

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039199**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.16

(51) Int. Cl. **C07H 1/00 (2006.01)**
C07H 3/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
202091826

(22) Дата подачи заявки
2019.01.31

(54) **СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА, СОДЕРЖАЩЕГО
ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗУ, ЦЕЛЛЮЛОЗУ И ЛИГНИН**

(31) **2020356**

(56) **US-A-2778751**
US-A-2945777
WO-A1-2016082816

(32) **2018.01.31**

(33) **NL**

(43) **2020.11.30**

(86) **PCT/EP2019/052404**

(87) **WO 2019/149833 2019.08.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АВАНТИУМ НОЛИДЖ СЕНТР Б.В.
(NL)

(72) Изобретатель:
Керсбюлк Мартейн, Маккей
Бенджамин, Грутер Герардус
Йоханнес Мария (NL)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Способ превращения твердого продукта, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, где указанный способ включает следующие стадии: (i) гидролиз при температуре, равной 40°C или менее, а предпочтительно равной 30°C или менее, по меньшей мере части гемицеллюлозы твердого продукта посредством контактирования твердого продукта с первым водным раствором соляной кислоты, где первый водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 15,0 мас.% или более до менее 40,0 мас.% в расчете на количество воды и соляной кислоты по массе в таком первом водном растворе соляной кислоты, с образованием остаточного твердого продукта и водного раствора первого продукта гидролизата; (ii) вытеснение водного раствора из остаточного твердого продукта безводной вытесняющей жидкостью; (iii) гидролиз при температуре, равной 40°C или менее, а предпочтительно равной 30°C или менее, по меньшей мере части целлюлозы остаточного твердого продукта посредством замены безводной вытесняющей жидкости вторым водным раствором соляной кислоты, где первый водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 40,0 мас.% или более до 51,0 мас.% или менее в расчете на количество воды и соляной кислоты по массе в таком втором водном растворе соляной кислоты, с образованием остатка и водного раствора второго продукта гидролизата.

B1

039199

039199

B1

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способу превращения твердого продукта, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, а более конкретно оно относится к способу превращения твердого лигноцеллюлозного продукта.

Предпосылки создания изобретения

В связи с сокращением поставок сырой нефти использование постоянно возобновляемых продуктов биомассы становится все более важным для производства топлива и/или химикатов. Лигноцеллюлозные продукты, такие как древесные или сельскохозяйственные отходы, являются подходящими примерами такого возобновляемого продукта биомассы. Производство топлива и/или химикатов из несъедобных постоянно возобновляемых продуктов биомассы, таких как твердый лигноцеллюлозный продукт, является предпочтительным, поскольку такой несъедобный твердый лигноцеллюлозный продукт не конкурирует с производством пищевых продуктов.

Было исследовано несколько способов превращения твердых лигноцеллюлозных продуктов, таких как древесина или сельскохозяйственные отходы, в сахараиды, которые, в свою очередь, могут быть легко превращены в топливо и/или в химические вещества. Многие из этих способов включают гидролиз твердых лигноцеллюлозных продуктов с образованием сахаридов. Примером этих способов гидролиза является способ Берджиса Рейно.

В способе Берджиса Рейно твердый лигноцеллюлозный продукт, такой как древесина, обрабатывают по меньшей мере одной концентрированной композицией соляной кислоты. Во время обработки, например, приблизительно две трети древесины может быть растворено соляной кислотой с образованием моно- и олигосахаридов, а остальная часть может сохраняться в виде лигнина. Растворенная фракция может содержать моно- и олигосахариды вместе с водой и соляной кислотой. Эта фракция также называется гидролизатом. Термин "гидролизат" хорошо известен специалистам в данной области и означает любой(ые) продукт(ы) гидролиза.

Гидролиз лигноцеллюлозного продукта может быть также проведен в две стадии. На первой стадии может быть проведен так называемый предварительный гидролиз, при котором гемицеллюлоза в лигноцеллюлозном продукте может быть гидролизована с образованием смеси, также называемой предварительным гидролизатом, содержащим ксилозу, арабинозу, маннозу, глюкозу и их олигомеры в виде сахаридов. На второй стадии может быть проведен так называемый основной гидролиз, где часть лигноцеллюлозного продукта, оставшаяся после предварительного гидролиза и состоящая в значительной степени из целлюлозы, впоследствии может быть гидролизована более концентрированной HCl с образованием, в основном, глюкозы и ее олигомеров в виде сахаридов в гидролизате.

Примеры способа Берджиса Рейно включают способ Берджиса Рейно с исправлениями, внесенными Ръемом, как описано, например, в патентах США 2945777 и 2778751.

В патенте США 2945777 описан способ осахаривания опилок мягкой древесины, включающий стадию предварительного гидролиза и стадию основного гидролиза. В первой стадии опилки подвергают предварительному гидролизу соляной кислотой, содержащей от 34 до 37% HCl по массе, при температуре приблизительно от 15 до 30°C в течение периода времени, достаточного для значительного растворения гемицеллюлозы в количестве, соответствующем приблизительно 22-26% сухого древесного вещества, и полученный раствор затем отделяют от твердого остатка. Во второй стадии твердый остаток, образовавшийся в результате указанного предварительного гидролиза, обрабатывают в процессе основного гидролиза соляной кислотой, составляющей приблизительно от 40 до 42% HCl, и кристаллическую глюкозу выделяют из сахарного сиропа, полученного в процессе указанного основного гидролиза. Этот способ проиллюстрирован в примере 1 как способ, в котором сосновые опилки подвергают гидролизу 32%-й соляной кислотой, после чего раствор (соляной кислоты с растворенной гидролизованной гемицеллюлозой) фильтруют (т.е. сливают), а древесные остатки промывают и сушат. Затем проводят основной гидролиз 41% раствором соляной кислоты.

В патенте США 2778751 также описан способ гидролиза древесины с использованием концентрированной соляной кислоты. Особенностью этого способа, описанного в патенте США 2778751, является то, что в нем используется большое количество воды, включая промывочную кислоту, которая представляет собой разбавленную соляную кислоту (0,5-3% HCl), наряду с сильной соляной кислотой (41% HCl), как видно из фиг. 1 и описания. Описанный способ включает приготовление множества отдельных стационарных колонок с лигнин-содержащим предварительно гидролизованным целлюлозным продуктом, где указанные колонки соединены последовательно с образованием зоны осахаривания. Этот способ включает непрерывное введение концентрированной соляной кислоты, содержащей приблизительно 40 мас.% HCl, в указанную зону для гидролиза целлюлозы с образованием сахара. Колонка с жидкостью, состоящая из определенных смежных зон, непрерывно перемещается через стационарную древесину, а зоны подвижной колонки поддерживаются в стационарном состоянии за счет обеспечения реакционных башен входами и выходами, через которые требуемые жидкости вводятся в подходящие зоны подвижной колонки с жидкостью, и через которые подходящие количества жидкости удаляются из других зон соответственно.

В патенте США 2778751, датированном 1957 г., указывается, что для обеспечения полностью равно-

мерного перемещения всей колонки с жидкостью, где концентрация различных зон остается постоянной, теоретически необходимо бесконечное количество или, по меньшей мере, очень большое количество входных и выходных отверстий. В патенте США 2778751 высказано оптимистическое мнение о том, что на практике было обнаружено, что достаточно наличия относительно небольшого количества таких входов и выходов. В этом патенте описано прерывистое продвижение потока кислоты, уравниваемого слоем высококонцентрированной соляной кислоты, по существу, не содержащей сахара, между раствором кислоты и сахара и разбавленной кислотой, и изменение направления потока от первой колонки к следующей за ней колонке не оказывает какого-либо негативного действия благодаря нанесению достаточно пролонгированного слоя концентрированного раствора сахара, содержащего, например, приблизительно от 20 до 25 г сахара на 100 см³ раствора.

Однако в более поздней заявке WO 2016/082816 результат оказался менее оптимистичным. В WO 2016/082816 описано, что в способе, включающем первую стадию, где 35-37% соляной кислоты медленно подают в реактор с биомассой, и вторую стадию, где 40-42% соляной кислоты вводят через такой реактор, 40-42% соляная кислота вытесняет по своей плотности уже имеющуюся кислоту с более низкой концентрацией. Скорость потока следует измерять так, чтобы такое вытеснение приводило к минимальному смешиванию двух фракций кислоты. В WO 2016/082816 также описано, что кислота может быть удалена из реактора, и отмечается, что остаток в реакторе (лигнин) сам связывается с соляной кислотой. Кислоту вытесняют путем медленного введения воды. И снова было отмечено, что вытеснение водой осуществляют достаточно медленно, так, чтобы смешивание кислоты и воды могло быть как можно более низким. При добавлении воды также высвобождается соляная кислота, связанная с вышеупомянутым остатком лигнина. В WO 2016/082816 также описано, что остаточная соляная кислота может быть удалена только путем подачи большого количества воды, что приводит к так называемому "хвосту" в профиле концентрации.

В недавней заявке США 2015/0275320 также описан способ гидролитического разложения растительной биомассы посредством соляной кислоты. В этой заявке описывается первая фаза, начинающаяся с медленного введения кислоты в реактор и заканчивающаяся полным заполнением реактора кислотой. Как описано в заявке США 2015/0275320, твердый остаток в этот момент имеет более низкую плотность, чем окружающая жидкость, и в реакторе в той или иной степени наблюдается всплытие. Описанная вторая фаза начинается с подачи воды сверху и вытеснения кислоты по принципу плотности. Это означает, что, в идеале, не будет образовываться какой-либо смеси раствора гидролизата, имеющей более высокий удельный вес, с водой, имеющей более низкий удельный вес, когда происходит, соответственно, более медленное и более равномерное введение. В заявке США 2015/0275320 авторы предупреждают, что слишком быстрое введение может приводить к ситуации, при которой вытеснение больше не будет равномерным по всему поперечному сечению трубки.

Из всего вышеизложенного становится ясно, что режим потока в способе Берджиса Рейно с исправлениями, внесенными Ръемом, как описано, например, в патентах США 2945777 и 2778751, далек от поршневого потока, и в нем наблюдается существенное обратное перемешивание. Это может быть невыгодно по нескольким причинам.

В отсутствие избыточной и дорогостоящей промывки остаточные C₅-сахариды (также называемые пентозами или C₅-сахарами), образующиеся на стадии предварительного гидролиза, могут быть перенесены на основную стадию гидролиза. Это снижает чистоту конечного продукта основной стадии гидролиза. В отличие от C₆-сахаридов (также называемых гексозами или C₆-сахарами), полученных в основной стадии гидролиза, пентозы, например, трудно поддаются сбраживанию. Кроме того, для химических превращений предпочтительны относительно чистые C₆-сахариды, а не смеси C₅-сахаридов и C₆-сахаридов.

Во-вторых, соляная кислота может попадать в промывочную воду, используемую на стадии промывки, и может быть удалена из такой промывочной воды только с большими затратами. Помимо соляной кислоты, переносимой в промывочную воду, для любого модифицированного способа предпочтительно, чтобы при гидролизе биомассы, содержащей целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, на основе соляной кислоты количество воды (или водных жидкостей, отличающихся от соляных кислот, необходимых для гидролиза гемицеллюлозы и целлюлозы) было минимальным, поскольку любую такую воду необходимо собирать, хранить в резервуарах и очищать, так как она легко загрязняется даже небольшим процентом соляной кислоты. Поскольку обращение с растворами соляной кислоты имеет свои ограничения, то предпочтительно, чтобы количество различных используемых растворов соляной кислоты также было минимальным. Если требуется промывочная вода, то предпочтительно, чтобы смешивание промывочной воды с предварительным гидролизатом и гидролизатом было минимальным, так как это приводит к разбавлению потоков продукта и к загрязнению промывочной воды кислотами.

