



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 176 995** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 31/18, 29/141, C 13 K**
13/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 99101115/04, 23.06.1997
(24) Дата начала действия патента: 23.06.1997
(30) Приоритет: 24.06.1996 FI 962609
(43) Дата публикации заявки: 10.12.2000
(46) Дата публикации: 20.12.2001
(56) Ссылки: US 4008285 A1, 15.02.1977. SU 165163 A, 21.11.1964. GB 1302997 A1, 10.01.1973. EP 0694515 A2, 31.01.1996.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 25.01.1999
(86) Заявка РСТ: FI 97/00402 (23.06.1997)
(87) Публикация РСТ: WO 97/49658 (31.12.1997)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Е.В.Томской

(71) Заявитель: КСЮРОФИН ОЙ (FI)
(72) Изобретатель: ХЕЙККИЛЯ Хейкки (FI), ТЮЛЛИ Матти (FI), ГОЛЬДЕ Мартин (FI), НЮГРЕН Йоханна (FI), ЭРОМА Олли-Пекка (FI)
(73) Патентообладатель: КСЮРОФИН ОЙ (FI)
(74) Патентный поверенный: Томская Елена Владимировна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КСИЛИТА

(57) Изобретение относится к получению ксилита. Способ осуществляют путем каталитического восстановления смеси, содержащей ксилозу и ксиловую кислоту. Смесь получают либо из сульфитной варочной жидкости и концентрируют в отношении ксиловой кислоты, либо из отходов, образовавшихся при кристаллизации ксилозы. Полученную смесь восстанавливают при температуре 80-130°C, под давлением от

10000 до 13000 кПа в присутствии катализатора и металлгидридного реагента. В качестве катализатора используют Ru, Pd, Ni-Ренея или Rh, а в качестве металлгидридного реагента - боргидрид натрия. Ксилит отделяют из восстановленной смеси кристаллизацией или хроматографически. Технический результат - усовершенствование способа получения ксилита из сульфитной варочной жидкости или из лесотехнических отходов. 17 з.п.ф-лы, 9 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 176 995** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 31/18, 29/141, C 13 K**
13/00

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99101115/04, 23.06.1997
(24) Effective date for property rights: 23.06.1997
(30) Priority: 24.06.1996 FI 962609
(43) Application published: 10.12.2000
(46) Date of publication: 20.12.2001
(85) Commencement of national phase: 25.01.1999
(86) PCT application:
FI 97/00402 (23.06.1997)
(87) PCT publication:
WO 97/49658 (31.12.1997)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", E.V.Tomskoj

(71) Applicant:
KSJuROFIN OJ (FI)
(72) Inventor: KhEJJKILJa Khejkki (FI),
TJuLLI Matti (FI), GOL'DE Martin (FI), NJuGREN
Jokhanna (FI), EhROMA Olli-Pekka (FI)
(73) Proprietor:
KSJuROFIN OJ (FI)
(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **METHOD OF PREPARING XYLITE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:
method is carried out by catalytically
reducing mixture containing xylose and
xylonic acid. Mixture is prepared either
from sulfite cooking liquor and concentrated
with respect to xylonic acid or from waste
resulting from crystallization of xylose.
The resulting mixture is reduced at
temperatures from 80 to 130 C and pressures

from 10.000 to 13.000 KPa in the presence of
catalyst and metal hydride reagent. Catalyst
is Ru, Pd, Ni-Raney or Rh, and metal hydride
reagent is sodium boron hydride. Xylite is
separated from reduced mixture by
crystallization or chromatography. EFFECT:
improved method of preparing xylite from
sulfite cooking liquor or from wood
technology waste. 18 cl, 20 ex, 9 tbl

Изобретение относится к способу получения ксилита.

