масс.% $ZnCl_2$, согласно примеру 3.

Фиг.4 является графиком, иллюстрирующим влияние хлороводородной кислоты на гидролиз целлюлозы до глюкозы, согласно примеру 5, а также на гидрирование глюкозы до сорбита, согласно примеру 6.

Фиг.5 является графиком, иллюстрирующим влияние увеличения концентрации соли в среде расплава гидрата соли $ZnCl_2$ на гидрирование глюкозы до сорбита, согласно примеру 6.

Фиг.6 является графиком, иллюстрирующим влияние времени реакции на дегидратацию сорбита в среде расплавленного гидрата соли $ZnCl_2$, в присутствии хлорида меди, согласно примеру 11.

Фиг.7 является графиком, иллюстрирующим влияние различных концентраций дополнительной соли ($CuCl_2$) на дегидратацию сорбита в среде расплава гидрата соли $ZnCl_2$, согласно примеру 12.

Описание иллюстративных вариантов осуществления

Данное изобретение относится к способу превращения полисахаридов, таких как компоненты лигноцеллюлозного сырья, в сахара, затем полиолы и, в конечном счете, в соответствующие продукты дегидратации, при этом стадии превращения осуществляются в среде расплава гидрата минеральной соли.

Более конкретно, изобретение относится к превращению целлюлозы и крахмала в сорбит и, затем, в продукты дегидратации. Помимо целлюлозы, гемицеллюлоза также является возможным исходным сырьем. Целлюлоза и крахмал являются полимерами, состоящими из элементарных звеньев глюкозы, связанных, соответственно, β -глюкозидными связями и α -связями. Гемицеллюлоза представляет собой полимеры, состоящие из С6 сахаров, включая глюкозу, маннозу, галактозу и рамнозу, а также С5 сахаров, таких как ксилоза и арабиноза.

Предпочтительно, гемицеллюлозу предварительно удаляют из лигноцеллюлозного сырья, поскольку отделение фракции гемицеллюлозы от биомассы легко осуществляется с помощью обработки горячей водой или с помощью гидролиза разбавленной кислотой в водной среде. Гемицеллюлозу можно в дальнейшем подвергать брожению для получения этанола.

Примеры подходящего лигноцеллюлозного сырья включают, наряду с прочими, древесное волокно, сухие измельченные волокна (в частности выжимки сахарного тростника), древесные опилки, хлопковые очесы, грубые корма для скота, зерновые, солому, злаковые травы, бумагу, отходы лесного хозяйства, жом сахарной свеклы, отходы сельского хозяйства, водоросли. Как правило, любое исходное сырье, содержащее по меньшей мере 20 масс.%, предпочтительно 40 масс.% целлюлозы, является подходящим.

Лигноцеллюлозное сырье предпочтительно предварительно обрабатывают, чтобы обеспечить хорошее взаимодействие со средой расплава гидрата соли.

Предварительная обработка может включать измельчение, осуществляемое рубкой, дроблением, растиранием и/или строганием. Предпочтительно, следом за дробилками применяют истиратели. В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения измельчение сырья из лигноцеллюлозной биомассы осуществляется на

первой стадии, до контакта со средой расплава гидрата соли. При другом предпочтительном варианте осуществления, измельчение осуществляют в процессе взаимодействия со средой расплава гидрата соли.

5 Согласно изобретению, содержание воды в смеси среды расплава гидрата минеральной соли и сырья из лигноцеллюлозной биомассы приводит к такому суммарному содержанию воды в смеси, при котором целлюлозное сырье растворимо в среде расплава гидрата минеральной соли. Таким образом, возможно, будет целесообразно вводить меньшее количество воды в среду расплава гидрата минеральной соли в случае, если лигноцеллюлозное сырье содержит значительное количество воды. При другом предпочтительном варианте осуществления, содержание воды в лигноцеллюложном сырье снижают перед взаимодействием со средой гидрата соли.

15 Предпочтительная среда расплава гидрата минеральной соли, до прибавления полисахарида, содержит по меньшей мере 40 масс.% ZnCl_2 , более предпочтительно 60 масс.% ZnCl_2 . Предпочтительное содержание соли в среде гидрата соли находится в интервале от 60 до 85 масс.%, без учета содержания биомассы. Содержание соли можно увеличить, чтобы скомпенсировать невысушенное лигноцеллюлозное сырье с высоким содержанием воды. Содержание соли выше, чем 85 масс.% в среде ZnCl_2 не благоприятно, поскольку содержание соли может превысить концентрацию насыщения, что приведет к осаждению ZnCl_2 из солевой среды.

25 Хотя 70 масс.% ZnCl_2 и является предпочтительным расплавом гидрата минеральной соли, могут быть использованы и другие расплавы гидратов минеральных солей, в одиночку или в комбинации с ZnCl_2 , таких как другие галогениды цинка (бромид, йодид), или галогениды других металлов, такие как CaCl_2 и LiCl_2 , о которых известно, что они растворяют или размачивают целлюлозу.

30 По меньшей мере, одна соль переходного металла может присутствовать в расплаве гидрата минеральной соли, чтобы усилить дегидратацию на стадии дегидратации сахарного спирта. Предпочтительными солями металлов являются галогениды переходных металлов, предпочтительно хлориды. Подходящими солями переходных металлов являются хлориды из группы Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V и Ti. Предпочтительными дополнительными солями металлов являются CuCl_2 и NiCl_2 .

35 Соотношение среды расплава гидрата соли к полисахариду или биомассе, как правило, составляет от 1 до 50 масс./масс., более предпочтительно от 5 до 20 масс./масс.

40 Температура расплава гидрата минеральной соли до взаимодействия с лигноцеллюлозным сырьем может быть выше желаемой температуры на стадии гидролиза. Или же смесь лигноцеллюлозной биомассы и расплава гидрата минеральной соли можно нагреть после смешивания. Известные в данной области техники способы передачи тепла можно применять для получения условий, требуемых для некоторых вариантов осуществления данного изобретения. Желаемая температура является температурой, оптимальной для гидролиза. Добавление минеральной кислоты на стадии гидролиза является желательным, как показано в последующих примерах. Можно применять любую из ряда минеральных кислот, таких как хлороводородная кислота, плавиковая, серная, фосфорная и т.п. 45 Хлороводородная кислота является предпочтительной кислотой, так как ее можно легко удалить из среды расплава гидрата минеральной соли с помощью мгновенного испарения, или отгонки с азотом, или другими подходящими способами, известными в данной области техники. 50

Предпочтительно моляльность кислоты (количество моль кислоты на 1000 г смеси расплава гидрата минеральной соли и кислоты) составляет больше, чем 0,2 моль/кг и меньше, чем 2 моль/кг, более предпочтительно от 0,4 до 0,8 моль/кг. Концентрации кислоты больше, чем 2 моль/кг могут способствовать разложению глюкозы до
5 нежелательных соединений.

Температура гидролиза имеет такое значение, при котором достигается высокая скорость гидролиза, но в тоже время низкая степень разложения глюкозы до нежелательных продуктов. На практике, предпочтительные температуры имеют
10 значения выше, чем 70°C, и ниже, чем 150°C, более предпочтительно выше, чем 90°C, и ниже, чем 120°C. Чтобы обеспечить желаемую температуру на стадии гидролиза, дополнительные газы, предпочтительно газы, не содержащие кислород, можно добавлять в реакционную систему в качестве посредников теплопередачи. Время
15 гидролиза, или время выдержки в аппарате, где взаимодействуют лигноцеллюлозное сырье, расплавленный гидрат соли и минеральная кислота, составляет столько, сколько необходимо, чтобы достичь полного гидролиза полисахаридов, таких как целлюлоза и гемицеллюлоза, если она присутствует. На практике, время выдержки должно составлять от 10 до 180 минут, желательно от 30 до 60 минут.

Оборудованием для осуществления гидролиза могут быть: реакторы периодического действия, реакторы непрерывного действия с механическим перемешиванием (CSTR), или последовательность из 2 или более CSTR, трубчатые реакторы непрерывного действия, реакторы с псевдооживленным слоем (взвешенные
25 частицы биомассы, в которых растворяется целлюлоза), винтовые реакторы, вращающиеся реакторы с размолотом на шаровых мельницах или без, или любые подходящие устройства для контактирования фаз. В случае реакторов периодического действия можно использовать несколько параллельных реакторов, так что последующие стадии способа в однородной фазе можно вести непрерывно. Полную
30 последовательность стадий способа можно также осуществить периодическим способом, но непрерывный способ является предпочтительным. Преимущества непрерывного способа над периодическим способом хорошо известны специалисту в данной области.