Было бы большим успехом в данной области техники осуществить описанный выше способ Берджиса Рейно, в котором обратное перемешивание могло бы быть значительно снижено, и/или в котором чистота продукта основной стадии гидролиза могла бы быть улучшена каким-либо иным образом, и/или в котором данный процесс мог осуществляться непрерывно или полунепрерывно более эффективным способом. Также желательно, чтобы регуляция такого процесса была предпочтительно более простой и

понятной, особенно при разделении гидролизата гемицеллюлозы и гидролизата целлюлозы, насколько это возможно. Элементами такой регуляции данным процессом может быть минимальное количество требуемых насосов (другими словами, насосов с низким соотношением по количеству реакторов), и/или чтобы поток, проходящий через реакторы, в разумной степени напоминал поршневой поток и/или чтобы сохранялась способность поддерживать кислоту, используемую для гидролиза гемицеллюлозы, на максимально возможном уровне, если целлюлоза, как таковая, может облегчать рециклинг кислот.

Сущность изобретения

Такой процесс был осуществлен с применением способа согласно изобретению.

Соответственно, настоящее изобретение относится к способу превращения твердого продукта, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, где указанный способ включает следующие стадии:

(i) гидролиз при температуре, равной 40°C или менее, по меньшей мере части гемицеллюлозы твердого продукта посредством контактирования твердого продукта с первым водным раствором соляной кислоты, где первый водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 15,0 мас.% или более до менее 40,0 мас.% в расчете на количество воды и соляной кислоты по массе в таком первом водном растворе соляной кислоты, с образованием остаточного твердого продукта и водного раствора первого продукта гидролизата;

(ii) вытеснение водного раствора из остаточного твердого продукта безводной вытесняющей жидкостью;

(iii) гидролиз при температуре, равной 40°C или менее, по меньшей мере части целлюлозы остаточного твердого продукта посредством замены безводной вытесняющей жидкости вторым водным раствором соляной кислоты, где второй водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 40,0 мас.% или более до 51,0 мас.% или менее в расчете на количество воды и соляной кислоты по массе в таком втором водном растворе соляной кислоты, с образованием остатка и водного раствора второго продукта гидролизата.

Способ согласно изобретению может также включать, но необязательно, дополнительную стадию

(iv) вытеснение водного раствора из остатка дополнительной безводной вытесняющей жидкостью.

Вытеснение безводной вытесняющей жидкостью имеет несколько преимуществ.

Благодаря определенному составу гемицеллюлозы гидролиз гемицеллюлозы на стадии (i) может приводить к образованию водного раствора первого продукта гидролизата, содержащего смесь C₅-сахаридов и C₆-сахаридов, и остаточного твердого продукта, содержащего преимущественно лигнин и целлюлозу. Последующий гидролиз целлюлозы в остаточном твердом продукте на стадии (iii) может впоследствии приводить к получению водного раствора второго продукта гидролизата, который, как предполагается, преимущественно содержит C₆-сахариды.

Как объяснялось выше, обратное смешивание C₆-сахаридов раствора первого продукта гидролизата с раствором второго продукта гидролизата крайне нежелательно. Использование безводной(ых) вытесняющей(их) жидкости(ей) позволяет уменьшить обратное смешивание компонентов раствора первого продукта гидролизата с раствором второго гидролизата. Путем уменьшения обратного перемешивания можно снизить загрязнение раствора второго продукта гидролизата C₅-сахаридами.

Кроме того, безводная вытесняющая жидкость может быть использована для компенсации потерь объема во время такого процесса, где такие потери объема обусловлены снижением объема твердого продукта. Компенсация таких потерь объема позволяет поддерживать достаточную скорость потока и регулировать процесс непрерывно или полунепрерывно более эффективным образом.

Краткое описание чертежей

Способ согласно изобретению проиллюстрирован на нижеследующих чертежах.

На фиг. 1А, 1В и 1С проиллюстрирован первый цикл способа согласно изобретению, начинающийся в момент времени "t".

На фиг. 2А и 2В проиллюстрирован второй цикл того же способа, который представлен на фиг. 1А, 1В и 1С, но начинающийся в момент времени "t+8 ч".

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу превращения твердого продукта, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин. Таким подходящим твердым продуктом является твердый лигноцеллюлозный продукт.

Используемый здесь термин "целлюлоза" (также называемая здесь целлюлозным продуктом) означает гомополисахарид, содержащий мономерные звенья на основе глюкозы, такие как целлобиоза.

Гемицеллюлоза (также называемая здесь гемицеллюлозным продуктом) также представляет собой полисахарид, но отличается от целлюлозы. Гемицеллюлозы могут, например, содержать мономерные звенья пентозы, такие как ксилоза и арабиноза, мономерные звенья гексозы, такие как глюкоза и манноза, и мономерные звенья на основе гексуруновой кислоты и дезоксигексозы. Хотя некоторые гемицеллюлозы могут, по существу, состоять из мономерных звеньев только одного типа (например, ксиланов, содержащих, по существу, только ксилозу), однако большинство гемицеллюлоз могут содержать мономерные звенья нескольких различных типов (таких как, например, глюкоманнаны, содержащие глюкозу и маннозу).

В способе согласно изобретению в качестве исходного продукта для пищевой промышленности могут быть использованы твердые лигноцеллюлозные продукты широкого спектра. Примеры твердых лигноцеллюлозных продуктов, которые могут быть подходящим образом использованы в способе изобретения, включают, например, сельскохозяйственные отходы, такие как солома (например, кукурузная солома и соевая солома), кукурузные початки, рисовая солома, рисовая шелуха, овсяная шелуха, кукурузное волокно, солома злаковых, такая как солома пшеницы, ячменя, ржи и овса; трава; продукты обработки древесины и/или отходы лесного хозяйства, такие как древесина и продукты на ее основе, такие как опилки и кора; макулатура; остатки переработки сахара, такие как багасса и свекольная пульпа; или их смеси. Более предпочтительно твердый лигноцеллюлозный продукт выбирают из группы, состоящей из древесины, опилок, коры, соломы, сена, травы, багассы, кукурузной соломы и/или их смесей.

Предпочтительно, чтобы твердый лигноцеллюлозный продукт был несъедобным для того, чтобы этот процесс не конкурировал с производством пищевых продуктов. Наиболее предпочтительно твердый лигноцеллюлозный продукт включает древесину или состоит из нее. Древесина может включать мягкую и/или твердую древесину и может происходить от деревьев всех типов, включая ель, сосну, иву, лиственницу, дуб, березу, тополь, эвкалипт и другие деревья.

Твердый лигноцеллюлозный продукт легко подвергается промывке, сушке, обжарке, обжигу и/или уменьшению размера частиц перед его использованием в качестве сырья для пищевой промышленности в способе согласно изобретению. Твердый лигноцеллюлозный продукт может легко поставляться или присутствовать в различных формах, включая крошку, гранулы, порошок, кусочки, брикеты, измельченные частицы, размолотые частицы, тонкодисперсные частицы или комбинации двух или более из этих форм. Если твердый лигноцеллюлозный продукт представляет собой древесину, то он может, например, поставляться или присутствовать в форме древесного порошка, древесной стружки, древесных гранул, древесных брикетов, древесных кусков или комбинации двух или более из этих форм.

Если твердый лигноцеллюлозный продукт представляет собой древесину, то такая древесина наиболее предпочтительно поставляется или присутствует в форме древесной стружки. Если твердый лигноцеллюлозный продукт включает траву, багассу и/или солому, то такая трава, багасса и/или солома наиболее предпочтительно поставляется или присутствует в форме гранул. Такие гранулы преимущественно обеспечивают неструктурированную биомассу, такую как трава, багасса и/или солома с желаемой морфологией. Такая морфология может преимущественно ограничивать разрушение продукта внутри реакторов после гидролиза гемицеллюлозы и целлюлозы, что, в противном случае, могло бы привести к нежелательному снижению давления.

Способ согласно изобретению может быть периодическим, полунепрерывным или непрерывным. Как поясняется ниже, способ согласно изобретению может дополнительно осуществляться в одном реакторе или в серии реакторов.

Твердый лигноцеллюлозный продукт можно подавать в реактор любым подходящим способом, известным специалистам в данной области. Твердый лигноцеллюлозный продукт можно, например, подавать в реактор с помощью загрузочного бункера, конвейерной ленты, шнекового питателя или их комбинации. Твердый лигноцеллюлозный продукт можно легко загружать в реактор, например, периодически, полунепрерывно или непрерывно. Предпочтительно твердый лигноцеллюлозный продукт загружают в реактор через одно или более входных отверстий, расположенных в верхней части реактора, и/или через одно или более боковых входных отверстий, расположенных в стенке реактора.

Могут быть использованы реакторы различных типов. Способ согласно изобретению может быть осуществлен в любом реакторе, известном специалистам в данной области как подходящий для реакции гидролиза. Такие реакторы также называются здесь "реактором(ами) для гидролиза".

Предпочтительно такой способ осуществляют в одном или более реакторах, как описано для способа Берджиса Рейно. Предпочтительно такой реактор включает цилиндрический сосуд, ось которого расположена, по существу, вертикально или, по существу, горизонтально. Предпочтительно реактор представляет собой, по существу, вертикальный трубчатый реактор. При желании, реактор можно слегка наклонять, например, как описано в заявке США 20150275320. Предпочтительно реактор имеет коническую форму, сужающуюся сверху и снизу. Отношение диаметра к высоте может соответствующим образом варьироваться от 1:10 (диаметр:высота) или более до 1:4 (диаметр:высота) или менее. Реактор может быть соответственно снабжен выпускным отверстием, которое может открываться и закрываться, что будет обеспечивать выгрузку любого остаточного лигнина после осуществления этого процесса. Предпочтительно такое выпускное отверстие расположено в нижней части такого реактора.

Примеры подходящих реакторов включают реакторы, описанные, например, в патенте США 2778751, EP 1878480, WO 2015/136044 и в неопубликованной ранее заявке PCT/EP 2017/071914. Водные растворы соляной кислоты могут предпочтительно пропускаться через такие реакторы для гидролиза периодическим, непрерывным или полунепрерывным способом.

Перед осуществлением стадии (i) предпочтительно проводят стадию загрузки, где твердый лигноцеллюлозный продукт загружают в реактор, как более подробно описано выше.

Стадия (i) предпочтительно включает гидролиз при температуре, равной 40°C или менее, а предпочтительно равной 30°C или менее, по меньшей мере части гемицеллюлозы твердого продукта посред-

ством контактирования твердого продукта с первым водным раствором соляной кислоты, где первый водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 15,0 мас.% или более до менее 40,0 мас.% в расчете на количество воды и соляной кислоты в таком первом водном растворе соляной кислоты. Такая стадия (i) соответственно дает водный раствор первого продукта гидролизата. Кроме того, остается твердый продукт. Такой остаточный твердый продукт, соответственно, все еще содержит целлюлозу и лигнин. Этот остаточный твердый продукт также может называться здесь "предварительно гидролизованным твердым продуктом".

Под гидролизацией, т.е. гидролизом, в данном описании подразумевается разрыв связей между сахаридными звеньями в полисахариде, таком как гемицеллюлоза или целлюлоза, с образованием моносахаридов, дисахаридов и/или олигосахаридов (олигосахариды называются здесь сахаридными цепями, содержащими от 3 до 10 моносахаридных звеньев). Продукт(продукты) гидролиза также называют "гидролизатом".

Как объяснялось выше, гидролиз гемицеллюлозы также известен как "предварительный гидролиз", а продукты гидролиза гемицеллюлозы также известны как "предварительный гидролизат". Поэтому стадия (i) также называется здесь "предварительным гидролизом" или "предварительной гидролизацией". Раствор первого продукта гидролизата, полученный путем гидролиза гемицеллюлозы на стадии (i), представляет собой раствор первого продукта гидролизата, полученный в этом способе. В данной заявке он также может называться "предварительным гидролизатом", "раствором предварительного гидролизата" или "раствором гидролизата гемицеллюлозы". Как объясняется выше, такой раствор первого продукта гидролизата может соответственно содержать смесь C₃-сахаридов и C₆-сахаридов. Раствор первого продукта гидролизата может, например, содержать ксилозу, арабинозу, маннозу, глюкозу, их олигомеры и их смеси.