Ксилит представляет сахарный спирт, встречающийся в природе, который получают путем восстановления ксилозы и который обладает сладостью, сопоставимой с "обычным сахаром", но более низкой калорийностью, чем у обычного сахара (2, 4 ккал/кг). В небольших количествах ксилит присутствует в различных фруктах и овощах, а также образуется в организме человека как нормальный продукт метаболизма. Благодаря определенным метаболическим, стоматологическим и техническим свойствам, ксилит является очень хорошим специальным подсластителем, который используют для различных целей, например в жевательной резинке, конфетах и т.д. В качестве примера можно отметить, что ксилитный метаболизм не зависит от инсулинового метаболизма, и поэтому диабетики также могут использовать ксилит. Ксилит также замедляет моторику кишечника и поэтому его можно использовать в диетах. Было также обнаружено, что ксилит не только не вызывает кариеса, но даже может препятствовать его возникновению.

Несмотря на многочисленные преимущества ксилита, его использование было до сих пор довольно ограниченным. Это было вызвано сравнительно высокой стоимостью ксилита, которая в свою очередь возникала вследствие сложности получения ксилита в промышленном масштабе.

Раньше ксилит получали гидролизом ксилансодержащего материала. При этом получали смесь моносахаридов, содержащую, например, ксилозу. Ксилозу затем восстанавливали до ксилита способом каталитического восстановления (гидрогенизацией), обычно в присутствии никелевого катализатора, такого как никель Ренея. В литературе описывается несколько способов получения ксилозы и/или ксилита из ксилансодержащего материала. В качестве примеров можно привести Патент США N 3784408 (Jaffe et al), патент США N 4066711 (Melaja et al), патент США N 4075406 (Melaja et al), патент США N 4008285 (Melaja et al), патент США N 3586537 (Steiner et al).

В некоторых растениях большую часть гемицеллюлозы составляет ксилан, который может быть гидролизован в ксилозу. Основным исходным материалом для получения ксилана является гемицеллюлоза лиственных деревьев, которая в основном состоит из ксилана. В последнее время объектом все более пристального внимания стало использование ксилана и ксилозы, получаемых в качестве побочных продуктов целлюлозной промышленности. Ксилоза образуется, например, в кислых сульфитных щелоках, где типичные основания включают Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ . Исходным материалом может быть варочный раствор нейтральной сульфитной варки после того, как ксилоолигомеры ксилана гидролизались. В варочных растворах кислой сульфитной варки гемицеллюлозы уже находятся в форме моносахаридов. Термин "варочный раствор" в данном контексте относится к раствору, используемому в процессе варки или полученному после варки, или его части. Известные каталитические способы восстановления ксилозы, используемые для получения ксилита, обычно требуют, чтобы

подлежащая восстановлению ксилоза не содержала вредных примесей. Процесс очистки является достаточно сложным и многостадийным процессом (см. патент США N 4631129, Heikkila и PCT/FI 95/00224, Heikkila et al.) например, из-за того, что катализаторы, используемые в реакции восстановления ксилозы являются очень чувствительными к примесям (см. Harkonen, M. и Nuojua, P., Kemia-Kemi, N 3 (1980) стр. 98-100). В свою очередь чистота конечного продукта в значительной степени зависит от того можно ли выделить ксилит из продуктов, полученных в ходе реакции восстановления.

Когда в качестве сырья для получения ксилозы используют жидкость, полученную при сульфитной варке, проблема заключается в изменении условий варки. В зависимости от обстоятельств, гемицеллюлоза древесины растворяется различными путями, при этом получаются большие или меньшие количества ксилозы. В условиях варки, где образуется лишь небольшое количество ксилозы, возможно также образование больших количеств ксилоновой кислоты. Трудно выделять ксилозу, присутствующую в таком продукте, из раствора, содержащего ксилоновую кислоту, например хроматографией, когда требуется получить чистую ксилозу.

Присутствующая в растворе ксилоновая кислота затрудняет отделение ксилозы и поэтому снижает выход ксилозы после кристаллизации. Однако было бы предпочтительным использовать ксилоновую кислоту в качестве сырья для получения ксилита (см. WO 93/1903, Vuorinen). Поэтому необходимо обеспечить способ, при помощи которого ксилозу и ксилоновую кислоту, полученные из сульфитной варочной жидкости, можно было бы вместе превращать в ксилит.