Растворение и гидролиз превращают гидролизуемое полисахаридное сырье
35 (целлюлоза и/или гемицеллюлоза, или крахмал) в C6 (и C5) моносахариды (сахарные гекситы и пентиты). После стадии гидролиза лигнин можно полностью отделить от расплава гидрата минеральной соли и сахарного раствора. Подходящими способами отделения нерастворимого лигнина от расплавленного гидрата соли и сахарного
40 раствора являются: фильтрация, центрифугирование, декантация, использование гидроциклонов, отстаивание, газовая флотация, добавление неорганической фазы, в которую лигнин будет предпочтительно уходить, или комбинация этих способов. Предпочтительным способом является центрифугирование, или использование гидроциклонов, включая дополнительную фильтрацию, чтобы предотвратить
45 попадание любых твердых частиц на дальнейшее каталитическое гидрирование. Предпочтительно, лигнин в дальнейшем промывают, чтобы удалить соль, все еще присутствующую в твердом осадке, перед дальнейшим применением.

Лигнин можно применять в качестве источника тепла для способа, а также в качестве способа получения водорода, который будут применять на последующих
50 стадиях способа. Водород можно получать любым подходящим способом, известным в данной области техники, таким как пиролиз лигнина, паровой риформинг, или электролиз воды электричеством, полученным путем сжигания лигнина.

В предпочтительном варианте способа осуществления изобретения кислоту удаляют до гидрирования. Как проиллюстрировано в примерах, кислоты имеют тормозящее действие на гидрирование глюкозы до сорбита. В процессах гидролиза при известном уровне техники, отделение летучих кислот, таких как хлороводородная кислота, затруднено, поскольку они образуют азеотроп с водой. К счастью, азеотроп разрушается в растворах расплава гидрата минеральной соли, таких как концентрированный раствор $ZnCl_2$, предпочтительный в способе осуществления данного изобретения, в результате чего хлороводородную кислоту можно легко отделить мгновенным испарением, дистилляцией, противоточной или прямоточной отгонкой.

Гидролиз проводят при температуре, достаточной для того, чтобы обеспечивать существенную летучесть хлороводородной кислоты в газовой фазе. Другие нелетучие кислоты, такие как серная или фосфорная кислота можно удалить с помощью химической обработки, предпочтительно образуя нерастворимые соединения.

В связи с затратами на дополнительные химические реактивы в стоимости нелетучих кислот, летучая хлороводородная кислота является предпочтительной кислотой для применения в данном изобретении. Хлороводородную кислоту можно удалить на одной стадии с удалением лигнина, например, если для удаления лигнина используют флотацию (с помощью азота или воздуха, предпочтительно азота, действующего как отгоняющий газ и флотационный агент)

Хлороводородную кислоту можно также удалить на одной стадии с гидрированием, например, путем осуществления противоточного гидрирования, где водород подают ко дну реактора, а смесь хлороводородной кислоты, глюкозы и расплавленного гидрата соли предварительно подают в область слоя катализатора, в таком случае может также существовать область предварительного контакта масс с соответствующими устройствами для контакта масс. Хлороводородную кислоту удаляют вместе с водородом в верхней части реактора. Смесь водород/хлороводородная кислота можно барботировать через воду для удаления хлороводородной кислоты. Подходящими противоточными контактными устройствами, расположенными выше по потоку от зоны реакции, могут являться колпачковые тарелки, кольца Рашига, структурированные насадки, или комбинация контактной и реакционной конструкций, такая как монолитные трубки с внутренним оребрением (IFM).

Температура гидрирования имеет такое значение, при котором достигается высокая скорость гидрирования, но, в тоже время, низкая степень разложения глюкозы до нежелательных соединений. На практике, предпочтительные температуры имеют значения выше $70^{\circ}C$ и ниже $150^{\circ}C$, более предпочтительно выше $90^{\circ}C$ и ниже $120^{\circ}C$. На практике предпочитают работать с давлениями выше 10 бар, предпочтительно выше 30 бар, более предпочтительно выше 50 бар и температурами ниже $120^{\circ}C$. Давления выше, чем 200 бар являются экономически невыгодными.

Водород можно пропускать при часовой объемной скорости подачи жидкости (LHSV), равной от 0,05 до 5 ч^{-1} , и по меньшей мере с 2-х, а предпочтительно хотя бы с 3-х кратным молярным избытком водорода по отношению к восстанавливаемым сахарам (моносахаридам).

Реакцию осуществляют путем взаимодействия расплава гидрата соли и сахарного раствора с катализатором. Предпочтительным средством для взаимодействия является неподвижный слой катализатора. Альтернативными способами осуществления взаимодействия являются суспензионные реакторы, разрыхленный слой, движущиеся

слои, которые облегчают возможность восполнения катализатора (и технологический процесс) непрерывно, или периодически. Предпочтительным реактором является реактор с капаящим слоем (или затопленным слоем), поскольку высокая удерживающая способность катализатора и применяемые условия не приводят к

5 значительной дезактивации катализатора.

Когда дезактивация катализатора является значительной, в качестве альтернативы можно использовать параллельные реакторы, или же катализатор можно заменять или регенерировать надлежащим образом. Можно также применять способы отвода

10 тепла реакции, известные в данной области техники. На практике расплавленный гидрат минеральной соли может адсорбировать значительную часть теплоты, выделяющейся в процессе гидрирования, когда применяют соотношения гидрата минеральной соли и биомассы, указанные в данном изобретении. Дополнительные

15 процедуры, такие как рецикл продукта, высокое соотношение подачи газа и подачи среды расплава гидрата минеральной соли можно также применять для того, чтобы минимизировать увеличение тепла вследствие гидрирования глюкозы.

Подходящими гидрирующими катализаторами являются катализаторы, которые хорошо известны в гидрировании сахаров, такие как Ru/C, Ni Ренея, или Cu Ренея, Ni

20 на угле, или оксиде алюминия. Активный компонент катализатора выбирают предпочтительно из благородных металлов серии Ru, Rh, Pd и Pt, или из переходных металлов серии Cu, Cr, Co, Ni, Fe. Предпочтительным катализатором является Ru/C, поскольку он известен как менее склонный к отравлению. Подходящие вещества подложки включают активированный уголь, оксид алюминия, гидротальциты,

25 силикаты, титанаты, цирконаты, а также другие оксиды металлов, такие как SnO₂, Bi₂O₅, Sb₂O₅, MoO₃, WO₃, смешанные оксиды, такие как SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, Al₂O₃-ZnO, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-SnO₂, SiO₂-MoO₃, SiO₂-WO₃, соли металлов, такие как AlPO₄, FePO₄, Zn₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂, Ti₃(PO₄)₄, Zr₃(PO₄)₄. Также можно применять

30 основные оксиды, такие как MgO, BeO, La₂O₃, CeO₂, Pr₂O₃, Nd₂O₃, SmO₂, ZrO₂. Также можно применять гомогенные катализаторы без подложек, но они обычно нестабильны при температурах, предпочтительно выше, чем 200°C, требуемых на стадии дегидратации.

35 Целевым продуктом реакции является продукт, в котором присутствует по меньшей мере 98 масс.% глюкозы или моносахаридов, способных к превращению в сорбит, или соответствующие сахарные спирты. С6 сахара гидрируют до гекситов, а C5 сахара гидрируют до пентитов.

Другим возможным вариантом осуществления изобретения является

40 однореакторная комбинация гидролиза и гидрирования, поскольку гидрировать глюкозу до сорбита можно даже в присутствии кислоты, необходимой для гидролиза. В этом случае, возможно, будет необходимо удалить лигнин до контакта лигноцеллюлозного сырья с расплавом гидрата соли, кислотой и гидрирующим

45 катализатором (поскольку трудно отделить твердый катализатор от твердого лигнина). Удаление лигнина путем только растворения лигноцеллюлозного сырья без осуществления сопутствующего гидролиза непрактично из-за высокой вязкости раствора негидролизованной целлюлозы в расплавах гидрированных солей.

После гидрирования глюкозы до сорбита, или других моносахаридов в

50 соответствующие сахарные спирты, проводится дегидратация для того, чтобы получить целевой изосорбид, или соответствующие (ди) ангидро-сахарные спирты. Для исходного сахарного спирта возможно осуществление одной, или двух дегидратаций, с образованием сначала ангидро-сахарного спирта и, в конечном счете,

диангидро-сахарного спирта.

Расплав гидрата минеральной соли и раствор сахарных спиртов направляют в дополнительный реактор для осуществления дегидратации сахарных спиртов (сорбита) до изосорбида, или соответствующих ангидро-сахарных спиртов. Можно использовать температуры от 160 до 320°C, предпочтительно от 220 до 280°C. Подходящими являются давления от 0,1 до 10 МПа, предпочтительно от 2 до 6 МПа. Предпочтительно используют атмосферу водорода, так как это преимущественно увеличивает выход изосорбида. Дополнительным условием является часовая объемная скорость подачи жидкости (LHSV) от 0,1 до 5 ч⁻¹.