Как видно по концентрации соляной кислоты, условия для предварительного гидролиза на стадии (i) являются менее жесткими, чем условия для основного гидролиза на стадии (iii), описанные ниже. В условиях стадии (i) гемицеллюлоза может быть селективно гидролизована. Гидролиз гемицеллюлозы уже может быть осуществлен просто путем контактирования твердого лигноцеллюлозного продукта с первым водным раствором соляной кислоты.

При этом повышенная температура не требуется. Таким образом, стадия (i) может быть легко осуществлена приблизительно при температуре окружающей среды (20°C). Для практических целей, стадию (i) предпочтительно проводить при температуре, равной 0°C или выше, а предпочтительно равной 30°C или ниже. Считается, что при температуре выше 30°C целлюлоза может начать гидролизоваться и, следовательно, может снижаться селективность в отношении гидролиза гемицеллюлозы. Кроме того, такой гидролиз целлюлозы может давать более низкие выходы на стадии (iii).

Стадия (i) может быть осуществлена под давлением широкого диапазона. Подходящим подаваемым давлением может быть давление приблизительно 0,1 МПа (что соответствует приблизительно 1 бар). Все указанные здесь давления являются абсолютными.

Концентрацию соляной кислоты для первого водного раствора соляной кислоты, как указано выше, определяют исходя из массового количества воды и соляной кислоты, содержащихся в первом водном растворе соляной кислоты. Предпочтительно первый водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 34,0 мас.% или более до 39,9 мас.% или менее, а более предпочтительно в пределах от 36,0 мас.% или более до 39,0 мас.% или менее в расчете на массовое количество воды и соляной кислоты, содержащихся в первом водном растворе соляной кислоты.

Комбинация давления, температуры и концентрации соляной кислоты может быть оптимизирована для достижения оптимальной селективности гидролиза гемицеллюлозы. Предпочтительно комбинацию давления, температуры и концентрации соляной кислоты выбирают так, чтобы соляная кислота оставалась полностью растворенной в растворе в виде ионов водорода и ионов хлорида. Более предпочтительно комбинацию давления, температуры и концентрации соляной кислоты выбирают так, чтобы в растворе не оставалось молекулярной соляной кислоты. Дополнительные подтверждения по этому аспекту можно получить, например, путем построения графика зависимости точки кипения водного раствора соляной кислоты от концентрации соляной кислоты при прилагаемом давлении. Такой график, например, представлен на веб-сайте "The Dietrich Process Systems", на "Isothermal Absorption of Hydrogen Chloride", стр. 1-2, в Интернете на сайте URL: <https://www.dedietrich.com/en/solutions-and-products/halide-treatment/hcl-treatment/absorption-hydrogen-chloride/isothermal>, 30 января 2018 г. Наиболее предпочтительной комбинацией давления, температуры и концентрации соляной кислоты, применяемой на стадии (i), является такая комбинация, при которой точка кипения не превышает заданного значения.

Для практических целей предпочтительно, чтобы при давлении приблизительно 0,1 МПа результат умножения температуры (°C) на процент по массе (мас.%) концентрации соляной кислоты в расчете на массовое количество воды и соляной кислоты, содержащихся в первом водном растворе соляной кислоты, был равен 1000 или менее. Это можно проиллюстрировать нижеследующей формулой (I):

$$\text{температура (°C)} \times \text{концентрация (мас.\%)} \leq 1000 \text{ (I)}$$

На стадии (i) гемицеллюлозу гидролизуют и полученные сахарады растворяют в первом водном растворе соляной кислоты. Следовательно, помимо воды и соляной кислоты первый водный раствор со-

ляной кислоты может содержать, а может и не содержать, другие соединения, такие как, например, растворенные сахараиды.

В этом процессе при добавлении свежего раствора первый водный раствор соляной кислоты (также называемый первым свежим водным раствором соляной кислоты) предпочтительно содержит только незначительные количества или даже практически не содержит растворенных сахаридов.

После поглощения сахаридов первый водный раствор соляной кислоты больше не является свежим. Такой первый водный раствор соляной кислоты, который дополнительно содержит растворенные сахараиды, также называется здесь "промежуточным раствором предварительного гидролизата" или "промежуточным предварительным гидролизатом". Промежуточный раствор предварительного гидролизата может соответственно содержать сахараиды (такие как смесь C₅-сахаридов и C₆-сахаридов), растворенные в водном растворе соляной кислоты. Следовательно, такой промежуточный раствор предварительного гидролизата может также называться водным промежуточным раствором предварительного гидролизата, содержащим соляную кислоту. Промежуточный раствор предварительного гидролизата все еще может соответствующим образом использоваться для контактирования с дополнительным, необязательно частично предварительно гидролизанным твердым продуктом для соответствующего поглощения из него дополнительных сахараидов.

Для получения наилучших результатов твердый продукт предпочтительно смачивают в первом водном растворе соляной кислоты. Такой первый водный раствор соляной кислоты может содержать, а может и не содержать, сахараиды.

На стадии (i) соответственно получают водный раствор первого продукта гидролизата и предварительно гидролизанный твердый продукт. Раствор первого продукта гидролизата обычно представляет собой водный раствор гидролизата. Как уже указывалось, специалисту в данной области известно, что такой раствор может содержать соответствующие продукты гидролиза гемицеллюлозы.

Не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией, можно лишь предположить, что во время предварительного гидролиза на стадии (i) может быть гидролизана преимущественно любая гемицеллюлоза, присутствующая в твердом продукте. Соответственно, это может приводить к образованию водного раствора первого продукта гидролизата, который может содержать водный раствор или состоять из водного раствора, содержащего соляную кислоту и смесь моно-, ди- и олигосахаридов пентоз (т.е. C₅-сахаридов, а именно сахаров, молекулы которых содержат пять атомов углерода) и гексоз (т.е. C₆-сахаридов, а именно сахаров, молекулы которых содержат шесть атомов углерода).

Раствор первого продукта гидролизата может включать, например, моносахариды пентозы, моносахариды гексозы, дисахариды пентозы, дисахариды гексозы и дисахариды пентозы-гексозы, олигосахариды пентозы, олигосахариды гексозы и/или олигосахариды смесей пентоз и гексоз. В соответствии с этим раствор первого продукта гидролизата может содержать одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из глюкозы, фруктозы, маннозы, галактозы, арабинозы, ксилозы, сахарозы, целлобиозы, рибулозы, рибозы, ликсозы, аллозы, альтрозы, димеров глюкозы (таких как мальтоза), тримеры глюкозы, целлотриозы, мальтотриозы, целлодекстринов, декстринов, ксилана-олигосахаридов, маннана-олигосахаридов, арабинана-олигосахаридов и олигофруктанов. Более подходящий раствор первого продукта гидролизата может включать по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из маннозы, глюкозы, галактозы, арабинозы и ксилозы или их димеров или олигомеров.

Предпочтительно раствор первого продукта гидролизата содержит общее количество сахаридов (включая моно-, ди- и/или олигосахариды), равное 2 мас.% сахаридов или более, более предпочтительно равное 5 мас.% сахаридов или более, еще более предпочтительно равное 10 мас.% сахаридов или более, а наиболее предпочтительно равное 20 мас.% сахаридов или более в расчете на общую массу раствора первого продукта гидролизата. Верхний предел содержания сахаридов в растворе первого продукта гидролизата определяется растворимостью сахаридов в растворе. Для практических целей раствор первого продукта гидролизата может соответственно содержать общее количество сахаридов (включая моно-, ди- и/или олигосахариды), равное 45 мас.% или менее, более предпочтительно равное 40 мас.% сахаридов или менее в расчете на общую массу раствора первого продукта гидролизата.

Помимо сахаридов раствор первого продукта гидролизата может соответственно содержать соляную кислоту. Предпочтительно раствор первого продукта гидролизата может иметь концентрацию соляной кислоты в пределах от 1,0 мас.% или более до 40,0 мас.% или менее, а более предпочтительно в пределах от 10,0 мас.% или более до 39,0 мас.% или менее в расчете на массу комбинации соляной кислоты и воды.

Остаточный твердый продукт может соответственно содержать преимущественно лигнин и целлюлозу. Предпочтительно остаточный твердый продукт содержит лишь незначительные количества или практически не содержит гемицеллюлозы. Предпочтительно, чтобы содержание гемицеллюлозы в твердом продукте, используемом в этом способе в качестве сырья для пищевой промышленности, было снижено по меньшей мере на 85 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере на 95 мас.%, а наиболее предпочтительно, по существу, на 100 мас.%. То есть на стадии (i) гидролизуется предпочтительно по меньшей мере 85 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, а наиболее предпочтительно, по существу, 100 мас.% гемицеллюлозы в твердом продукте, используемом в качестве сырья для пи-

щевой промышленности. Таким образом, остаточный твердый продукт может содержать 10 мас.% или менее, более предпочтительно 5 мас.% или менее, а наиболее предпочтительно 1 мас.% или менее гемицеллюлозы, которая присутствовала в твердом продукте, используемом в качестве сырья для пищевой промышленности. Наиболее предпочтительно, чтобы остаточный твердый продукт практически не содержал гемицеллюлозы.

Стадия (ii) соответственно включает вытеснение водного раствора из остаточного твердого продукта безводной вытесняющей жидкостью. Такое вытеснение может соответственно включать контактирование остаточного твердого продукта с безводной вытесняющей жидкостью. Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость вытесняла любой водный раствор, содержащий соляную кислоту и/или сахарид, из предварительно гидролизованного твердого продукта. Так, например, безводная вытесняющая жидкость может соответственно вытеснять любой первый водный раствор соляной кислоты, любой промежуточный раствор предварительного гидролизата и/или любой раствор первого продукта гидролизата из предварительно гидролизованного твердого продукта. Употребляемый здесь термин "вытеснять" следует понимать как "занять его место". Предпочтительно, если в способе согласно изобретению предшествующая жидкость вытесняется последующей жидкостью, то предшествующая жидкость вытесняется из своего местоположения (такого как, например, ее местоположение в твердом продукте) и заменяется последующей жидкостью. Предпочтительно такое вытеснение осуществляют так, чтобы по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, даже более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, а еще более предпочтительно 99 мас.% предыдущей жидкости в расчете на общую массу изначально присутствующей предыдущей жидкости заменялось последующей жидкостью. Наиболее предпочтительно, чтобы, по существу, все или 100 мас.% в расчете на общую массу изначально присутствующей предыдущей жидкости заменялось последующей жидкостью.

Вытесняемый водный раствор может соответственно представлять собой любой первый водный раствор соляной кислоты, любой водный промежуточный раствор предварительного гидролизата, любой водный раствор первого продукта гидролизата и/или любой другой водный раствор, который находится в остаточном твердом продукте или на нем. Таким образом, любой(е) такой(ие) водный(е) раствор(ы) может (могут) быть подходящим способом отделен(ы) от остаточного твердого продукта (т.е. предварительно гидролизованного твердого продукта). Предпочтительно безводная вытесняющая жидкость является гидрофобной. Не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией, можно лишь предположить, что эта безводная, предпочтительно гидрофобная, вытесняющая жидкость может проникать в остаточный твердый продукт и выталкивать раствор первого продукта гидролизата, который удерживается таким остаточным твердым продуктом, из указанного предварительно гидролизованного твердого продукта.

Используемый здесь термин "безводная вытесняющая жидкость" предпочтительно означает жидкость, которая предпочтительно содержит 1 кг/м^3 , более предпочтительно $0,2 \text{ кг/м}^3$ или менее, а еще более предпочтительно $0,02 \text{ кг/м}^3$ или менее воды. Наиболее предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость, по существу, не содержала воду. Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость, по существу, не смешивалась с водой и/или с водным раствором соляной кислоты и/или с водным раствором первого продукта гидролизата, и/или с водным раствором второго продукта гидролизата, как описано в настоящей заявке.

Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость включала или состояла из них, подходящий инертный газ или подходящую инертную жидкость. Более предпочтительно безводная вытесняющая жидкость представляет собой газ, содержащий или состоящий из них, азот, кислород, диоксид углерода, воздух или их смеси; или жидкость, содержащую один или более алканов или состоящую из них.

Наиболее предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость представляла собой безводную подходящую инертную жидкость.

Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость представляла собой безводную, предпочтительно гидрофобную жидкость, имеющую плотность, равную 1200 кг/м^3 или менее, еще более предпочтительно, жидкость, имеющую плотность, равную 1000 кг/м^3 или менее, а наиболее предпочтительно, жидкость, имеющую плотность, равную 800 кг/м^3 или менее. Такая плотность может быть, например, определена методом ASTM № ASTM D1217-15.

Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость представляла собой безводную жидкость, которая, по существу, является жидкостью при температурах, применяемых в способе согласно изобретению. Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость имела температуру кипения при давлении окружающей среды (т.е., при давлении 1 бар, соответствующем $0,1 \text{ МПа}$), равную или превышающую 30°C , более предпочтительно равную или превышающую 50°C , еще более предпочтительно равную или превышающую 80°C , а еще более предпочтительно равную или превышающую 100°C .

Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость имела температуру плавления при давлении окружающей среды (т.е. при давлении 1 бар, соответствующем $0,1 \text{ МПа}$), равную 0°C или менее, более предпочтительно равную или менее чем -5°C , еще более предпочтительно равную -10°C или менее, а еще более предпочтительно равную -20°C или менее.

Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость не имела точки вспышки или имела

точку вспышки, равную 60°C или более, еще более предпочтительно 80°C или более, а наиболее предпочтительно 100°C или более. Такая точка вспышки может быть определена, например, методом ASTM № ASTM D93.

Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость имела вязкость при -20°C, равную 5,0 сП или менее, более предпочтительно 4,0 сП или менее, а наиболее предпочтительно 2 сП или менее. Такая вязкость может быть определена, например, методом ASTM № ASTM D445-17a.

Предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость содержала или состояла из них, один или более алканов, более предпочтительно один или более алканов, имеющих от 5 или более до 20 или менее атомов углерода, а более предпочтительно алканов, имеющих от 6 или более до 16 или менее атомов углерода. Алканы могут быть циклическими или нециклическими. Наиболее предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость включала или состояла из них, одного или более алканов, выбранных из группы, состоящей из циклического гексана, нормального гексана, изогексана и других гексанов, нормального гептана, изогептана и других гептанов, нормального октана, изооктана и других октанов, нормального нонана, изононана и других нонанов, нормального декана, додекана и других деканов, нормального ундекана, изоундекана и других ундеканов, нормального додекана, изододекана и других додеканов, нормального тридекана, изотридекана и других тридеканов, нормального тетрадекана, изотетрадекана и других тетрадеканов, нормального пентадекана, изопентадекана и других пентадеканов, нормального гексадекана, изогексадекана и других гексадеканов.

Более предпочтительно, чтобы безводная вытесняющая жидкость содержала или состояла из них, один или более алканов, имеющих от 10 или более до 20 или менее атомов углерода, а более предпочтительно алканов, имеющих от 10 или более до 16 или менее атомов углерода. Более тяжелые алканы, имеющие более низкую точку вспышки, такие как деканы, ундеканы, додеканы, тридеканы, тетрадеканы, пентадеканы, гексадеканы и/или их смеси, являются более предпочтительными, чем более легкие алканы с более высокой точкой вспышки, такие как гексаны, гептаны, октаны, нонаны и их смеси.

При этом может быть использован негалогенированный алкан или галогенированный алкан. Предпочтительно использовать негалогенированный алкан, но хорошие результаты могут быть также достигнуты, например, с использованием перфторгексана (т.е. 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-тетрадекафторгексана).

В альтернативном варианте осуществления изобретения безводная вытесняющая жидкость содержит инертный газ или состоит из него. Так, например, безводная вытесняющая жидкость может содержать или состоять из них, азот, кислород, диоксид углерода или воздух.

Безводная вытесняющая жидкость может быть подходящим образом снова вытеснена из остаточного твердого продукта на стадии (ii). Может оказаться полезным повторно использовать безводную вытесняющую жидкость. В таком случае безводная вытесняющая жидкость может быть извлечена на стадии (iii) и возвращена на стадию (ii). В таком случае безводная вытесняющая жидкость на стадии (ii) представляет собой безводную вытесняющую жидкость, рециркулируемую со стадии (iii). Безводная вытесняющая жидкость, полученная на стадии (iii), необязательно, может быть очищена и/или может, но необязательно, храниться в сосуде для хранения вытесняющей жидкости перед ее рециркуляцией на стадию (ii).

Безводная вытесняющая жидкость может подаваться в любой реактор любым способом, известным специалисту в данной области. Если используется вертикальный или, по существу, вертикально направленный реактор, то безводная вытесняющая жидкость может, например, подаваться в такой реактор вверх или вниз.

Вытеснение уже может быть осуществлено просто путем контактирования безводной вытесняющей жидкости с предварительно гидролизованным твердым продуктом. Для получения наилучших результатов предварительно гидролизованный твердый продукт предпочтительно смачивать безводной вытесняющей жидкостью.

Стадия (ii) может быть осуществлена при давлении в широком диапазоне. Может оказаться предпочтительным подавать давление приблизительно 0,1 МПа (что соответствует приблизительно 1 бар).

Стадия (ii) может быть легко осуществлена приблизительно при температуре окружающей среды (20°C). Для практических целей стадию (ii) предпочтительно проводить при температуре, равной 40°C или менее, а еще более предпочтительно равной 30°C или менее. Наиболее предпочтительно, чтобы стадия (ii) была проведена при температуре в пределах от 0°C или более до 30°C или менее.

Стадия (iii) обычно включает гидролиз при температуре, равной 40°C или менее, а предпочтительно равной 30°C или менее, по меньшей мере части целлюлозы остаточного твердого продукта посредством замены безводной вытесняющей жидкости вторым водным раствором соляной кислоты, где второй водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 40,0 мас.% или более до 51,0 мас.% или менее в расчете на количество воды и соляной кислоты по массе в таком втором водном растворе соляной кислоты. На стадии (iii) соответственно получают водный раствор второго продукта гидролизата и остаток.

Как объяснялось выше, гидролиз целлюлозы также известен как "основной гидролиз", а продукты гидролиза целлюлозы также известны как "основной гидролизат". Поэтому стадия (iii) также называется здесь "основным гидролизом". Раствор второго продукта гидролизата, полученный путем гидролиза цел-

люлозы на стадии (iii), представляет собой раствор второго продукта гидролизата, полученный в этом способе. Здесь он также может называться "основным гидролизатом", "основным раствором гидролизата" или "основным раствором продукта гидролизата". Как объяснялось выше, такой основной гидролизат дает преимущественно глюкозу и ее олигомеры в качестве сахаридов в основном гидролизате.

Во время такого основного гидролиза, значительная часть оставшихся связей между сахаридными звеньями в оставшихся полисахаридах гидролизуется. Хотя наиболее предпочтительно, чтобы, по существу, все оставшиеся связи между сахаридными звеньями в оставшихся полисахаридах были разорваны, однако преимущества настоящего изобретения могут быть также достигнуты в том случае, когда часть связей между такими сахаридными звеньями остается интактной.

Дальнейший гидролиз, т.е. соответственно основной гидролиз целлюлозы в остаточном твердом продукте на стадии (iii), уже может быть осуществлен путем простого контактирования остаточного твердого продукта со вторым водным раствором соляной кислоты.

Таким образом, стадия (iii) может быть легко осуществлена приблизительно при температуре окружающей среды (20°C). Для практических целей стадию (iii) предпочтительно проводить при температуре, равной в пределах от 0°C или более до 30°C или менее.

Стадия (ii) может быть осуществлена при давлении в широком диапазоне. Может оказаться предпочтительным подавать давление приблизительно 0,1 МПа (что соответствует приблизительно 1 бар).

Концентрацию соляной кислоты для второго водного раствора соляной кислоты, как указано выше, вычисляют исходя из количества воды и соляной кислоты по массе, содержащихся во втором водном растворе соляной кислоты.

Предпочтительно второй водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 41,0 мас.% или более до 45,0 мас.% или менее в расчете на общее количество воды и соляной кислоты по массе во втором водном растворе соляной кислоты.

На стадии (iii) целлюлоза гидролизуется, и полученные сахариды растворяются во втором водном растворе соляной кислоты. Следовательно, помимо воды и соляной кислоты второй водный раствор соляной кислоты может содержать, а может и не содержать другие соединения, такие как, например, растворенные сахариды.

В этом процессе при добавлении свежего раствора второй водный раствор соляной кислоты (также называемый вторым свежим водным раствором соляной кислоты) предпочтительно содержит только незначительные количества или даже практически не содержит растворенных сахаридов.

После поглощения сахаридов второй водный раствор соляной кислоты больше не является свежим. Такой второй водный раствор соляной кислоты, который дополнительно содержит растворенные сахариды, также называется здесь "промежуточным раствором гидролизата" или "промежуточным основным раствором гидролизата". Промежуточный раствор гидролизата может соответственно содержать сахариды (такие как смесь C₆-сахаридов), растворенные в водном растворе соляной кислоты. Следовательно, такой промежуточный раствор гидролизата может также называться водным промежуточным раствором гидролизата, содержащим соляную кислоту. Промежуточный раствор гидролизата все еще может быть соответствующим образом использован для контактирования с дополнительным, необязательно частично гидролизованным твердым продуктом для соответствующего поглощения из него дополнительных сахаридов.

Для получения наилучших результатов остаточный твердый продукт предпочтительно смачивают во втором водном растворе соляной кислоты. Такой второй водный раствор соляной кислоты может содержать, а может и не содержать сахариды.

На стадии (iii), соответственно, получают водный раствор второго продукта гидролизата и остаток. Раствор второго продукта гидролизата обычно представляет собой водный раствор гидролизата. Как уже объяснялось, специалисту в данной области известно, что такой раствор может содержать продукты гидролиза гемицеллюлозы.

Остаток может содержать преимущественно лигнин. Предпочтительно, чтобы остаток содержал лишь незначительные количества или практически не содержал гемицеллюлозы и содержал лишь незначительные количества или практически не содержал целлюлозы. Предпочтительно, чтобы содержание целлюлозы в остаточном твердом продукте (который использовался в начале стадии (iii)) было снижено по меньшей мере на 85 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере на 95 мас.%, а наиболее предпочтительно, по существу, на 100 мас.%. То есть на стадии (iii) в остаточном твердом продукте предпочтительно гидролизуется по меньшей мере 85 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%, а наиболее предпочтительно, по существу, 100 мас.% целлюлозы. Таким образом, остаток может составлять 10 мас.% или менее, более предпочтительно 5 мас.% или менее, а наиболее предпочтительно 1 мас.% или менее целлюлозы, которая присутствовала в предварительно гидролизованном твердом продукте. Наиболее предпочтительно, чтобы остаток практически не содержал целлюлозы и гемицеллюлозы. Остаток может дополнительно содержать соляную кислоту.

Второй раствор продукта гидролизата может соответственно включать, или состоять из них, водный раствор, содержащий соляную кислоту и преимущественно глюкозосахариды.

Предпочтительно раствор второго продукта гидролизата содержит общее количество сахаридов

(включая моно-, ди- и/или олигосахариды), равное 2 мас.% или более сахаридов, более предпочтительно 5 мас.% или более сахаридов, еще более предпочтительно 10 мас.% или более сахаридов, а наиболее предпочтительно 20 мас.% или более сахаридов в расчете на общую массу второго раствора гидролизата. Верхний предел содержания сахаридов в растворе второго продукта гидролизата достигается за счет растворимости сахаридов в растворе. Сообщалось, что для глюкозы растворимость при 25°C составляет 909 г глюкозы на 1 кг воды. Для практических целей раствор второго продукта гидролизата может быть получен так, чтобы он содержал общее количество сахаридов (включая моно-, ди- и/или олигосахариды), равное 45 мас.% или менее, более предпочтительно равное 40 мас.% или менее сахаридов в расчете на общую массу второго раствора гидролизата.

Раствор второго продукта гидролизата может включать, например, моносахариды глюкозы, дисахариды глюкозы и олигосахариды глюкозы. Соответственно, раствор второго продукта гидролизата может содержать одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из глюкозы и целлобиозы.