Как описано выше, восстановление ксилозы до ксилита является известной технологией. Восстановление ксилоновой кислоты, которая обычно находится в форме лактона или соли (см. Paperi ja Puu, N 11, т. 59 (1977), стр. 713), до ксилита является значительно более трудным. Было обнаружено, что одновременное восстановление ксилозы и ксилоновой кислоты до ксилита затруднительно по той причине, что в жестких условиях восстановления, необходимых для ксилоновой кислоты, ксилоза разлагается.

Настоящее изобретение касается способа получения ксилита. Этот способ характеризуется тем, что восстанавливают смесь, содержащую ксилозу и ксилоновую кислоту, или которая концентрирована в отношении ксилоновой кислоты.

Недавно было обнаружено, что восстановление можно осуществлять каталитическим способом или с использованием в качестве реагентов гидридов металлов, например боргидрида натрия. Подходящим способом является каталитическое восстановление, в котором предпочтительные катализаторы включают катализаторы типа Ренея и катализаторы на основе благородных металлов, таких как Ru, Pt, и Pd, особенно Ru.

Подходящая температура каталитического восстановления составляет 70 - 150 °C, предпочтительно 100 - 130 °C, и

восстановление осуществляют подходяще при давлении от 5000 до 20000 кПа, предпочтительно от 10000 до 13000 кПа. pH смеси, подлежащей восстановлению, предпочтительно составляет от 0,5 до 3,5.

Подлежащая восстановлению смесь может быть смесью, полученной из сульфитной варочной жидкости путем экстрагирования, или представляет фракцию, полученную хроматографическим разделением, предпочтительно хроматографией с псевдоподвижным слоем (SMB) (см. WO 94/26380), или сток, образованный в процессе кристаллизации фракции ксилозы. Фракции, разделенные до восстановления, необходимо по возможности очистить, например, путем ионообмена. Фракции ксилозы и ксилоновой кислоты, возможно, потребуют дополнительной очистки методами нейтрализации/осаждения/фильтрования и/или обработки углеродом на адсорбенте. Возможно также использование двухстадийной гидрогенизации, которая предполагает, что на первой стадии гидрогенизацию осуществляют, например, с никелевым катализатором Ренея, а на второй стадии с катализатором, например, на основе благородного металла. Вариант выполнения изобретения включает предварительное окисление, при котором отделение концентрата ксилоновой кислоты из раствора становится более эффективным. Ксилит, получаемый способом по изобретению, предпочтительно выделяют из раствора, который является продуктом реакции восстановления, хроматографией или, предпочтительно, кристаллизацией. Способ по изобретению позволяет значительно снизить затраты при получении ксилита.

Способ обеспечивает, например, лучшее использование сырьевого материала (достаточно такого количества сырьевого материала, которое лишь примерно в два раза превышает количество ксилита). Следующие примеры поясняют изобретение.

Пример 1

Гидрогенизация кислой фракции, полученной хроматографическим разделением сульфитного варочного раствора.

При использовании псевдоподвижного слоя сорбента (SMB) (WO 94/26380) фракцию выделяют хроматографически из жидкости, полученной гидролизом буковой древесины в кислом Mg-сульфитном варочном растворе, очищают гранулированным (Chemviron CPGTM) углеродом, сильноокислой катионообменной смолой (Dow 88TM, в кислой форме) и слабощелочной анионообменной смолой (Dow 66TM, в щелочной форме). Условия экспериментального процесса следующие: расход 1,0 bv/час/колонна (bv = насыпной объем), температура 40°C и содержание твердых веществ в подаваемом растворе 23%. Реакцию проводят в 5-литровом автоклаве Medimex (реактор периодического действия) при 100°C, давлении 100 бар, pH 1,3, с использованием рутений/углеродного катализатора (5% Ru на углероде, Engelhard CP 56 x L/R/WW), при дозировании (Ru/C) так, чтобы он составлял 13% сухого вещества раствора. Время гидрогенизации составляет четыре часа. Химический состав подаваемого

материала и продукта гидрогенизации представлены в Таблице 1.