Предпочтительно, продукт стадии гидрирования, а именно расплавленный гидрат минеральной соли, раствор сахарных спиртов и остаточный водород, направляют в реактор дегидратации. Можно применять обычные способы для того, чтобы увеличить температуру до желаемого температурного интервала. Можно применять такие способы, как теплообмен с продуктом реакции, печи, нагревательные устройства в реакторе, трубчатый реактор, добавление горячего циркуляционного потока и т.п., при условии, что используют указанные давление, температуру, время выдержки (часовая объемная скорость подачи жидкости (LHSV)). В указанных условиях достигается полное превращение сорбита.

Предпочтительно, вместе с расплавом гидрата минеральной соли и раствором сорбита или полиола, используют соль переходного металла. Молярное соотношение катионов дополнительной соли и полиола составляет от 0,01 до 5, предпочтительно от 0,1 до 1,0, более предпочтительно от 0,2 до 0,5. Сочетание среды расплавленного гидрата минеральной соли и дополнительной соли переходного металла приводит к увеличению селективности и степени превращения. Также полагают, что присутствие водорода на стадии дегидратации, дополнительно, увеличивает интенсивность и селективность дегидратации. В ходе этой стадии не исключено образование некоторого количества восстановленного металла. Такие металлы можно отделить с помощью фильтрации и превратить обратно в соль путем взаимодействия с кислотой. В любом случае, предпочтительные дополнительные соли, давление и температура являются такими, что образование восстановленных металлов сведено к минимуму.

После дегидратации, получаемый изосорбид или эквивалентные ангидро-сахарные спирты, можно выделить из среды расплава гидрата соли с помощью известных способов выделения. Предпочтительным способом выделения является экстракция углеводородами при температурах выше 100°C, растворимость сорбита в которых является значительной. Углеводороды затем охлаждают, и изосорбид или эквивалентный ангидро-сахарный спирт выделяют путем осаждения. Предпочтительным углеводородом для осуществления выделения является ксилол. Другой предпочтительный способ выделения включает испарение изосорбида, давление насыщенных паров которого значительно выше, чем у сорбита или ангидросорбита.

Можно применять отгонку с водяным паром или воздухом при низком давлении и высокой температуре. В этом случае необходимо работать при температуре выше температуры плавления (расплава) соли, поскольку вода будет также удалена. Для ZnCl₂ точка плавления составляет 275°C.

После отгонки целевых соединений, воду можно снова добавить в среду расплава гидрата минеральной соли. Также в расплаве гидрированной минеральной соли можно применять дополнительную соль, такую как KCl, чтобы понизить точку плавления расплава безводной соли ZnCl₂.

Одна молекула воды расходуется при гидролизе на каждую гликозидную функциональную группу, образуя глюкозу при разрыве гликозидной связи, но зато две молекулы воды образуются при дегидратации сорбита, так что есть
 5 необходимость в непрерывном удалении воды из расплава гидратов солей для того, чтобы постоянно поддерживать желаемый состав расплава гидратов солей. Это можно осуществить путем нагревания и отгонки воды из расплава гидрированных солей с инертным газом, или кислородом, чтобы удалить требуемое количество воды. Это можно осуществить в сочетании с удалением изосорбида, например, когда его
 10 удаляют путем выпаривания смеси, или в ходе стадии регенерации расплава гидратов минеральных солей, если необходимо.

Дегидратация пентитов (образующихся в процессе гидролиза гемицеллюлозы) дает только моноангидриды, которые труднее отделить, и, таким образом,
 15 предпочтительно сперва осуществлять удаление гемицеллюлозы, до взаимодействия исходного целлюлозного сырья со средой расплава гидрата минеральной соли.

Может быть также необходимым удаление непрореагировавших растворимых соединений, олигомеров и углистого вещества, или даже моноангидридов, из расплава гидрата минеральной соли. Это может являться условием в ходе стадии регенерации.
 20 Один из способов осуществления такой регенерации включает разбавление водой, чтобы сделать олигомеры нерастворимыми, за которым следует удаление воды. Другой способ осуществления такой регенерации подобен способам, применяемым для регенерации $ZnCl_2$, когда он применяется в качестве растворителя при
 25 гидрокрекинге угля: окисление органического вещества путем взаимодействия с воздухом при повышенных температурах, при котором, возможно, будет необходимо добавить HCl во время горения, чтобы предотвратить образование ZnO , и долить удаленную воду в конце.

После отделения, расплав гидрированной минеральной соли возвращают в начало
 30 процесса. Чтобы сделать непрерывный характер раскрытого способа осуществления изобретения более очевидным, стадии предпочтительного способа осуществления изобретения описаны далее, делая ссылки на Фигуру 1.

Линия (1) отображает поток сырья в виде целлюлозной биомассы. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления раскрытого изобретения, ее сначала
 35 очищают от гемицеллюлозы. Лигноцеллюлозное сырье (1) смешивают со смесью (2) расплава гидрата минеральной соли и направляют вместе или отдельно в реактор (10), чтобы осуществить растворение и, вместе с хлороводородной кислотой (3), осуществить гидролиз.

Смесь расплава гидрата минеральной соли, глюкозы и кислоты выгружают из
 40 реактора гидролиза и направляют на отделение (20) лигнина (4), который используют где-нибудь в другой стадии этого способа, и удаление хлороводородной кислоты (3), которую будут повторно применять на стадии гидролиза. Может быть
 45 необходимым (17) небольшое добавление хлороводородной кислоты, чтобы скомпенсировать потери.

Смесь расплава гидрата минеральной соли и глюкозы (5) смешивают с циркулирующим потоком водорода (8) и добавочным водородом (18) и направляют
 50 в реактор (30) гидрирования. В реакторе (30) гидрирования глюкоза превращается в сорбит. Стадии теплопередачи к содержимому реактора и теплоотвода от продукта реакции не показаны, но они являются очевидными для специалистов в данной области техники.

Смесь расплава гидрата минеральной соли и сорбита (6) направляют в реактор (40)

дегидратации, где при подходящих температурных условиях сорбит превращается в изосорбид. Смесь расплава гидрата минеральной соли, изосорбида и водорода (7) направляют в сепаратор. Стадии теплопередачи к содержимому реактора и теплоотвода от продукта реакции не показаны, но они являются очевидными для специалистов в данной области техники. Выделенный водород (8) отделяют от смеси (9) расплава гидрата минеральной соли и изосорбида в сепараторе (50). Смесь (9) расплава гидрата минеральной соли и изосорбида направляют на стадию (60) разделения, где изосорбид и ангидро-сахарные спирты (11) отделяют от смеси (12) расплава гидрированных солей.

Несмотря на то, что можно применять другие способы отделения изосорбида от расплава гидратов минеральных солей, раскрытый способ на (60) включает взаимодействие смеси (9) расплава гидрата минеральной соли и изосорбида с ксилолом или аналогичным углеводородом в подходящем контактном устройстве (62) при температуре выше 120°C. Фазу (61) неполярный углеводород/сорбит отделяют и направляют в контактное устройство при низкой температуре (64).

Кристаллы изосорбида осаждают при температурах ниже 60°C. Температуры, давления, время взаимодействия и число стадий взаимодействия в (62) и (64), вместе с потоками (61) и (63), можно варьировать таким образом, чтобы весь изосорбид был удален из расплава гидрата минеральной соли.

При гидролизе (10) имеются затраты воды, но 2 молекулы воды образуются в ходе дегидратации сорбита в аппарате (40), поэтому есть необходимость в непрерывном удалении воды из расплава гидрата минеральной соли в (70), приводящем к потоку (13) выделенной воды, для того чтобы непрерывно поддерживать желаемый состав (14) расплава гидрата минеральной соли.

Вероятно, будет полезной регенерация части расплава гидрата минеральной соли, осуществляемая в (80) из фракции основного потока (15) расплава гидрата минеральной соли, приводящая к регенерированному расплаву гидрата минеральной соли, возвращающемуся снова в основной циркуляционный поток (2) расплава гидрата минеральной соли. Небольшое добавление (19) расплава гидрата минеральной соли может быть необходимым, например, по причине потерь и восстановленной из-за горения лигнина соли. Расплав гидрата минеральной соли с желаемым составом (2) затем непрерывно добавляют в лигноцеллюлозное сырье (1), что в результате дает целиком непрерывный процесс.

Специалистам данной области техники будет очевидно, что изменения в схеме процесса возможны, не выходя за рамки изобретения.

Другой заявленный вариант способа осуществления изобретения представляет собой обработку особых биомасс, которые дают сахарозу, такие как сахарный тростник и сахарная свекла. В этом случае сахарозу можно сначала отделить от биомассы и, после удаления гемицеллюлозы, можно соединить с биомассой и подвергнуть гидролизу. Сахароза прогидролизуется до глюкозы и фруктозы. Глюкозу и фруктозу дополнительно гидрируют до смеси сорбита и маннита. Двойная дегидратация сорбита и маннита дает, соответственно, изосорбид и изоманнит (диангидроманнит, или 1,4:3,6-диангидро-D-маннит). Изоманнит можно в дальнейшем отделить таким же способом, как и изосорбид.