Раствор второго продукта гидролизата может содержать некоторое количество пентоз (C₅-сахаридов), но предпочтительно, чтобы он содержал незначительное количество пентоз или вообще не содержал их. Предпочтительно, чтобы раствор второго продукта гидролизата содержал общее количество C₅-сахаридов, равное 20,0 мас.% или менее, более предпочтительно 10,0 мас.% или менее, еще более предпочтительно 5,0 мас.% или менее, еще более предпочтительно 1,0 мас.% или менее, а наиболее предпочтительно 0,1 мас.% или менее в расчете на общую массу сахаридов во втором растворе гидролизата.

Помимо сахаридов раствор второго продукта гидролизата будет соответственно содержать соляную кислоту. Предпочтительно, чтобы раствор второго продукта гидролизата имел концентрацию соляной кислоты в пределах от 20,0 мас.% или более, а более предпочтительно от 30,0 мас.% до 50,0 мас.% или менее, более предпочтительно 45,0 мас.% или менее, а наиболее предпочтительно в пределах от 38,0 мас.% или более до 43,0 мас.% или менее в расчете на массу комбинации соляной кислоты и воды.

Способ согласно изобретению может также, но необязательно, включать дополнительную стадию (iv), включающую вытеснение водного(ых) раствора(ов) из остатка дополнительной безводной вытесняющей жидкостью. Такая дополнительная безводная вытесняющая жидкость может быть такой же, как безводная вытесняющая жидкость, используемая на стадии (ii), или она может отличаться от этой жидкости. Предпочтения для этой дополнительной безводной вытесняющей жидкости на необязательной стадии (iv) являются такими же, как описано выше для безводной вытесняющей жидкости, используемой на стадии (ii). Кроме того, температура, давление и другие предпочтения для такой необязательной стадии (iv) являются такими же, как описано выше для стадии (ii). Если способ включает стадию (iv), то безводная вытесняющая жидкость после завершения такой стадии (iv) может быть удалена из остатка путем слива или иным образом.

Этот способ может также включать дополнительную стадию, в которой остаток не выгружается из работающего реактора. Затем остаток может быть промыт и/или подвергнут сжиганию. Как описано выше, в соответствии с этим остаток может содержать преимущественно лигнин.

Также очевидно, что эта композиция лигнина может быть новой и может иметь изобретательские признаки. В соответствии с этим настоящее изобретение также относится к композиции лигнина, которая может быть получена описанным здесь способом. В соответствии с этим такая композиция лигнина может преимущественно иметь пониженное содержание сахара и/или пониженное содержание соляной кислоты по сравнению с композицией лигнина, которая не была обработана вытесняющей жидкостью.

Подходящие способы получения сахаридного продукта из раствора предварительного гидролизата (т.е. раствора первого продукта гидролизата) и/или раствора основного гидролизата (т.е. второго раствора гидролизата) описаны, например, в WO 2017/082723 и WO 2016/099272. Предпочтительно раствор предварительного гидролизата и/или раствор основного гидролизата соответствующим образом сначала смешивают с жидкостью-носителем, в которой сахариды не растворяются, и которая имеет точку кипения выше, чем у воды, с получением водной смеси. Затем такая водная смесь может быть подвергнута стадии выпаривания с получением паровой фракции, содержащей воду и соляную кислоту, и остаточной фракции, содержащей твердые сахариды и жидкость-носитель. Паровая фракция может быть преимущественно конденсирована, повторно сконцентрирована и возвращена на рецикл для ее использования в способе в качестве первого или второго раствора соляной кислоты. Остаточная фракция, содержащая твердые сахариды и жидкость-носитель, может быть легко выделена и подана в сосуд для разделения. Такой сосуд для разделения может, например, представлять собой сосуд для осаждения или любой другой сепаратор, который является подходящим для отделения сахаридов от жидкости-носителя. В сосуде для разделения может быть получен сахаридный продукт. Кроме того, может быть получен поток неочищенной жидкости-носителя, который может быть очищен и рециркулирован. Таким образом, предпочтительно способ согласно изобретению включает одну или более дополнительных стадий, где

раствор первого продукта гидролизата и/или раствор второго продукта гидролизата смешивают с жидкостью-носителем, в которой сахариды не растворяются, и которая имеет точку кипения выше, чем у воды, с получением водной смеси;

водную смесь подвергают стадии выпаривания с получением паровой фракции, содержащей воду и

соляную кислоту, и остаточной фракции, содержащей твердые сахараиды и жидкость-носитель; и остаточную фракцию, содержащую твердые сахараиды и жидкость-носитель, подают в разделительный сосуд с получением сахаридного продукта.

Также очевидно, что этот сахаридный продукт может быть новым и может иметь изобретательские признаки. В соответствии с этим настоящее изобретение также относится к композиции сахараида, которая может быть получена описанным здесь способом.

Как указывалось выше, способ согласно изобретению может быть осуществлен в одном или более реакторах.

Предпочтительно твердый продукт остается стационарным внутри такого одного или более реакторов, пока он контактирует с одной или более движущимися частями первого водного раствора соляной кислоты; и/или с одной или более движущимися частями безводной вытесняющей жидкости; и/или с одной или более движущимися частями второго водного раствора соляной кислоты.

Более предпочтительно твердый продукт находится в стационарной фазе внутри реактора и контактирует с подвижной фазой, которая движется через такой реактор, где подвижная фаза включает зону, содержащую одну или более частей первого водного раствора соляной кислоты, за которой предпочтительно следует

зона, содержащая одну или более частей жидкой безводной вытесняющей жидкости; а за ней предпочтительно следует

зона, содержащая одну или более частей второго водного раствора соляной кислоты.

Используемый здесь термин "следует за" означает, что последующая зона контактирует с твердым продуктом в более поздний момент времени, чем момент времени, когда твердый продукт контактирует с предыдущей зоной.

Более предпочтительно, чтобы твердый продукт находился в стационарной фазе внутри реактора и контактировал с подвижной фазой, которая движется через такой реактор, где подвижная фаза включает:

a) зону, содержащую одну или более частей промежуточного раствора предварительного гидролизата; а за ней предпочтительно следует

b) зона, содержащая одну или более частей предпочтительно свежего первого водного раствора соляной кислоты; а за ней предпочтительно следует

c) зона, содержащая одну или более частей жидкой безводной вытесняющей жидкости; за которой предпочтительно, следует

d) зона, содержащая одну или более частей промежуточного раствора гидролизата; за которой предпочтительно следует

e) зона, содержащая одну или более частей, предпочтительно свежего второго водного раствора соляной кислоты; за которой предпочтительно следует

f) необязательная зона, содержащая одну или более других частей дополнительной безводной вытесняющей жидкости.

Не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией, можно лишь отметить, что использование такой подвижной фазы позволяет каждой последующей зоне вытеснять предыдущую зону из твердого продукта.

Предпочтительно, чтобы твердый продукт, содержащий гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, мог находиться в стационарной фазе внутри реактора и мог контактировать на стадии (i) с одной или более зонами подвижной фазы, которая движется через такой реактор, включая зону, содержащую одну или более частей промежуточного раствора предварительного гидролизата, и/или зону, содержащую одну или более частей предпочтительно свежего первого водного раствора соляной кислоты, с получением водного раствора первого продукта гидролизата и предварительно гидролизованного твердого продукта. Зоны подвижной фазы могут быть соответственно зонами a) и b), как описано выше.

Затем любой(ые) водный(е) раствор(ы) может(могут) быть вытеснен(ы) из остаточного твердого продукта безводной вытесняющей жидкостью посредством контактирования такого остаточного твердого продукта на стадии (ii) с последующей зоной подвижной фазы, которая движется через такой реактор, где последующая зона включает одну или более частей безводной вытесняющей жидкости в результате контактирования такого остаточного твердого продукта на стадии (ii) с последующей зоной подвижной фазы, которая движется через такой реактор, где последующая зона включает одну или более частей безводной вытесняющей жидкости. Следует отметить, что в этом случае остаточный твердый продукт может все еще находиться в неподвижной фазе в реакторе. Этой зоной подвижной фазы может быть зона c), как описано выше.

Затем безводная вытесняющая жидкость может быть вытеснена из остаточного твердого продукта вторым водным раствором соляной кислоты посредством контактирования остаточного твердого продукта на стадии (iii) с одной или более последующими зонами подвижной фазы, которая движется через такой реактор, включая зону, содержащую одну или более частей промежуточного раствора гидролизата, и/или зону, содержащую одну или более частей предпочтительно свежего второго водного раствора соляной кислоты, с образованием водного раствора второго продукта гидролизата и остатка. Следует отметить, что такой оставшийся твердый продукт может все еще находиться в неподвижной фазе в реакторе.

Зоны подвижной фазы могут быть, соответственно, зонами d) и e), как описано выше.

Затем, но необязательно, второй раствор гидролизата может быть вытеснен из остатка посредством контактирования такого остатка на необязательной стадии (iv) с последующей зоной подвижной фазы, которая движется через такой реактор, где последующая зона включает одну или более других частей дополнительной безводной вытесняющей жидкости. Этой зоной подвижной фазы может быть зона (f), как описано выше.

В описанных выше способах подвижная фаза может соответственно представлять собой прерывающуюся, полунепрерывную или непрерывную подвижную фазу. Предпочтительно, чтобы подвижная фаза представляла собой полунепрерывно или непрерывно движущуюся подвижную фазу.

Более предпочтительно указанный способ проводят во множестве реакторов. Более предпочтительно указанный способ проводят во множестве реакторов, соединенных последовательно, которые также называются здесь батареей или серией реакторов или последовательностью реакторов.

Предпочтительно указанный способ проводят во множестве реакторов (также называемых колонками), соединенных последовательно, как описано для способа Берджиса Рейно. Примеры способа Берджиса Рейно включают способ Берджиса Рейно, предпочтительно с исправлениями, внесенными Ръемом, как описано, например, в патенте США 2778751. Такой способ может быть также проведен в нескольких реакторах, как описано в WO 2012/061085.

Предпочтительно такой способ проводят в нескольких реакторах, соединенных последовательно.

Более предпочтительно такой способ осуществляют в последовательности из двух или более реакторов, где во время стадий (i), (ii), (iii) твердый продукт постоянно находится внутри каждого реактора, а первый водный раствор соляной кислоты и/или безводная вытесняющая жидкость и/или второй водный раствор соляной кислоты проходят предпочтительно непрерывно или полунепрерывно из одного реактора в другой реактор.

Предпочтительно способ осуществляют в нескольких последовательно соединенных реакторах, где одна или более частей первого водного раствора соляной кислоты перемещаются из одного реактора в другой и контактируют, но необязательно, с частично предварительно гидролизованным неподвижным твердым лигноцеллюлозным продуктом, фиксированным в реакторах; и/или

где одна или более частей второго водного раствора соляной кислоты перемещаются из одного реактора в другой и контактируют, но необязательно, с частично гидролизованным, неподвижным предварительно гидролизованным твердым продуктом, фиксированным в реакторах. Предпочтительно одна или более частей первого водного раствора соляной кислоты и/или одна или более частей второго водного раствора соляной кислоты движутся непрерывно или полунепрерывно.

Более предпочтительно, чтобы первый водный раствор соляной кислоты контактировал в системе противотока необязательно с частично предварительно гидролизованным твердым лигноцеллюлозным продуктом; и/или чтобы второй водный раствор соляной кислоты контактировал в системе противотока необязательно с частично гидролизованным, предварительно гидролизованным твердым продуктом.

За частями первого и/или второго водного раствора соляной кислоты предпочтительно следуют одна или более частей безводной вытесняющей жидкости.