Пример 2

Гидрогенизация продуктовой фракции, полученной хроматографическим разделением. Фракцию, полученную по Примеру 1, очищают следующим образом. Фракцию нейтрализуют до pH 5 путем добавления 7,5% гидроокиси кальция из расчета по сухому веществу фракции. Осадок отфильтровывают. Фильтрат очищают сильной катионообменной смолой и слабощелочной анионообменной смолой, как в Примере 1. Гидрогенизацию проводят в тех же условиях, что и в Примере 1. Химический состав подаваемого материала и полученного продукта представлены в таблице 1.

Пример 3

Восстановление отходов процесса кристаллизации ксилозы.

Отходы очищают с использованием сильноокислой катионообменной смолы и слабощелочной анионообменной смолы, как описано в Примере 1. Гидрогенизацию проводят в тех же условиях, как в Примерах 1 и 2. Химический состав подаваемого материала и полученного продукта представлены в Таблице 1.

Пример 4

Гидрогенизация смеси (отходы/кислота = 80/20%) кислотной фракции от хроматографического разделения сульфитного варочного раствора и отходов от кристаллизации ксилозы.

Смесь очищают сильноокислой катионообменной смолой и слабощелочной анионообменной смолой, как описано в Примере 1. Гидрогенизацию проводят в тех же условиях, что и в Примерах 1 - 3. Химический состав подаваемого материала и полученного продукта представлен в Таблице 1.

Пример 5

Восстановление продуктовой фракции, полученной при хроматографическом разделении сульфитного варочного раствора с использованием двухстадийной гидрогенизации.

Предварительную гидрогенизацию проводят на неочищенном продукте SMB-разделения при следующих условиях. В качестве катализатора используют никель Ренея в количестве 10% от сухого вещества раствора, Cherncat J 10 GS), температура равна 100°C, давление 4000 кПа (в конце процесса давление повышают до 8000 кПа), а длительность гидрогенизации составляет четыре часа. Катионы удаляют из продукта гидрогенизации при помощи сильноокислой катионообменной смолы (Dow 88, в кислой форме), иначе говоря, кислоту высвобождают из ее соли. Расход подаваемого материала 2 bv/час, температура 40°C и содержание сухого вещества в подаваемом материале около 22%. Эту гидрогенизацию осуществляют в тех же условиях, что и в Примерах 1 - 4. Химический состав подаваемого материала (подаваемый материал первой стадии) и полученного продукта (= продукт второй стадии) представлены в Таблице 1.

Пример 6

Предварительное окисление

В автоклавы добавляли 2 г MgO, 62 г сульфитного варочного раствора в соответствии с Примером 1 и 140 г раствора SO₂ (концентрации 70-72 г SO₂/л). Автоклавы

закрывали и помещали в глицериновую ванну при 150°C. Автоклавы выдерживали в ванне 30 минут, 1 час, 2 часа и 4 часа, после чего их охлаждали. Раствор фильтровали и анилизировали. 28% ксилозы окислилось до ксилоновой кислоты за четыре часа (Таблица 2).

Пример 7

Гидрогенизация смеси, концентрированной в отношении ксилоновой кислоты

Гидрогенизацию осуществляют в пятилитровом автоклаве Medimex (реактор периодического действия) при 110 °C и давлении 13000 кПа с использованием в качестве катализатора Ru/углерод (5% Ru на угле, Engelhard CP 56 x L/R/WW) количество которого составляет 18% сухого вещества. Время гидрогенизации 3 часа. В таблице 3 приводится состав исходного материала и полученного продукта.

Пример 8

Гидрогенизация с использованием никеля Ренея смеси, концентрированной в отношении ксилоновой кислоты.

166 г/л ксилоновой кислоты в 70% метаноле подвергали гидрогенизации в автоклаве с никелем Ренея (2 г) при 122°C и давлении 6500 кПа в течение 18 часов. Результаты представлены в Таблице 4.

Пример 9

Гидрогенизация с использованием родия смеси, концентрированной в отношении ксилоновой кислоты.