Не желая ограничить формулу данного изобретения механизмом улучшенного способа получения изосорбида из целлюлозного сырья, полагают, что растворение целлюлозы и полный гидролиз возможны благодаря:

(a) взаимодействию ионов расплавленных гидрированных минеральных солей с

гидроксильными группами, приводящему к получению растворенного сырья, доступного для кислотного гидролиза;

(b) среде расплава гидрированной минеральной соли (включая дополнительные соли переходных металлов), которая, являясь акцептором электронов, сильно взаимодействует с гидроксильными группами, ослабляя связь С-О и допуская внутримолекулярное нуклеофильное замещение, и таким, образом, катализирует внутреннюю дегидратацию молекул сорбита до первого и второго продуктов дегидратации (изосорбид);

(с) присутствию водорода, которое, как полагают, благоприятствует образованию +1 заряженных катионов в среде расплава гидрата минеральной соли, которые имеют значительную полярность и электронно-акцепторные свойства;

(d) дегидратации, которая происходит в отсутствии дополнительных кислот, и, таким образом, не способствует разложению и осмолению;

(е) конформации молекулы сорбита, благодаря взаимодействию гидроксильных групп с катионами расплава гидрата минеральной соли, которая способствует 1,4 и 3,6 дегидратации в сорбите в ущерб 1,5 или 2,5 дегидратации.

(f) растворению сорбита путем воздействия расплава гидрата минеральной соли, которое также делает олигомеризацию продуктов неблагоприятной.

Для того, чтобы проиллюстрировать применение данного изобретения, применение среды расплава гидрата минеральной соли для осуществления последующего растворения, гидролиза, гидрирования и дегидратации целлюлозного сырья, влияние расплава гидрата минеральной соли изложено результатами примеров и фигурами, описанными ниже.

Дальнейшие интерпретации природы и механизма увеличенного выхода изосорбида или аналогичных дегидратированных полиолов не изменяют новизны данного изобретения, которое сейчас будет проиллюстрировано следующими примерами, которые не могут рассматриваться, как ограничивающие формулу изобретения.

Примеры

Пример 1 - Влияние расплава гидрата минеральной соли на растворение целлюлозы в сравнении со стабильностью целлюлозы в других растворителях

Целлюлозу, в виде волокон хвойных пород, смешивали с различными растворителями для получения смесей с 5 масс.% содержанием, и немедленно помещали в нагревательные кюветки, контролируемые оптической микроскопией. После стадии прогревания, растворы были нагреты от 25°C вплоть до 130°C со скоростью 5°C в минуту и выдержаны в этих условиях в течение 10 минут.

Таблица 1 показывает наблюдаемые результаты.

Таблица 1	
Растворитель	Проявление
ZnCl ₂ , 70%, в воде	Полное растворение в течение 8 минут после достижения температуры 65°C
BMIM Cl (1-бутил-3-метилимидазолий хлорид)	Нет изменений

Органический ионный жидкий растворитель, который, как известно, растворяет целлюлозу, не произвел никаких изменений в веществе за тот же период времени, даже после 10 минут при 130°C. С другой стороны, растворение целлюлозы в ZnCl₂ является быстрым и полным. Пример показывает, что растворение было завершено за малый период времени.

Пример 2 - Влияние различных концентраций солей при гидролизе целлюлозы
В реакторе с мешалкой к 6,0 г растворов соли с различными концентрациями

прибавляли 0,5 г целлюлозы. К каждому раствору прибавляли концентрированную хлороводородную кислоту до получения 0,4 моляльного HCl. Время гидролиза составляло 30 минут при температуре 100°C. Фиг.2 показывает результаты ВЭЖХ относительно максимального выхода глюкозы. Можно наблюдать, что при

5 концентрациях соли ниже 50 масс.% глюкоза не была получена. При увеличении содержания соли росла степень гидролиза, а выше 67% по массе дальнейший рост был небольшим.

Без намерения ограничить объем изобретения каким-либо объяснением, полагают,

10 что концентрация соли по меньшей мере 65 масс.% необходима, чтобы обеспечить быстрое и полное растворение. При более высоких концентрациях соли не было получено дополнительного выхода.

Пример 3 - Влияние времени выдержки на гидролиз

В реакторе с мешалкой к 6,0 г раствора соли с 70 масс.% $ZnCl_2$ и содержанием

15 хлороводородной кислоты, равным 0,4 моль/кг прибавляли 0,5 г целлюлозы при температуре 100°C. Реакцию повторяли при 4-х различных значениях времени выдержки. Результаты показаны на фиг.3. Можно увидеть, что применяя данное изобретения можно полностью гидролизовать целлюлозу до глюкозы, что приводит к

20 получению раствора сахара и расплава гидрата минеральной соли. Пики сахарного олигомера, обнаруженные на ВЭЖХ, также исчезли при 90 минутах выдержки. Небольшие количества, вероятно, продуктов разложения образовывались при более длительных реакциях.

Пример 4 - Гидролиз лигноцеллюлозной биомассы в среде расплава минеральной соли

25

Образцы древесины хвойных пород, измельченные в шаровой мельнице (0,5 г), смешивали с 6,0 г солевого раствора с 70 масс.% $ZnCl_2$ и содержанием хлороводородной кислоты, равным 0,4 моль/кг. Реакцию осуществляли в течение 30,

30 60 и 90 минут. Продукт ультрацентрифугировали и, при полном разделении, на поверхности находились черно-фиолетовое вещество, лигнин, а на дне был чистый раствор соли и сахара. При растворении солевых растворов в 10-кратном по массе объеме воды, некоторое количество целлюлозы выпало в осадок у продукта, полученного при выдержке 30 минут, а у продуктов, полученных при выдержке 60

35 и 90-минут, не наблюдалось никакого выпадения осадка. При 30 минутах выдержки наблюдались пики на ВЭЖХ олигомеров глюкозы, глюкозы, а также C5 и низших сахаров. При выдержках 60 и 90 минут на ВЭЖХ были получены эти же области пиков, которые были выше, чем при выдержке 30 минут, и не было видно никаких олигомеров, что обозначало протекание полного гидролиза.

40

Результаты показывают, что на первой стадии гидролиза способа осуществления изобретения из реальной биомассы можно достичь полного превращения целлюлозы и гемицеллюлозы до соответствующих моносахаридов и провести отделение лигнина от сахаров.

Пример 5 - Влияние содержания кислоты на гидролиз

45

Целлюлозу (0,5 г) смешивали с 6,0 г растворов расплава гидрированной минеральной соли с содержанием 70 масс.% $ZnCl_2$ при разных содержаниях хлороводородной кислоты (ноль, 0,2, 0,4 и 0,8 моль/кг) и подвергали гидролизу в

50 течении 1 ч при 100°C. Результаты представлены на фиг.4.

Можно видеть, что без добавления кислоты не осуществляется никакой гидролиз, происходит только лишь растворение. Моляльность 0,2 моль/кг является недостаточной, но при 0,4 моль/кг в этих условиях происходит полный гидролиз.

Пример 6 - Влияние содержания кислоты на гидрирование глюкозы в среде расплава гидрированной минеральной соли, соответствующей изобретению

Глюкозу (0,5 г) смешивали с 0,25 г катализатора Ru/C и 6,0 г растворов расплава гидрированной минеральной соли с содержанием 70 масс.% ZnCl_2 при различных содержаниях хлороводородной кислоты (отсутствие кислоты, 0,2, 0,4 и 0,8 моль/кг) и подвергали гидрированию при давлении 50 бар в течение 1 ч при температуре 100°C. Результаты представлены на фиг.4. Можно видеть, что дополнительная кислота тормозит гидрирование глюкозы до сорбита. В соответствии с изобретением, в данном варианте осуществления предпочитают удалять кислоту до стадии гидрирования.

Пример 7 - Влияние концентрации расплава гидрированной минеральной соли на стадию гидрирования сахара до полиола согласно изобретению

Глюкозу (0,5 г) смешивали с 0,25 г катализатора Ru/C и 6,0 г растворов расплава гидрированной минеральной соли с разным содержанием ZnCl_2 и без хлороводородной кислоты и подвергали гидрированию при давлении 50 бар в течение 1 ч при температуре 100°C. Результаты превращения в сорбит представлены на фиг.5.

Без ZnCl_2 гидрирование проходило быстрее, очевидно, завершаясь в течении 30 минут, поскольку после этого времени не было никаких изменений на кривой давления реактора. Дальнейшее добавление ZnCl_2 тормозило реакцию, но низкие концентрации ZnCl_2 (10% по массе) тормозили реакцию таким же образом, как и смеси с более высокой концентрацией (70% по массе).