В соответствии с этим на стадии (i) одна или более частей первого водного раствора соляной кислоты могут легко образовывать пробку или колонку с жидкостью, необязательно в комбинации с безводной вытесняющей жидкостью, где пробка или колонка с жидкостью движется непрерывно или полунепрерывно через множество реакторов, каждый из которых содержит некоторое количество, но необязательно, уже частично предварительно гидролизованного неподвижного твердого лигноцеллюлозного продукта (т.е. твердого продукта, содержащего целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин). Если стадию (i) осуществляют в системе противотока, то одна или более частей свежего первого водного раствора соляной кислоты могут быть легко поданы в реактор, содержащий твердый лигноцеллюлозный продукт, где гемицеллюлоза в таком твердом лигноцеллюлозном продукте уже была частично предварительно гидролизована в наивысшей степени. Сахариды могут абсорбироваться из такого уже частично предварительно гидролизованного лигноцеллюлозного продукта, и одна или более частей первого водного раствора соляной кислоты (теперь уже содержащего некоторые сахариды) могут впоследствии перемещаться из выходного отверстия такого реактора во входное отверстие предыдущего реактора, где предыдущий реактор содержит лигноцеллюлозный продукт, подвергшийся меньшему предварительному гидролизу.

При перемещении предпочтительно в системе противотока из каждого одного реактора в другой реактор указанный выше первый водный раствор соляной кислоты может соответствующим образом поглощать все больше и больше сахаридов. Таким образом, концентрация сахаридов в первом водном растворе соляной кислоты может соответствующим образом постепенно увеличиваться до тех пор, пока не будет получен водный раствор первого продукта гидролизата, содержащий соляную кислоту.

При осуществлении стадии (i) в системе противотока такую стадию (i) осуществляют во множестве "х" реакторов FR_1-FR_x , соединенных последовательно, где свежий лигноцеллюлозный продукт может быть введен и/или может находиться в реакторе FR_1 , и каждый последующий реактор FR_2-FR_x может содержать частично предварительно гидролизанный лигноцеллюлозный продукт, где степень предварительного гидролиза лигноцеллюлозного продукта может возрасти в направлении реактора FR_2-FR_x ; и

где одна или более частей свежего первого водного раствора соляной кислоты могут быть введены в последний реактор FR_x и могут двигаться в системе противотока из реактора FR_x в реактор FR_1 . Соответственно, такие части первого водного раствора соляной кислоты могут постепенно абсорбировать сахараиды, но необязательно, из уже частично предварительно гидролизованного лигноцеллюлозного продукта с получением водного раствора предварительного гидролизата, содержащего соляную кислоту, который может быть выведен из реактора FR_1 . Такой водный раствор предварительного гидролизата, содержащий соляную кислоту, преимущественно будет более богат сахараидами, чем если бы стадия (i) проводилась в одном реакторе. В реакторе FR_x может быть получен предварительно гидролизованный твердый продукт, который может быть соответствующим образом удален из реактора FR_x .

Аналогичным образом, на стадии (iii) одна или более частей второго водного раствора соляной кислоты могут легко образовывать пробку или колонку с жидкостью, необязательно в комбинации с безводной вытесняющей жидкостью, где пробка или колонка с жидкостью движутся непрерывно или полунепрерывно через множество стационарных реакторов, каждый из которых содержит некоторое количество, возможно, уже частично гидролизованного стационарного остаточного твердого продукта (т.е. остаточного твердого продукта, содержащего целлюлозу и лигнин).

Если стадию (iii) проводят в системе противотока, то одна или более частей свежего второго водного раствора соляной кислоты могут быть легко поданы в реактор, содержащий остаточный твердый продукт, который уже был в высшей степени частично гидролизован. Сахаридамы могут быть абсорбированы из такого уже частично гидролизованного остаточного твердого продукта, и одна или более частей второго водного раствора соляной кислоты (теперь уже содержащего некоторые сахараиды) могут впоследствии перемещаться из выходного отверстия такого реактора во входное отверстие предыдущего реактора, в котором содержится остаточный твердый продукт, подвергшийся меньшему гидролизу.

При перемещении предпочтительно в системе противотока, из одного реактора в другой реактор, второй водный раствор соляной кислоты может соответствующим образом поглощать все больше и больше сахараидов. Таким образом, концентрация сахараида во втором водном растворе соляной кислоты может соответственно постепенно увеличиваться до тех пор, пока не будет получен водный раствор второго продукта гидролизата, содержащий соляную кислоту.

Стадию (iii), если ее осуществляют в системе противотока, предпочтительно проводят во множестве "у" реакторов SR_1 - SR_y , соединенных последовательно, где свежий остаточный твердый продукт остается в реакторе SR_1 или вводится в этот реактор, и каждый последующий реактор SR_2 - SR_y содержит частично гидролизованный, предварительно гидролизованный твердый продукт, где степень гидролиза остаточного твердого продукта увеличивается в направлении от SR_2 до SR_y , и где одна или более частей свежего второго водного раствора соляной кислоты вводятся в последний реактор SR_y и движутся в системе противотока из реактора SR_y в реактор SR_1 , где такие части второго водного раствора соляной кислоты постепенно абсорбируют сахараиды, но необязательно, из уже частично гидролизованного, предварительно гидролизованного твердого продукта с получением водного раствора гидролизата, содержащего соляную кислоту, который может быть удален из реактора SR_1 . Такой водный раствор гидролизата, содержащий соляную кислоту, будет преимущественно более богат сахараидами, чем если бы стадия (iii) проводилась в одном реакторе. В реакторе SR_y может быть получен гидролизованный лигноцеллюлозный продукт, который может быть, соответственно, удален из реактора SR_y .

Предпочтительно способ согласно изобретению осуществляют в множестве реакторов, соединенных последовательно и содержащих 2 или более реакторов, более предпочтительно в пределах от 2 или более до 16 или менее реакторов, еще более предпочтительно в пределах от 4 или более до 6 или менее реакторов, а наиболее предпочтительно в пределах от 4 или более до 7 или менее реакторов.

Возможно, что стадия (i) может быть проведена в первом наборе реакторов, соединенных последовательно, а стадия (iii) может быть проведена, но необязательно, в отдельном втором наборе реакторов, соединенных последовательно. Соответственно каждый такой набор реакторов включает 2 или более реакторов, предпочтительно от 2 до 10, более предпочтительно от 2 до 8 реакторов, а наиболее предпочтительно от 2 до 4 реакторов.

Однако предпочтительно, чтобы стадия (i) и стадия (iii) осуществлялись в одном объединенном наборе реакторов, соединенных последовательно. Предпочтительно, чтобы такой комбинированный набор реакторов, соединенных последовательно, включал 2 или более реакторов, более предпочтительно в пределах от 2 или более до 16 или менее реакторов, еще более предпочтительно в пределах от 4 или более до 8 или менее реакторов, а наиболее предпочтительно в пределах от 4 или более до 7 или менее реакторов.

Предпочтительно, чтобы количество реакторов, в которых проводится стадия (iii), было больше, чем количество реакторов, в которых проводится стадия (i). Предпочтительно, чтобы количество реакторов, в которых проводится стадия (iii), в 1,5-3 раза превышало количество реакторов, в которых проводится стадия (i). Следовательно, если стадию (i) проводят в 2 реакторах, то стадию (iii) предпочтительно проводят в 3-6 реакторах.

Если желательно, чтобы такой процесс осуществлялся непрерывным или полунепрерывным способом в нескольких реакторах, то важно, чтобы можно было регулировать поток таким образом, чтобы процесс в каждом реакторе мог выполняться в оптимальном режиме. Не ограничиваясь какой-либо кон-

кретной теорией, можно лишь отметить, что вследствие гидролиза гемицеллюлозы и гидролиза целлюлозы объем твердого продукта в реакторах может уменьшаться. Для компенсации может оказаться желательным регулировать объем используемой безводной вытесняющей жидкости.

Способ согласно изобретению может преимущественно осуществляться непрерывным или полунепрерывным образом. Так, например, такой способ может быть осуществлен во множестве реакторов в последовательности циклов, где в каждом цикле

по меньшей мере часть гемицеллюлозы твердого лигноцеллюлозного продукта (т.е. твердого продукта, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин) гидролизуется в первой последовательности из "х" реакторов FR_1-FR_x , где свежий твердый лигноцеллюлозный продукт вводят в реактор FR_1 , и каждый последующий реактор FR_2-FR_x содержит частично предварительно гидролизованный твердый продукт; и где одну или более частей предпочтительно свежего первого водного раствора соляной кислоты вводят в последний реактор FR_x , продвигая вперед первую колонку с жидкостью, где такая первая колонка с жидкостью содержит предыдущие части первого водного раствора соляной кислоты в противотоке из реактора FR_x в реактор FR_1 с получением предварительно гидролизованного твердого продукта, находящегося в реакторе FR_x , и водного раствора первого продукта гидролизата, содержащего соляную кислоту и находящегося в реакторе FR_1 , после чего водный раствор первого продукта гидролизата, содержащий соляную кислоту, извлекают из реактора FR_1 , а любые водные растворы вытесняют из предварительно гидролизованного твердого продукта подходящей первой безводной вытесняющей жидкостью в реакторе FR_x ;

по меньшей мере часть целлюлозы предварительно гидролизованного твердого продукта гидролизуют во второй последовательности из "у" реакторов SR_1-SR_y , где свежий предварительно гидролизованный твердый продукт находится в реакторе SR_1 , а каждый последующий реактор SR_2-SR_y содержит частично гидролизованный предварительно гидролизованный твердый продукт; и где одну или более частей предпочтительно свежего второго водного раствора соляной кислоты вводят в последний реактор SR_y , продвигая вперед вторую колонку с жидкостью, где такая вторая колонка с жидкостью содержит предыдущие части второго водного раствора соляной кислоты, в направлении противотока из реактора SR_y в реактор SR_1 с получением остатка, находящегося в реакторе SR_y , и водного раствора второго продукта гидролизата, содержащего соляную кислоту и находящегося в реакторе SR_1 , после чего водный раствор второго продукта гидролизата, содержащий соляную кислоту, извлекают из реактора SR_1 ; и любой(ые) водный(е) раствор(ы) вытесняют из остатка подходящей второй безводной вытесняющей жидкостью в реакторе SR_y и удаляют из реактора SR_y ; после чего

соответствующие реакторы FR_1-FR_{x-1} перемещают в положение соответствующих реакторов FR_2-FR_x ,

соответствующий реактор FR_x перемещают в положение соответствующего реактора SR_1 ,

соответствующие реакторы SR_1-SR_{y-1} перемещают в положение соответствующих реакторов SR_2-SR_y , и

соответствующий реактор SR_y перемещают в положение соответствующего реактора FR_1 .

Используемый здесь термин "перемещение" одного реактора в положение другого реактора означает, что один реактор занимает место другого реактора, т.е. осуществляет функцию другого реактора в вышеупомянутой первой или второй последовательности реакторов.

Каждый цикл предпочтительно осуществляют в течение периода времени, называемого периодом прохождения цикла. Продолжительность цикла предпочтительно составляет в пределах от 4 ч или более; более предпочтительно в пределах от 6 ч или более до 24 ч или менее, а еще более предпочтительно 12 ч или менее. Наиболее предпочтительно, чтобы период прохождения цикла составлял в пределах от 7 ч или более до 9 ч или менее. Так, например, продолжительность цикла может составлять 8 ч.

Частично остаточный твердый продукт, первоначально находящийся в реакторах FR_2-FR_x , может быть легко получен за один или более предыдущих циклов.

Аналогичным образом, частично гидролизованный остаточный твердый продукт, первоначально находящийся в реакторах SR_2-SR_y , может быть соответствующим образом получен за один или более предыдущих циклов.

Предпочтительные условия реакции, лигноцеллюлозный продукт, первый водный раствор соляной кислоты, второй водный раствор соляной кислоты, раствор первого продукта гидролизата, раствор второго продукта гидролизата, остаточный твердый продукт и безводные вытесняющие жидкости, любые подвижные фазы и любые другие аспекты являются такими, как они были описаны выше.

В течение периода определенного цикла, скорость, с которой реагенты подаются в реакторы, может широко варьироваться, особенно если некоторые реагенты, такие как древесина, могут подаваться в реакторы с перерывами. При усреднении за период полного цикла, среднее массовое отношение количества первого водного раствора соляной кислоты к количеству твердого (лигноцеллюлозного) продукта (в расчете на сухое вещество) предпочтительно находится в пределах от 0,5:1 (мас./мас.) или более до 10:1 (мас./мас.) или менее, более предпочтительно 7:1 (мас./мас.) или менее, а наиболее предпочтительно 5:1 (мас./мас.) или менее. Аналогичным образом, при усреднении за период полного цикла, среднее массовое отношение количества второго водного раствора соляной кислоты к количеству твердого (лигноцел-

люлозного) продукта (в расчете на сухое вещество) предпочтительно составляет в пределах от 0,5:1 (мас./мас.) или более до 10:1 (мас./мас.) или менее, более предпочтительно 7:1 (мас./мас.) или менее, а наиболее предпочтительно 5:1 (мас./мас.) или менее.