166 г/л ксилоновой кислоты в воде гидрогенизировали в автоклаве с использованием в качестве катализатора 0,17 г 5% Rh/2%Mo/Al₂O₃ при 140°C и давлении 6500 кПа в течение 18 часов. Результаты представлены в таблице 5.

Пример 10

Восстановление, с использованием боргидрида натрия, окисленной фракции ксилоза/ксилоновая кислота, полученная хроматографическим разделением.

Восстановление осуществляют путем смешивания в условиях нормального давления и комнатной температуры. Время реакции составляет 2 часа после добавления реагентов (добавляются постепенно). Фракцию восстанавливают как таковую и после катионного обмена при содержании сухих твердых веществ около 10%. Боргидрид натрия добавляют в соотношении 3 г/100 г натурального веса раствора (=10 г сухого вещества). Боргидрид натрия добавляют в форме 4%-ного водного раствора. Реакцию прекращают подкислением раствора (pH 2) добавлением 6 н. хлористоводородной кислоты. Результаты представлены в Таблице 6.

Пример 11

Восстановление синтетической смеси ксилоза/ксилоновая кислота с использованием боргидрида натрия

Восстановление осуществляли в тех же условиях, что и в Примере 8, за исключением того, что подаваемый раствор представлял синтетическую смесь ксилоза/ксилоновая кислота. Результаты представлены в Таблице 7.

Пример 12

Кристаллизация ксилита

Исходным материалом является ксилит, полученный по Примеру 5. 97 г ксилита (рефрактометрическое содержание сухого

вещества (RDS) составляет 11,4% подаваемый раствор) подвергают выпариванию до содержания RDS 91,4% при 60°C. Массу переносят в реакционный сосуд емкостью 1 л, где ее затравляют 0,06 г кристаллов ксилита при 60°C. Приводят в действие 49-часовую программу линейного охлаждения (60,5 °C до 30°C). После охлаждения массу подогревают примерно на 3°C и центрифугируют. Ксилитная чистота массы составляет 77% в расчете на сухое вещество. Кристаллы отделяют центрифугированием (диаметр барабана 22 см, размер сита 0,15 мм) при 4500 об/мин в течение 5 минут, и кристаллы промывают. Выход составляет 30 г сухих кристаллов. Ксилитная чистота кристаллов составляет 81,2% в расчете на сухое вещество.

Пример 13

Кристаллизация ксилита

Исходным материалом является ксилит, полученный по Примеру 2. Раствор ксилита фильтруют через 12 мкм мембрану. 170 г (сухое вещество) ксилита (RDS 19,7% подаваемый раствор) выпаривают до содержания RDS 91,3% при 60 °C. Массу переносят в реакционный сосуд емкостью 1 литр, где ее затравляют 0,05 г кристаллов ксилита при 60°C. Приводят в действие 41-часовую программу линейного охлаждения (60,5°C до 30°C). После охлаждения температуру массы повышают примерно на 3 °C и массу центрифугируют. Ксилитная чистота массы составляет 64,3% сухого вещества. Кристаллы отделяют центрифугированием (диаметр барабана центрифуги 22 см, размер сита 0,15 мм) при 4500 об/мин в течение 5 минут и промывают. Получают 54 г сухих кристаллов. Ксилитная чистота кристаллов составляет 93,3% в расчете на сухое вещество.

Пример 14

Кристаллизация ксилита

Исходным материалом является ксилит, полученный как описано в Примере 3. Раствор ксилита фильтруют через 12 мкм мембрану. 185 г (сухое вещество) ксилита (RDS 20,9%, подаваемый раствор) выпаривают до содержания RDS 92,2% при 60 °C. Массу переносят в реакционный сосуд емкостью 1 л, где ее затравляют 0,05 г кристаллов ксилита при 56,5°C. Приводят в действие 69-часовую программу линейного охлаждения (57 °C до 30 °C). После охлаждения температуру массы повышают примерно на 3°C и массу центрифугируют. Ксилитная чистота массы составляет 56,5% сухого вещества. Кристаллы разделяют центрифугированием (диаметр барабана центрифуги 22 см, размер сита 0,15 мм) при 4500 об/мин. в течение 5 минут и промывают. Получают 55 г сухих кристаллов. Ксилитная чистота кристаллов составляет 68,0% в расчете на сухое вещество.