Согласно изобретению, можно осуществить гидрирование глюкозы до сорбита в смесях расплава гидрированной минеральной соли и глюкозы, хотя и менее эффективным способом осуществления (который нуждается в компенсации за счет более высокой часовой объемной скорости подачи жидкости (LHSV) (или более длительной выдержки) и/или катализатора)

Вдобавок к тормозящему влиянию соли, не получено никакой пользы от разбавления раствора перед гидрированием и попыток частично удалить соль.

Пример 8 - Каталитический гидрогенолиз сорбита при высокой температуре в расплаве гидрированной минеральной соли

Сорбит (0,5 г) смешивали с 0,25 г катализатора Ru/C и 6,0 г воды, или растворов расплава гидрированной минеральной соли с различными концентрациями ZnCl_2 при 220°C, 50 бар и времени реакции 1 час. Доказано, что в воде происходит превращение в значительной степени в продукты гидрогенолиза (изомеризация и получение полиолов с более низкой молярной массой). По мере возрастания содержания соли, гидрогенолиз несколько замедляется, а в среде расплава минеральных солей с содержанием 70 масс.% ZnCl_2 , остались небольшие количества только 2-х продуктов: ангидроглюцитолы, продукты дегидратации сорбита, имеющие на 1 (сорбитаны) или 2 (изосорбид) молекулы воды меньше. Результаты показывают, что среда расплава гидрированной минеральной соли замедляет образование продуктов гидрогенолиза и способствует образованию продуктов дегидратации в условиях гидрирования.

Пример 9 - Способ дегидратации сорбита в среде расплава гидрированной минеральной соли и влияние дополнительных солей, а также сравнение с дегидратацией в водной среде в атмосфере водорода или азота

Сорбит (0,5 г) смешивали с 6,0 г 70 масс.% ZnCl_2 или водой. CuCl_2 добавили в некоторых испытаниях в качестве дополнительной соли в количестве 1 моль на 2 моль сорбита. Температура реакции составляла 250°C при времени реакции в 1 ч и

давлении H_2 или N_2 , равном 50 бар. Результаты ВЭЖХ показали всего 3 пика, отнесенные к сорбиту, ангидросорбитам (сорбитанам) и изосорбиду (1,4:3,6-диангидросорбит).

Результаты нормализации ВЭЖХ представлены в таблице 2.

Таблица 2						
Испытание	Среда	Дополнительная соль	Атмосфера	Сорбит, мол. %	Сорбитан, мол. %	Изосорбид, мол. %
1	Вода	Cu 1: 2 сорбит	Водород	6,5	48,52	44,97
2	ZnCl ₂ 70 масс.%	никакой	Водород	2,5	25,26	72,25
3	ZnCl ₂ 70 масс.%	Cu 1: 2 сорбит	Водород	0,6	4,47	94,93
4	вода	Cu 1: 2 сорбит	Азот	24,44	9,39	66,16
5	ZnCl ₂ 70 масс.%	никакой	Азот	12,4	47,53	40,06
6	ZnCl ₂ 70 масс.%	Cu 1: 2 сорбит	Азот	1,74	13,85	84,41

Расплав гидрированной минеральной соли способен осуществлять дегидратацию сорбита, и, к удивлению, в большей степени в атмосфере водорода, чем в атмосфере азота. Можно наблюдать, что добавление дополнительной соли CuCl₂ увеличило интенсивность дегидратации. Лучшие результаты были получены с дополнительной солью, растворенной в расплаве гидрированной минеральной соли ZnCl₂ в атмосфере

Пример 10 - Способ дегидратации сорбита, относящийся к данному изобретению, в средах различных расплавов гидрированных минеральных солей и нескольких дополнительных солей

Сорбит (0,5 г) смешивали с 6,0 г различных солей (ZnCl₂ 70 масс.%, или CaCl₂ 42,7 масс.%, или LiCl 45,4 масс.%) и дополнительными солями при соотношении катион/сорбит, равном 0,1. Давление в реакции составляло 50 бар атмосферы водорода, а температура составляла 230°C, при реакции в течение 1 ч.

Результаты превращения сорбита для каждой солевой среды и дополнительных солей представлены в таблице 3.

Таблица 3			
Превращение сорбита	ZnCl ₂	CaCl ₂	LiCl
RuCl ₃ 1:10	21,9	11,7	7,7
CoCl ₂ 1:10	42,4	0,1	1,3
CuCl ₂ 1:10	88,7	7,6	7,4
NbCl ₅ 1:10	64,7	13,5	5
NiCl ₂ 1:10	84,2	5,6	8

Можно видеть, что CuCl₂ и NiCl₂ являются наиболее активными солями. Превращение сорбита было значительным только в среде расплава гидрированной минеральной соли ZnCl₂. Среда расплавов гидрированных минеральных солей CaCl₂ и LiCl являлись неэффективными для превращения сорбита, несмотря на то, что при известном уровне техники об этих солях сообщали, как о лучших в сравнении с ZnCl₂ при гидролизе целлюлозы в расплаве гидрированной минеральной соли. Соль, известная как более легко восстанавливаемая, подобная RuCl₃ при восстановлении до RuO, не показала высокой степени превращения сорбита, поэтому образование HCl в условиях реакции не является основным механизмом превращения сорбита путем дегидратации, в соответствии с данным изобретением.

Пример 11 - Влияние времени выдержки на дегидратацию в расплаве гидрата минеральной соли

Расплав гидрата минеральной соли ZnCl_2 70 масс.% (6,0 г) смешивали с 0,5 г сорбита и массовым эквивалентом 1 моль CuCl_2 на 2 моль сорбита. Температура реакции составляла 235°C , а давление 50 бар. Результаты анализов продукта для

нескольких значений времени реакции представлены на фиг.6.
Фиг. показывает следующие кривые продуктов, при этом за дегидратацией сорбита до первых продуктов дегидратации (сорбитан), следует дальнейшая дегидратация сорбитанов до изосорбида. Основные продукты первой дегидратации - это 1,4 и 3,6-ангидросорбиты, а не 2,5 или 1,5 ангидро-продукты, которых не производит и

дальнейшая дегидратация, согласно данной области знаний.
Пример 12 - Влияние содержания дополнительной соли на дегидратацию в расплаве гидрата минеральной соли

Расплав гидрата минеральной соли ZnCl_2 70 масс.%, (6,0 г) смешали с 0,5 г сорбита и различным количеством CuCl_2 (от нуля до 1 моль Cu на моль сорбита). Время реакции составляло 1 ч, температура составляла 235°C , а давление 50 бар. Результаты показаны на фиг.7.

Можно увидеть, что увеличение содержания дополнительной соли приводит к увеличению интенсивности дегидратации. Основное увеличение интенсивности дегидратации происходит при 0,5 моль Cu на моль сорбита в содержимом реактора. Можно было полностью осуществить превращение сорбита и получить, в основном, изосорбид при времени реакции 1 ч и температуре 235°C .

Литература

[1] WERPY, T.; PETERSEN, G.; ADEN, A.; BOZELL, J.;
HOLLADAY, J.; WHITE, J. MANHEIM, A. Top value added chemicals
5 from biomass. Vol. I: Results of screening for potential
candidates from sugars and synthesis gas. **USA DOE (Department of
Energy) Report**, 2004.

10 [2] HEINZE, T.; LIEBERT, T., Unconventional methods in
cellulose functionalization, **PROGRESS IN POLYMER SCIENCE** 26 (9)
15 (2001) 1689-1762.

[3] EL SEOUD, O. A.; HEINZE, T., Organic esters of
cellulose: New perspectives for old polymers. **Advances in
20 Polymer Science**, vol. 186, (2005), p. 103-149.

25 [4] LEHMANN, C. G. **Physiological Chemistry**, vol. I,
Blanchard & Lea, Philadelphia, 1855, p. 267 ("*Moreover, chloride
of zinc converts cellulose first into a matter which is colored
blue by iodine, then into sugar, and lastly into a humus-like
30 substance*").

[5] N. J. CAO, Q. XU, L. F. CHEN, Acid-hydrolysis of
cellulose in zinc-chloride solution, **APPLIED BIOCHEMISTRY AND
35 BIOTECHNOLOGY** 51-2 (1995) 21-28.

40 [6] P. L. RAGG, P. R. FIELDS, The development of a process
for the hydrolysis of lignocellulosic waste, **PHILOSOPHICAL
TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A-
MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES** 321 (1561) (1987)
45 537-547.

[7] FLECHE, G.; HUCHETTE, M., Isosorbide - preparation,
properties and chemistry. *Starch / Starke*, vol. 38, n 1, (1986),
50

S 26-30.

[8] STOSS, P.; HEMMER, R., 1,4:3,6-dianhydrohexytols.
5 **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**, vol. 49
(1991), p. 93-173.