При усреднении за полный период цикла среднее массовое отношение количества безводной вытесняющей жидкости к количеству лигноцеллюлозного продукта предпочтительно составляет в пределах от 2:1 (мас./мас.) или более до 4:1 (мас./мас.) или менее.

Пример 1. Неограничивающие чертежи 1A, 1B, 1C, 2A и 2B иллюстрируют пример осуществления способа согласно изобретению.

Проиллюстрированный способ осуществляют в последовательности из 6 реакторов для гидролиза (R_1 - R_6). Реакторы для гидролиза работают при температуре 20°C и под давлением 0,1 МПа. Этот способ осуществляют в виде последовательности циклов, каждый из которых выполняется за 8-часовой период.

На фиг. 1A показано начало нового цикла. В начале нового цикла осушенную древесную стружку (101) сразу загружают в реактор (R1) через непрерывную систему входных отверстий (102). Реактор (R2) содержит промежуточный раствор предварительного гидролизата и твердый продукт, содержащий целлюлозу и лигнин. Гемиллюлоза была уже, по меньшей мере частично, гидролизована. Реактор (R3) содержит вытесняющую жидкость (такую как, например, изооктан) и твердый продукт, содержащий целлюлозу и лигнин. Каждый из реакторов (R4) и (R5) содержит промежуточный раствор гидролизата. Промежуточный раствор гидролизата в реакторе (R4) может содержать большее количество сахаридов, чем промежуточный раствор гидролизата в реакторе (R5), как поясняется ниже. Кроме того, реакторы (R4) и (R5) содержат твердый продукт, включающий лигнин. Целлюлоза была уже, по меньшей мере частично, гидролизована. Реактор (R6) содержит вытесняющую жидкость (такую как, например, изооктан) и остаток. Остаток представляет собой твердый продукт, содержащий лигнин.

Как показано на фиг. 1B, во время первой части цикла реактор (R1) заполняют пробкой (104c) промежуточного раствора предварительного гидролизата, поступающего из сосуда для хранения (103), а затем пробку (104a) из свежего первого водного раствора соляной кислоты подают в реактор (R2), пробку (105a) из свежего второго водного раствора соляной кислоты подают в реактор (R5) и пробку (106d) вытесняющей жидкости сливают из реактора (R6).

После того как реактор (R1) был заполнен пробкой (104c, при входе в R1, 104d при выталкивании из R1) промежуточного раствора предварительного гидролизата, поступающего из сосуда для хранения (103), пробку (104a) свежего первого водного раствора соляной кислоты, имеющего концентрацию соляной кислоты 37,0 мас.% и практически не содержащего сахаридов, вводят в реактор (R2), что приводит к выталкиванию вперед пробки (104b) промежуточного раствора предварительного гидролизата, содержащего соляную кислоту в концентрации приблизительно 37,0 мас.%, но также уже содержащего некоторые сахариды (т.е. сахариды, происходящие от твердого продукта, который находился в реакторе (R2)), из реактора (R2) в реактор (R1). Пробка (104b) промежуточного раствора предварительного гидролизата выталкивает пробку (104d) из реактора (R1). Пробка (104d) уже содержала промежуточный раствор предварительного гидролизата, но теперь она уже имела достаточное количество растворенных сахаридов и становилась конечным раствором первого продукта гидролизата. Такой конечный раствор первого продукта гидролизата может быть соответствующим образом направлен в один или более последующих процессов или устройств, где соляная кислота может быть, но необязательно, удалена из раствора предварительного гидролизата и возвращена на новый цикл.

В той же самой первой части цикла пробку (105a) свежего второго водного раствора соляной кислоты, имеющего концентрацию соляной кислоты 42,0 мас.% и еще практически не содержащего сахаридов, вводят в реактор (R5), что приводит к продвижению вперед пробки (105b) промежуточного раствора гидролизата, содержащего соляную кислоту в концентрации приблизительно 42,0 мас.%, но уже также содержащего некоторые сахариды (т.е. сахариды, происходящие от твердого продукта, который находился в реакторе (R5)), из реактора (R5) в реактор (R4). Эта пробка (105b), в свою очередь, проталкивает вперед вторую пробку (105c) промежуточного раствора гидролизата, содержащего соляную кислоту в концентрации приблизительно 42,0 мас.%, но также содержащего сахариды (т.е. сахариды, происходящие от твердого продукта, который находился в предыдущих реакторах), из реактора (R4) в реактор (R3). При проталкивании из реактора (R5) в реактор (R4) и далее в реактор (R3) промежуточный раствор гидролизата поглощает все больше и больше сахаридов из твердого продукта, оставшегося в таких реакторах от предыдущих стадий. Концентрация сахаридов в промежуточном растворе гидролизата преимущественно увеличивается, что позволяет получить концентрацию сахара, которая превышает концентрацию сахара, полученного периодическим способом.

Пробка (105c) промежуточного раствора гидролизата, выталкиваемая из реактора (R4) в реактор (R3), выталкивает пробку (106c) вытесняющей жидкости из реактора (R3).

Во время этой же первой части цикла пробку (106d) вытесняющей жидкости удаляют из реактора (R6), в результате чего образуется остаток, содержащий лигнин.

Во время второй части цикла, как показано на фиг. 1C, пробку (106a) вытесняющей жидкости вводят в реактор (R2). Эта пробка (106a) может содержать, а может и не содержать, части пробки (106c) вытесняющей жидкости, которая была вытолкнута из реактора (R3). Преимущественно объем вытесняю-

шей жидкости в пробке (106a) можно регулировать, например, путем добавления большего или меньшего количества вытесняющей жидкости так, чтобы компенсировать потери объема из-за уменьшения объема твердого продукта. Это дает гарантию, что все реакторы останутся в достаточной степени заполненными по объему и будет поддерживаться достаточная скорость потока.

Пробка (106a) вытесняющей жидкости, вводимая в реактор (R2), соответственно толкает вперед пробку (104a), которая находилась в реакторе (R2). Пробка (104a), ранее содержащая только свежий первый водный раствор соляной кислоты, при этом поглощала сахараиды из твердого продукта в реакторе (R2) и стала промежуточным раствором предварительного гидролизата. Пробка (104a) выталкивается из реактора (R2) в реактор (R1), что приводит к проталкиванию вперед пробки (104b) промежуточного раствора предварительного гидролизата из реактора (R1) в сосуд для хранения (103), как показано на фиг. 1С.

Кроме того, предпочтительно пробку вытесняющей жидкости (106b) вводят в реактор (R5). Пробка (106b) вытесняющей жидкости, вводимая в реактор (R5), соответственно выталкивает вперед пробку (105a), которая находилась в реакторе (R5). Пробка (105a), ранее содержащая только свежий второй водный раствор соляной кислоты, уже поглощала сахараиды из твердого продукта в реакторе (R5) и становилась промежуточным раствором гидролизата. Пробка (105a) выталкивается из реактора (R5) в реактор (R4), тем самым выталкивая вперед пробку (105b) промежуточного раствора предварительного гидролизата из реактора (R4) в реактор (R3). Пробка (105b) промежуточного раствора предварительного гидролизата выталкивает вперед пробку (105c), которая находилась в реакторе (R3). Пробка (105c), ранее содержащая промежуточный раствор гидролизата, теперь уже поглощала достаточное количество сахараидов и становилась водным раствором второго продукта гидролизата. Такой раствор второго продукта гидролизата может также называться раствором продукта гидролизата. Пробка (105c) раствора второго продукта гидролизата выталкивается из реактора (R3). Такой раствор второго продукта гидролизата может быть соответствующим образом направлен в один или более последующих процессов или устройств, где соляная кислота может быть, но необязательно, удалена из раствора гидролизата и возвращена на новый цикл.

Во время той же самой второй части цикла остаток (107), содержащий лигнин, может быть соответствующим образом удален из реактора (R6) через системы последовательно расположенных выпускных отверстий (108), и в реактор (R6) может быть загружена новая партия высушенной древесной стружки (показано как (201) на фиг. 2А).

Этот цикл был завершен, и все реакторы были перемещены на одну позицию в последовательности реакторов. То есть

- реактор (R6) был перемещен в положение, ранее занимаемое реактором (R1);
- реактор (R1) был перемещен в положение, ранее занимаемое реактором (R2);
- реактор (R2) был перемещен в положение, ранее занимаемое реактором (R3);
- реактор (R3) был перемещен в положение, ранее занимаемое реактором (R4);
- реактор (R4) был перемещен в положение, ранее занимаемое реактором (R5); и
- реактор (R5) был перемещен в положение, ранее занимаемое реактором (R6).

Как было показано, указанный выше цикл занимает приблизительно 8 ч. Затем можно начинать следующий цикл.

Ситуация, когда все реакторы были перемещены на одно положение, проиллюстрирована на фиг. 2А. На фиг. 2А показано начало последующего цикла в момент времени "t+8 ч". Высушенная древесная стружка в реакторе, который был ранее реактором (R6), а теперь является реактором (R1), может быть заполнена пробкой (204c) промежуточного раствора предварительного гидролизата, выведенного из сосуда для хранения (103). Этот раствор представляет собой промежуточный раствор предварительного гидролизата, который хранился в таком сосуде для хранения (103) в виде пробки (104b) промежуточного раствора предварительного гидролизата во второй части предыдущего цикла и проиллюстрирован на фиг. 1С. Последующий цикл может быть осуществлен так же, как описано выше для предыдущего цикла. Это проиллюстрировано на фиг. 2В, где числа (201), (202), (204a-d), (205a-c) и (206a-d) относятся к элементам, аналогичным элементам, обозначенным числами (101), (102), (104a-d), (105a-c) и (106a-d) на фиг. 1В.

Следует отметить, что все растворы предварительного гидролизата и гидролизата в приведенных выше примерах представляют собой подходящие водные растворы гидролизата, соответственно, водные растворы предварительного гидролизата.

Пример 2. Гидролиз древесной стружки в непрерывном режиме.

Экспериментальная установка.

В этом лабораторном примере на вертикальной панели были установлены 7 трубчатых реакторов из прозрачного ПВХ, расположенных в один ряд, где эти реакторы имели высоту 0,53 м и диаметр 0,053 м. Каждый реактор был снабжен стеклянной фильтровальной пластиной с размером пор 0 в нижней и верхней части (съемной с обоих концов, т.е. для заполнения древесной стружкой и удаления частиц лигнина). В нижней и в верхней части каждого реактора имеется непроницаемая для жидкости крышка, завинчиваемая с обоих концов, где указанная крышка имеет одно (центральное) отверстие для подачи жидкостей

в реактор или для откачивания или выведения жидкостей из реактора диаметром 1/16 дюйма. Все реакторы были идентичными.

Были использованы резервуары для хранения: свежего 37% раствора соляной кислоты, вытесняющей жидкости тридекана, свежего 41-42% раствора HCl (охлажденного до 0°C). Также использовался резервуар для приема смеси как используемой вытесняющей жидкости, так и предварительного гидролизата, а также резервуар для приема смеси как используемой вытесняющей жидкости, так и гидролизата. Все резервуары имели открытое вентиляционное отверстие, а поэтому повышения давления не происходило.

К каждому реактору были подсоединены два 10-портовых селекторных клапана, управляемых электроприводом: один со входом селекторного клапана, соединенным с выходом в нижней части реактора, а другой со входом селекторного клапана, соединенным с выходом в верхней части реактора. Между входом селекторного клапана и выходом из реактора находился отрезок прозрачной трубки (из PTFE, диаметром приблизительно 1/16 дюйма и длиной, которая варьировалась для различных реакторов, приблизительно 10 см). На каждую трубку между выпускным отверстием реактора (верхним и нижним) и селекторным клапаном был установлен оптический датчик. Датчик представлял собой комбинацию желтого светодиода на одной стороне кварцевой трубки размером 1/16 дюйма (подсоединенной к трубке из PTFE) и светового детектора на другой стороне. Электронный выход датчика был подключен через компьютер к одному из пяти насосов.