Пример 15

Выделение ксилозы и ксилоновой кислоты из Са- сульфитного варочного щелока с помощью экстракции этанолом.

Коммерчески доступный сухой порошкообразный продукт Са-сульфитной варки лиственной древесины, композиция которого представлена в Таблице 8 (1), экстрагируют этанолом. Количество порошка для экстрагирования составляет 1500 г, а

количество 95%-ного этанола 15 л. Смесь перемешивают при 50°C в течение 4 часов, после чего ее фильтруют и полученную лепешку сушат. Количество растворенных твердых веществ составляет 32%. Фильтрат выпаривают в роторном испарителе при пониженном давлении.

Получившийся после выпаривания остаток растворяют примерно в 8 литрах воды. Композиция раствора представлена в Таблице 8 (2). Выход ксилоры составляет около 78%, а выход ксилонорой кислоты составляет около 43%. Выходы этих продуктов увеличиваются до 95% и 56% соответственно, при повторении экстракции этанолом.

Пример 16

Предварительная очистка фракции ксилоры/ксилонорой кислоты.

Подаваемый раствор представляет фракцию ксилоры/ксилонорой кислоты непрерывного процесса хроматографического разделения. Фракцию подают на ряд ионообменников, включающих сильнокислую катионообменную смолу (Dow 88TM) и две слабощелочные анионообменные смолы (Dow 66TM). Катионы прилипают к катионообменной смоле и превращаются в свободную кислоту, после чего анионы прилипают к анионообменной смоле.

Содержание сухого твердого вещества в подаваемом растворе составляет 32%, температура 40°C, скорость подачи материала 2bv /час/колонна.

В этом эксперименте количество обрабатываемого раствора примерно соответствует общему объему смолы.

В этом эксперименте количество ксилонорой кислоты, которое прилипло к обеим анионообменным смолам составляет: 22 г/л смолы - для первой смолы и 63 г/л смолы - для второй смолы. Химический состав исходного материала и полученного продукта представлен в Таблице 9.

Пример 17

Предварительная очистка фракции ксилоры/ксилонорой кислоты

Хроматографическое разделение Mg-сульфитной варочной жидкости осуществляют с использованием слабокислой катионообменной смолы, Finex Ca 24 GCTM. Температура 65°C, скорость потока 0,19 м/час. pH подаваемого раствора составляет 1,2 и содержание ксилоры составляет 9,8%. Производительность в отношении фракции ксилоры с чистотой 25% составляет 9,6 кг сухого вещества/м³/час, а максимальная чистота ксилоры при разделении составляет 31,4%. Содержание ксилонорой кислоты в подаваемом растворе составляет 5,5%/сухое вещество (RDS) и во фракции ксилоры 16,7% /сухое вещество. Порядок элюирования следующий: большая часть соли, а затем почти одновременно ксилоры и ксилонорой кислоты (ксилонорой кислоты несколько позже).

Пример 18

Предварительная очистка фракции ксилоры/ксилонорой кислоты

Хроматографическое разделение Mg-сульфитной варочной жидкости осуществляют с использованием слабокислой катионообменной смолы Purolite C 105TM при температуре 65°C и скорости потока 0,7 м/час. pH подаваемого раствора 4,5 и

содержание ксилоры 10,9%. Производительность в отношении фракции ксилоры при чистоте фракции 25% составляет 19 кг сухого вещества/м³/час и при чистоте фракции 40% составляет 7,8 кг сухого вещества/м³/час, а максимальная чистота ксилоры при разделении составляет 42,7%. Содержание ксилонорой кислоты в подаваемом растворе составляет 5,6% /сухое вещество (RDS). Чистота ксилонорой кислоты во фракции ксилоры при чистоте фракции 25% /сухое вещество ксилоры составляет 11,7% /сухое вещество, а во фракции ксилоры с чистотой фракции 40% /сухое вещество ксилоры чистота ксилонорой кислоты составляет 18,5% /сухое вещество. Элюирование солей, ксилоры и ксилонорой кислоты происходит почти одновременно (ксилонорой кислота чуть позже).