[9] BOCK, K.; PEDERSEN, C.; THOGERSEN, H. Acid catalyzed
10 dehydration of alditols. Part I - D-glucitol and D-mannitol.
Acta Chemica Scandinavica B, vol. 35 (1981), p. 441-449.

[10] MONTASSIER, C.; DUMAS, J.M.; GRANGER, P.; BARBIER, J.
15 Deactivation of supported copper based catalysts during polyol
conversion in aqueous phase. **Applied Catalysis A: General**, vol.
20 121 (1995), p. 231-244.

[11] MONTASSIER, C.; MENEZO, J.C.; NAJA, J.; GRANGER, P.;
25 BARBIER, J.; SARRAZIN, P.; DIDILLON, B. Polyol conversion into
furanic derivatives on bimetallic catalysts; nature of the
catalytic sites. **Journal of Molecular Catalysis**, vol. 91 (1994),
30 p. 119-128

[12] MONTASSIER, MENEZO, J.C.; NAJA, J.; BARBIER, J.;
DOMINGUEZ, J.M.; SARRAZIN, P.; DIDILLON, B. Preparation and
35 characterization of copper based bimetallic catalysts. **Journal
of Molecular Catalysis**, vol. 91 (1994), p. 107-117

[13] DUCLOS, A.; FAYET, C.; GELAS, J. A simple conversion
40 of polyols into anhydroalditols. **Synthesis**, October 1994, p.
1087-1090.

45 Формула изобретения

1. Способ превращения полисахаридов в базовые химические продукты, которые
являются многоцелевыми исходными веществами для изготовления
специализированных химических продуктов, и включают сорбит (или глюцитол,
50 сахарный спирт глюкозы), ксилит/арабинит (сахарные спирты из ксилозы и
арабинозы), а также изосорбид (диангидро-D-глюцитол) и ангидросахара, указанный
способ включает стадии:

а) растворение полисахаридов в расплаве гидрата минеральной соли;

- b) превращение растворенных полисахаридов в моносахариды;
- c) превращение моносахаридов в базовые химические продукты, которые легко отделимы от расплава гидрата минеральной соли;
- d) отделение базовых химических продуктов от расплава гидрата минеральной соли.

2. Способ по п.1, где на стадии b) в расплаве гидрата минеральной соли присутствует минеральная растворимая кислота.

3. Способ по п.2, где концентрация растворимой минеральной кислоты в расплаве гидрата минеральной соли составляет от 0,1 до 2,0 моль/кг.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадию b) проводят при температуре в интервале от 50 до 150°C и часовой объемной скорости подачи жидкости (LHSV) в диапазоне от 0,2 до 2 ч⁻¹.

5. Способ по любому из пп.1-3, где стадия c) включает гидрирование с образованием полиола.

6. Способ по п.5, где стадию c) проводят при температуре в интервале от 60 до 160°C, давлении от 1,0 до 20 МПа, и объемной скорости подачи жидкости (LHSV) от 0,05 до 5 ч⁻¹.

7. Способ по п.5, где на стадии c) после образования полиола, температуру увеличивают до интервала от 160 до 320°C для осуществления дегидратации полиола.

8. Способ по любому из пп.1-3, 6 и 7, где расплав минеральной соли, отделенный на стадии d), возвращают в повторный цикл на стадию a).

9. Способ по любому из пп.1-3, 6 и 7, где указанный расплав гидрата минеральной соли выбирают из группы, состоящей из галогенидов Zn, Ca и Li, а также их смесей.

10. Способ по любому из пп.1-3, 6 и 7, где в указанном расплаве гидрата минеральной соли содержится от 40 до 80 мас.% соли.

11. Способ по п.2 или 3, где, по меньшей мере, 50% растворимой минеральной кислоты удаляют перед стадией c).

12. Способ по п.11, где, по меньшей мере, 90% растворимой минеральной кислоты удаляют перед стадией c).

13. Способ по любому из пп.1-3, 6, 7 и 12, где в расплаве минеральной соли присутствует соль переходного металла в молярном соотношении переходного металла и полиола от 0,01 до 5.

14. Способ по п.13, где анионом соли переходного металла является галогенид.

15. Способ по п.13, где переходный металл выбирают из группы, состоящей из Cu, Ni, Co, Fe, V, а также их смесей.

16. Способ по п.15, где солью переходного металла является CuCl₂.

17. Способ по п.15, где солью переходного металла является NiCl₂.

18. Способ по п.5, где гидрирование проводят в присутствии гидрирующего катализатора.

19. Способ по п.18, где гидрирующим катализатором является Ru/C.

20. Способ по п.18, где гидрирующий катализатор выбирают из благородных металлов серии Ru, Rh, Pd и Pt, или переходных металлов серии Cu, Cr, Co, Ni и Fe.

21. Способ по п.18, где гидрирующий катализатор включает подложку, выбираемую из активированного угля, оксида алюминия, гидротальцитов, силикатов, титанатов, цирконатов и других оксидов металлов, таких как SnO₂, Bi₂O₅, Sb₂O₅, MoO₃, WO₃, смешанных оксидов, таких как SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, Al₂O₃-ZnO, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-SnO₂, SiO₂-MoO₃, SiO₂-WO₃, солей металлов, таких как AlPO₄, FePO₄, Zn₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂, Ti₃(PO₄)₄, Zr₃(PO₄)₄, и основных оксидов, таких как MgO, BeO, La₂O₃, CeO₂, Pr₂O₃, Nd₂O₃, SmO₂, ZrO₂.

22. Способ по любому из пп.1-3, 6-7, 12 и 14-21, где стадия d) включает взаимодействие продукта реакции со стадии с) с углеводородным растворителем при температурах выше, чем 100°C.

5 23. Способ по любому из пп.1-3, 6-7, 12 и 14-21, где стадия d) включает отгонку продукта реакции со стадии d) с газом, выбираемым из азота, воздуха и водяного пара.

24. Способ по любому из пп.1-3, 6-7, 12 и 14-21, где стадия d) включает перегонку мгновенным испарением или вакуумную перегонку без конденсатора продукта реакции со стадии с).

10 25. Способ по любому из пп.1-3, 6-7, 12 и 14-21, где сырье в виде лигноцеллюлозной биомассы включает гемицеллюлозу.

26. Способ по любому из пп.1-3, 6-7, 12 и 14-21, где целлюлоза превращается в сорбит и/или ангидросорбит и диангидросорбит (изосорбид).

15 27. Способ по любому из пп.1-3, 6-7, 12 и 14-21, где гемицеллюлоза превращается в ксилит и/или ангидроксилит.

28. Способ по любому из пп.1-3, 6-7, 12 и 14-21, где сахароза превращается в изосорбид и изоманнит.

20

25

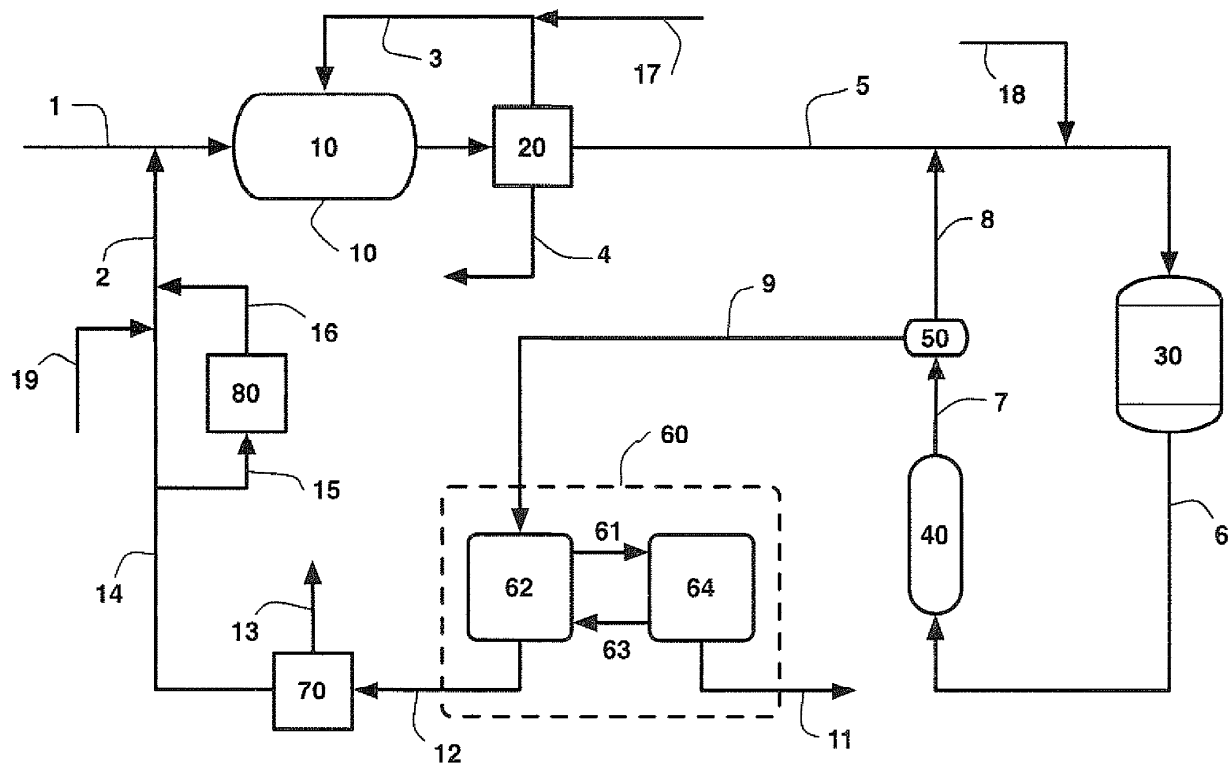
30

35

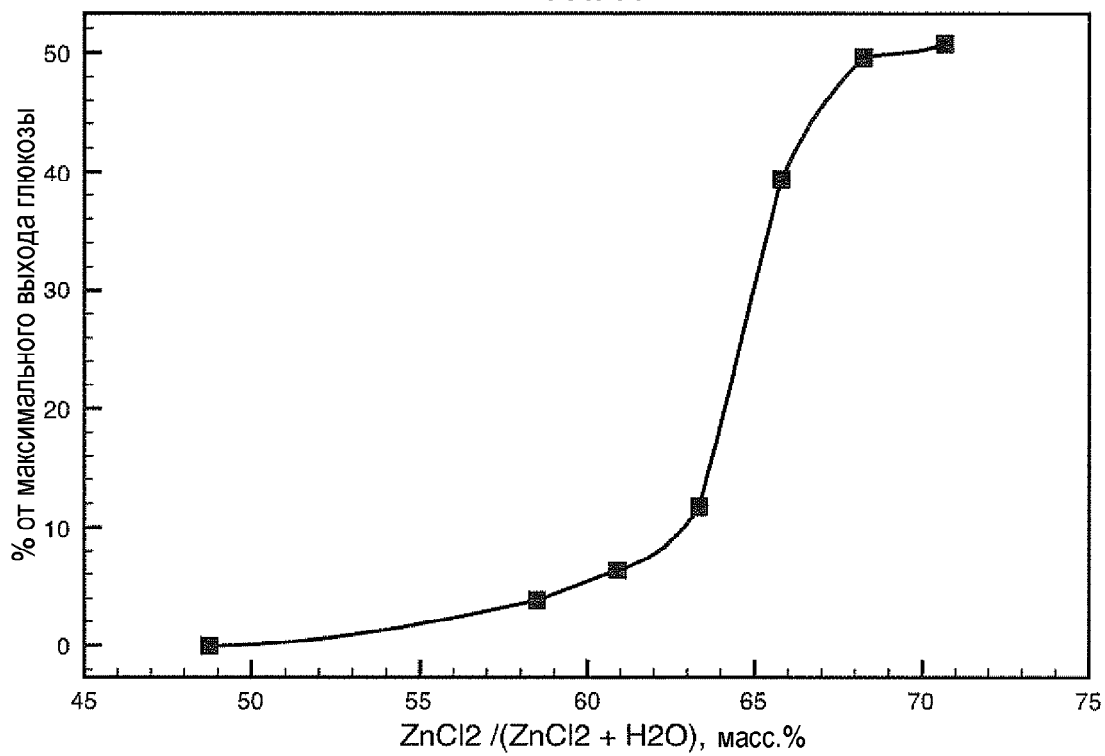
40

45

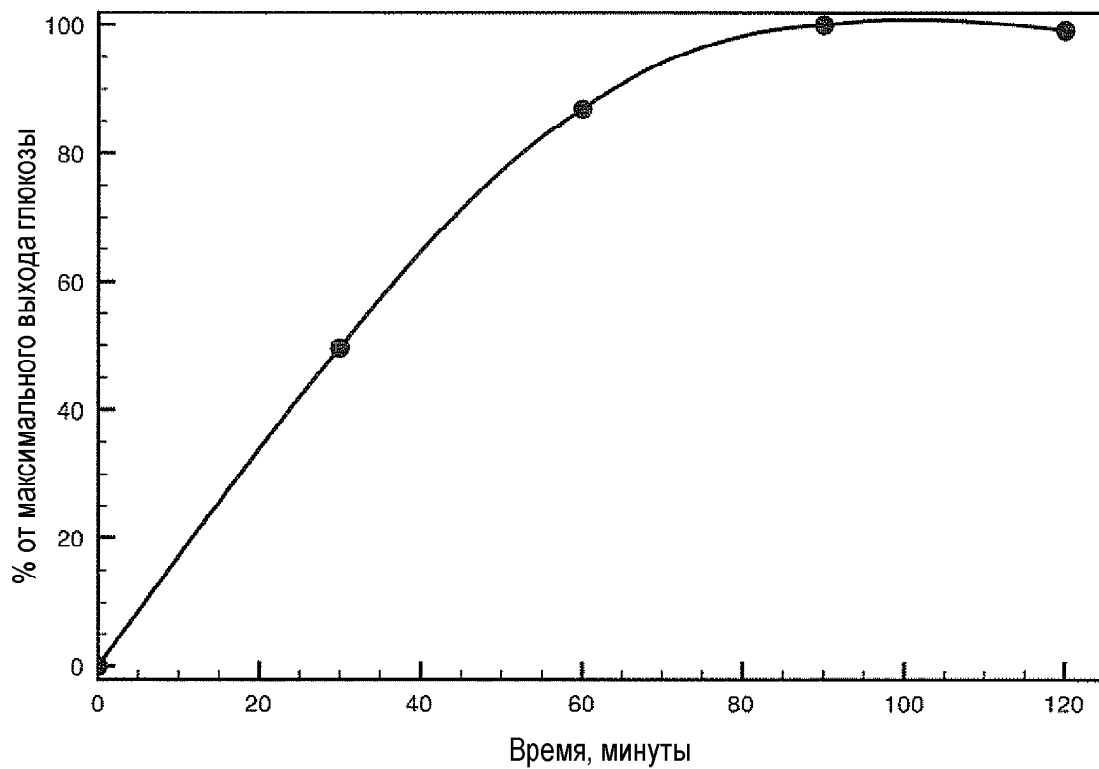
50



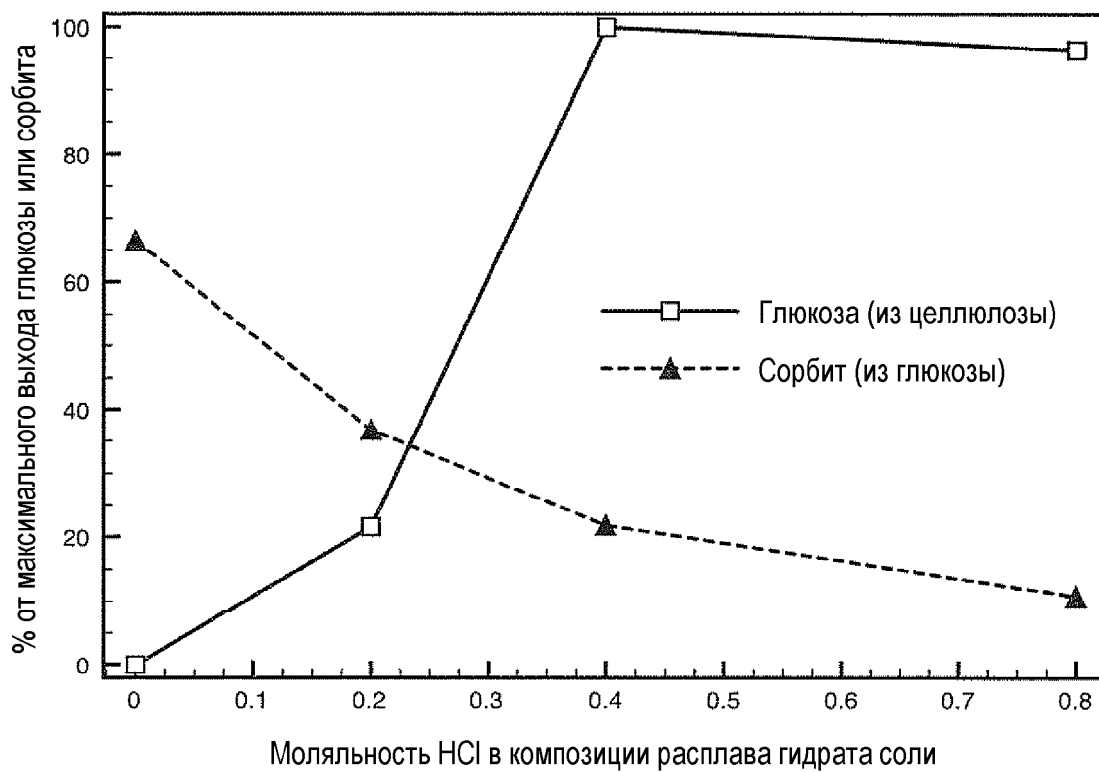