Пример 19

Предварительная очистка фракции ксилоры/ксилонорой кислоты

Хроматографическое разделение Mg-сульфитной варочной жидкости осуществляют с использованием катионообменной смолы Smoptec 101,3TM волокнистого типа (штапельные волокна), имеющей полистирольную структуру, эту смолу активируют сульфокислотой. Температура составляет 65 °C, скорость потока 1,8 м/час. pH подаваемого раствора 2,2, содержание ксилоры 8,9%. Максимальная чистота ксилоры в разделении 23,4%. Содержание ксилонорой кислоты в подаваемом растворе 5,1% /сухое вещество (RDS) и максимальная чистота во фракции ксилоры 15,0% /сухое вещество. Порядок элюирования следующий: большая часть соли, и ксилоры и ксилонорой кислоты вместе.

Пример 20

Предварительная очистка фракции ксилоры/ксилонорой кислоты

Хроматографическое разделение Mg-сульфитной варочной жидкости осуществляют с использованием сильнокислой катионообменной смолы Finex CS 11 GCTM. Температура составляет 65 °C, скорость потока 0,7 м/час. pH подаваемого раствора 1,0 и содержание ксилоры 11,9%. Производительность в отношении фракции ксилоры с чистотой фракции 40% составляет 11,2 кг сухого вещества/м³/ч, а максимальная чистота ксилоры в разделении 44,8%. Содержание ксилонорой кислоты в подаваемом растворе 5,5% /сухое вещество (RDS) и во фракции ксилоры 25% /сухое вещество. Порядок элюирования следующий: соль, ксилоры и ксилонорой кислоты. Две последние фракции частично перекрываются.

Формула изобретения:

1. Способ получения ксилита посредством каталитического восстановления смеси, содержащей ксилоры, отличающийся тем, что каталитическому восстановлению подвергают смесь, содержащую ксилоры и ксилонорой кислоту, или такую смесь, концентрированную в отношении ксилонорой кислоты, причем эта смесь получена из сульфитной варочной жидкости или является отходами, образовавшимися при кристаллизации ксилоры, и из восстановленной смеси выделяют ксилит.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что

при каталитическом восстановлении используют катализатор из благородного металла.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что катализатором является Ru, Rd, Ni-Ренея или Rh.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что катализатором является Ru.

5. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что восстановление проводят при температуре от 80 до 130°C.

6. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что восстановление проводят под давлением от 10000 до 13 000 КПа.

7. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что восстановление проводят pH от 0,5 до 3,5.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что восстановление проводят с использованием металлгидридного реагента.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что металлгидридным реагентом является боргидрид натрия.

10. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что подлежащая восстановлению смесь представляет собой фракцию, полученную из варочной жидкости сульфитной варки посредством хроматографического разделения.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что указанное хроматографическое разделение проводят с использованием псевдоподвижного слоя (SMB).

5 12. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что подлежащая восстановлению смесь является смесью, полученной из варочной жидкости сульфитной варки путем экстракции, например, этанолом.

10 13. Способ по любому из пп.10-12, отличающийся тем, что сульфитная варка является магниевой или кальциевой сульфитной варкой.

15 14. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что подлежащую восстановлению смесь концентрируют в отношении ксилоновой кислоты путем ионного обмена.

20 15. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что ксилозу и подлежащую восстановлению смесь по меньшей мере частично окисляют до ксилоновой кислоты.

16. Способ по п. 15, отличающийся тем, что подлежащую восстановлению смесь окисляют бисульфитом.

25 17. Способ по любому предшествующему пункту, отличающийся тем, что ксилит отделяют кристаллизацией.

18. Способ по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что ксилит отделяют хроматографическим разделением.

30

35

40

45

50

55

60

Гидрогенизация смесей ксилоза/ксилоновая кислота

Таблица 1

Подаваемый раствор гидро- генизации	Компоненты	Подаваемый мате- риал (% вес сухого веществ- го вещества)	Продукт (% вес вещества)
Пример 1	ксилоза	14	0
Кислотная фракция от раз- деления	ксилит	0	40
	ксилоновая кислота	40	не анализирова- ли
Пример 2	ксилоза	53	0
Фракция продукта	ксилит	0	74
от разделения	ксилоновая кислота	24	1
Пример 3	ксилоза	30	0
Отходы от кристаллизации	ксилит	0	58
ксилозы	ксилоновая кислота	35	11
Пример 4	ксилоза	29	0
Смесь отходов и	ксилит	0	40
кислотной фракции 80:20	ксилоновая кислота	31	26
Пример 5	ксилоза	50	0
Фракция продукта от	ксилит	0	71
разделения	ксилоновая кислота	25	не анализир.
Двойная гидрогенизация			

Таблица 2

Окисление ксилозы до ксилоновой кислоты

Время	! Ксилоза г/л !	! Ксилоновая кислота % г/л
0	20,1	10,0
30 мин	15,8	10,7
1 час	11,7	13,9
2 часа	7,7	15,7
4 часа	5,7	15,4

Таблица 3

Гидрогенизация смеси, концентрированной в отношении ксилоновой кислоты

	! Композиция исход-! ! ного материала ! ! (%/сухое вещество)!	! Композиция про- ! дукта (%/сухое ! вещество)
Ксилоновая кислота	94,2	8,3
Ксилит	0	75,9
Арабинит	0	6,6
Ксилоза	1,1	0

Таблица 4

Гидрогенизация смеси, концентрированной в отношении ксилоновой кислоты

	! Композиция исходного ! материала (%/сухое ! вещество) !	! Композиция ! продукта ! (%/сухое ! вещество)
Ксилоновая кислота	94,2	63,8
Ксилоза	1,1	0
Ксилит	0	15

Таблица 5

**Гидрогенизация смеси, концентрированной в
отношении ксилоновой кислоты**

	!Композиция исходного ! !материала (%/сухое ! ! вещество) ! !	Композиция ! продукта ! (%/сухое ! вещество)
Ксилоновая кислота	94,2	18,7
Ксилоза	1,1	0
Ксилит	0	53,1

Таблица 6

**Восстановление окисленной фракции ксилоза-кислотная
кислота с помощью боргидрида натрия**

	ксилоза (%/сухое вещество)	кислота (%/сухое вещество)	ксилит (%/сухое вещество)
Кислотная фракция	1,7	7,5	0
Восстановленная кислотная фракция	0,2	3,1	2,1
Кислотная фракция + катионный обмен	1,9	8,1	0
Восстановленная фракция +катионный обмен	0,6	3,2	2,4

Таблица 7

**Восстановление синтетической смеси ксилоза/кислотная
кислота с использованием боргидрида натрия**

	ксилоза (%/сухое вещество)	кислота (%/сухое вещество)	ксилит (%/сухое вещество)
Смесь до восстановления	50,7	46,5	0
Смесь после восстановления	0,1	31,6	70,1

Таблица 8

**Выделение ксилозы и ксилоновой кислоты
экстракцией этанолом**

		Исходный! материал 1!	Экстракт 2
Содержание сухого вещества	(г/100г) *	96	21
Нейтральные олиго- сахариды	(% сухого вещества)	1,1	2,6
Глюкоза	(% сухого вещества)	1,5	2,8
Ксилоза	(% сухого вещества)	12,5	24,1
Галактоза-рамноза	(% сухого вещества)	1,6	3,0
Манноза	(% сухого вещества)	1,1	1,9
Ксилоновая кислота	(% сухого вещества)	5,2	5,4

* Содержание сухого вещества порошка определяют по методу Кар-
ла Фишера, а содержание сухого вещества раствора
определяют рефрактометрическим методом с использованием
таблицы показателей преломления для чистой ксилозы.

Таблица 9

Адсорбция ксилоновой кислоты

	Ксилоза % сухого вещества	Ксилоновая кислота % сухого вещества
Подаваемый материал	49,4	17,9
Продукт	75,2	4,8