ФИГ.1



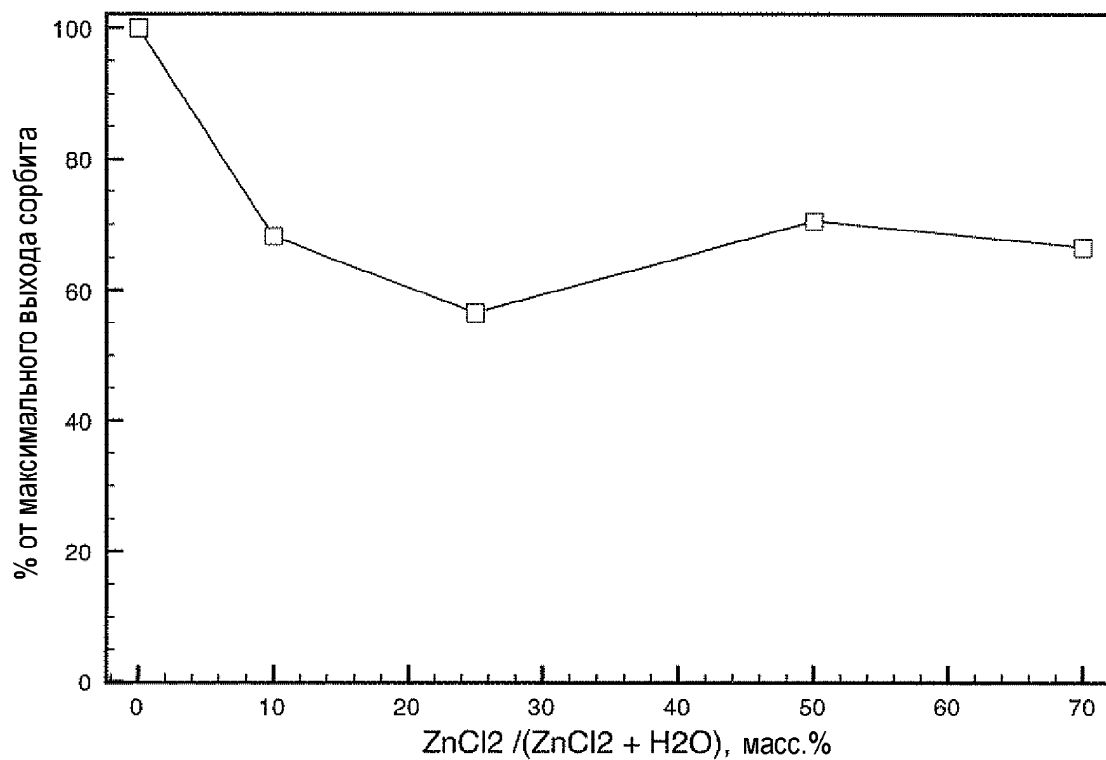
ФИГ.2



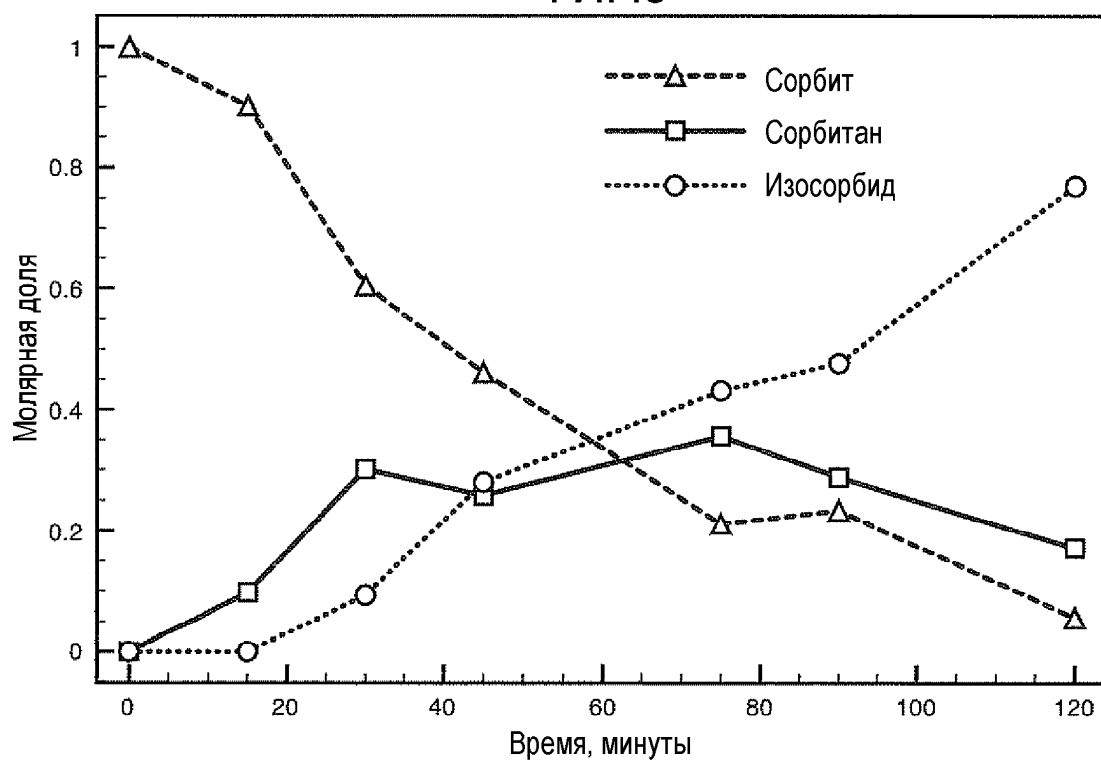
ФИГ.3



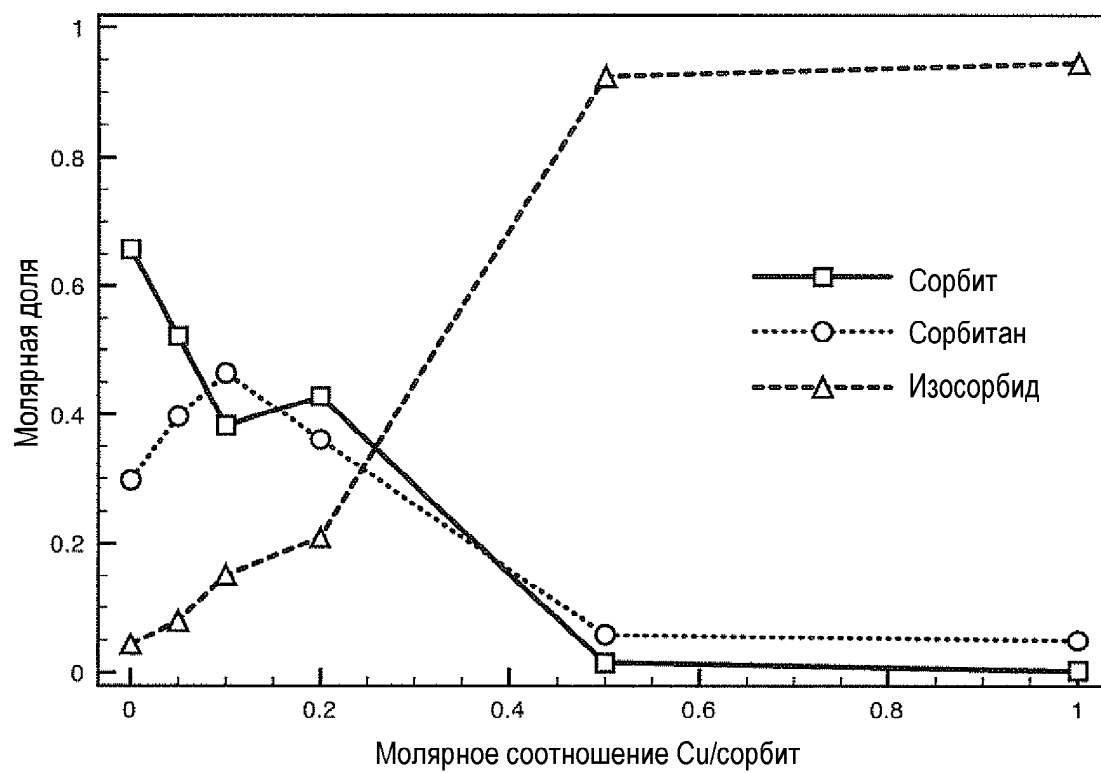
ФИГ.4



ФИГ.5



ФИГ.6



ФИГ.7