Выходы селекторного клапана были соединены со входами (верхним и нижним) соседних реакторов (двух) и с резервуарами для хранения (4). Соединительная трубка выходов была изготовлена из того же материала и имела такой же диаметр, как и трубка входов.

Было использовано пять насосов: один для закачки свежей 37% кислоты в начале (заливка), один для откачки 37% соляной кислоты во время данного процесса из резервуара для хранения, один для откачки 42% соляной кислоты из резервуара для хранения, один для вытесняющей жидкости, используемой между предварительным и основным гидролизом, и один для вытесняющей жидкости после основного гидролиза. Насосы были подсоединены к коллекторам как на верхнем, так и на нижнем входе.

Продукты.

Стружка из каучукового дерева. Размер стружки: приблизительно 50% стружки имеют размер 8-16 мм, а приблизительно 50% - 16-45 мм. Стружка имела влажность приблизительно 5%. Содержимое реакторов, заполненных древесной стружкой, имело общую плотность приблизительно 260 кг/м³.

Соляная кислота в концентрации приблизительно 37%.

Соляная кислота в концентрации 41-42%, полученная *in situ* традиционным методом.

Тридекан как безводная вытесняющая жидкость.

Процедура.

В начале эксперимента все реакторы были пустыми, чистыми, а растворы соляной кислоты и вытесняющая жидкость присутствовали в резервуарах для хранения в достаточном количестве. Затем все реакторы были заполнены приблизительно 300 г древесной стружки, а затем были поставлены сита и крышки и были подсоединены трубки.

Система работала по схеме, представленной в табл. 1, в которой указано, что и когда происходит в каждом реакторе. Используемые здесь сокращения имеют следующие значения:

R1, R2, ..., R6, R7 как заголовки в колонках: реактор 1, реактор 2, ..., реактор 6, реактор 7.

В таблице

N - процедура не осуществлялась,

FF - заполнение жидкостью,

S - стационарный,

FP1 - свежая пробка из 37% соляной кислоты,

DF1 - вытесняющая жидкость для вытеснения предварительного гидролизата 37% соляной кислоты,

FP2 - свежая пробка из 42% соляной кислоты,

DF2 - вытесняющая жидкость для вытеснения предварительного гидролизата 42% соляной кислоты,

R1 - поток, поступающий из реактора 1 в реактор 2,

R2 - поток, поступающий из реактора 2 в реактор 3,

R3 - поток, поступающий из реактора 3 в реактор 4 и т.д.,

FIN - реакция завершена, реактор снят для выгрузки лигнина.

Каждая строка в этой таблице соответствует продолжительности приблизительно в 6 ч.

В этом эксперименте вычисленное среднее количество биомассы составляло 300 г исходя из теоретического количества свежей 37% соляной кислоты и свежей 42% соляной кислоты. Кислоту подавали насосом с фиксированной скоростью в течение периода времени, необходимого для подачи (приблизительно) вычисленного количества кислоты. Если было определено, что количество поданной кислоты является достаточным, насос останавливали. После этого в реактор сверху с помощью насоса подавали вытесняющую жидкость (DF1 после FP1 и DF2 после FP2). Время, отведенное для закачки DF1 и DF2, составляло 6 ч. Как будет показано ниже, датчики на дне каждого реактора срабатывали раньше: приблизительно через 2-3 ч при превращении темного (предварительного) гидролизата в прозрачную жидкость

DF. Срабатывание датчика приводило к остановке насоса, перекачивающего жидкость DF. Следующую стадию начинали только по истечении 6 ч.

Предварительный гидролиз в течение 16 ч включал заполнение жидкостью в течение 1 ч, образование свежей пробки в реакторе R+1 в течение 2 ч, подачу вытесняющей жидкости в реактор R+1 в течение 6 ч, ожидание в течение 1 ч (при заполнении жидкостью R-1), образование свежей пробки в этом реакторе в течение 2 ч и вытеснение жидкости в этом реакторе в течение 6 ч. Скорость потока кислоты регулировалась таймерами. В идеале, насос должен работать в течение всей фазы заполнения, так как это позволяет поддерживать стабильный поток в реакторах, а следовательно, и стабильную реакцию, но этого еще не было достигнуто. Поток вытесняющей жидкости регулировался оптическими датчиками.

На практике

цикл 1 при $t=0$ ч: для первого реакционного цикла, реактор 1 был заполнен потоком свежей 37% кислоты снизу приблизительно за 30 мин. Затем система бездействовала в течение 8 ч, так как гидролизат должен был давать достаточную окраску при запуске для требуемого различия в окраске, определяемой оптическим датчиком. По окончании этого периода времени ($t=8$ ч), реактор 2 был заполнен снизу потоком свежей 37% кислоты.

После этого ($t=8,5$ ч, запуск цикла 2) свежий раствор соляной кислоты в концентрации 37% подавали в верхнюю часть реактора 1, вытесняя полученный предварительный гидролизат из нижней части реактора 1, который подавали в верхнюю часть реактора 2. На нижнем выпускном отверстии реактора 2 собирали предварительный гидролизат. Таким образом, реактор оставался полностью заполненным биомассой, подлежащей гидролизу, и жидким раствором без какой-либо свободной зоны "хэдспейса" или вакуума. Предварительный гидролизат собирали в резервуаре для хранения.

Затем ($t=16$ ч) вытесняющую жидкость (DF1) подавали в верхнюю часть реактора 1, которая вытесняла предварительный гидролизат из нижней части реактора 1. Эта стадия была запрограммирована на 8 ч, но насос останавливался, когда датчик в нижней части R1 обнаружил постадийное превращение предварительного гидролизата (темного) в вытесняющую жидкость (прозрачную из-за отсутствия ее смешивания с HCl/предварительным гидролизатом).

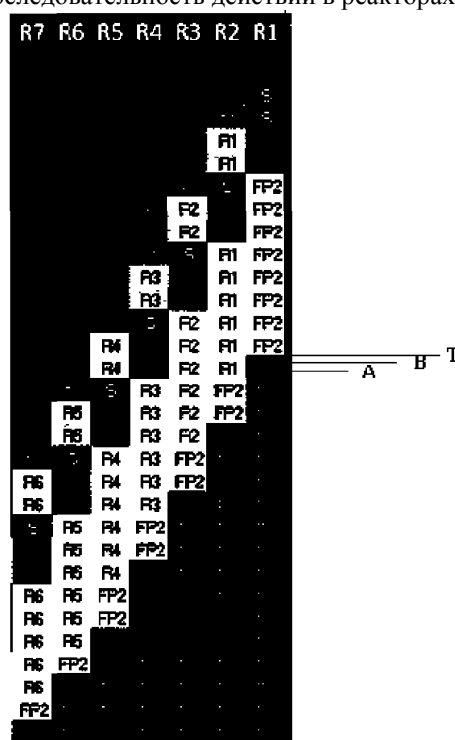
Реактор 3 был уже заполнен потоком, в то время как реактор 2 оставался стационарным в течение 30 мин, после чего в верхнюю часть реактора 2 подавали свежую 37% соляную кислоту, а затем вытесняющую жидкость DF1.

В реакторе 1 предварительный гидролиз был полностью завершен, и реактор был заполнен DF1, после чего он перешел в стадию основного гидролиза. Для этого в нижнюю часть реактора 1 в течение приблизительно 16 ч добавляли 42% соляную кислоту (FP2), которая вытесняла вытесняющую жидкость в верхней части реактора 1.

В этом эксперименте основной гидролизат собирали вместе с вытесняющей жидкостью, которая выталкивала его (DF2), и такой сбор осуществляли сначала в одном резервуаре (после чего две несмешивающиеся фазы были вручную разделены разделительной воронкой).

Таблица 1

Последовательность действий в реакторах 1-7



Момент А в табл. 1 (время=Т+3 ч).

На выходе в нижней части реактора R1 датчик "обнаруживал" изменение цвета потока от FP2 (от очень темного до почти черного) до DF2 (прозрачного) и посылал сигнал на компьютер, который запускал насос для подачи DF2 и прекращения подачи DF2. После этого реактор R1 был опорожнен.

Момент В в табл. 1 (время=Т+2 ч).

На выходе в нижней части реактора R4 датчик "обнаруживал" изменение цвета потока от FP1 (от очень темного до почти черного) до DF1 (прозрачного) и посылал сигнал остановки насоса, который подавал DF1. После этого жидкость R3 подавалась насосом из нижней части, и DF1 "улавливалась" в верхней части реактора.

Систематизация потоков масс.

В табл. 2 приведены систематизированные потоки масс в этом эксперименте. В реакторе 7 во время подачи свежей 42% кислоты насос отказал.

Таблица 2

Потоки масс в эксперименте

		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Биомасса,	г	301, 2	304, 4	331, 5	312, 4	290, 3	317, 4	287, 9
Масса заполненного потока 37% кислоты	г	1043	842, 3	847	1014 ,9	907	1108 ,8	1187 ,4
37% свежая кислота	г	373, 4	397, 8	385, 4	255, 5	384, 8	384, 8	409, 2
Отношение «свежая 37% кислота/биомасса»	г/г	1,2	1,3	1,2	0,8	1,3	1,2	1,4
Масса DF1	г	436, 1	447, 4	429, 7	499, 6	477, 1	407, 5	407, 5
Датчик превращения предварительного гидролизата в DF1		у	у	у	у	у	у	у
Фактическое время DF1	ч.	2,2	2	2	1,3	1,8	1,5	1,5
42% свежая кислота	г	1947 ,8	500	530	500	535	510	10*
Отношение «свежая 42% кислота/биомасса»	г/г	6,5	1,6	1,6	1,6	1,8	1,6	0*
Масса DF2		815	693	550	672	733	693	448
Датчик превращения гидролизата в DF2		у	у	у	у	у	у	у
Фактическое время DF2	ч.	3,3	2,8	2,7	2,8	3,0	2,8	1,8*
Масса сырого лигнина на выходе	г	494	505	562	541	513	596	599
Масса сухого лигнина на выходе	г	79	100	99	103	95	111	155
Остаточная жидкость	г	416	405	463	438	418	484	444
Потеря массы при гидролизе (биомассы лигнина)	Выход (масс. %)	26%	33%	30 %	33%	33%	35%	54%
Теоретический лигнин	г	70,8	71,5	77,9	73,4	68,2	74,6	67,6
Теоретическая эффективность гидролиза	%	97%	88%	92 %	88%	88%	85%	60%

*: насос вышел из строя.

Сенсорная активность.

Результаты.

Часть результатов, например по лигнину и эффективности гидролиза, приведены в табл. 2. Дополнительные результаты по гидролизатам представлены в табл. 3. Хотя было измерено количество лигнина на реактор, однако жидкие гидролизаты из различных реакторов собирали совместно (гидролизат и предварительный гидролизат отдельно). Перед анализом на мономеры гидролизаты подвергали второму гидролизу, который давал гидролизованные олигомеры, полученные на каждой стадии предварительного и основного гидролиза.

Таблица 3

Анализ полученных гидролизатов			
	Выход глюкозы (масс.%)	Выход ксилозы+маннозы (масс.%)	Чистота глюкозы в продукте
Предварительный гидролизат	5%	42%	22%
Основной гидролизат	37%	34%	73%
Потеря (по различию)	58%	24%	

Что касается количества, называемого "потерянным" в табл. 3, то это относится к гидролизованным сахарам, которые все еще присутствуют в жидкости, задерживаемой в частицах лигнина, полученных из реакторов (кусочки лигнина были все еще влажными), а также к любой потенциальной гемицеллюлозе, которая не подвергалась гидролизу.

Вывод.

Если в этом эксперименте лигноцеллюлозную биомассу (в форме древесной стружки) обрабатывали способом согласно изобретению, то в результате было получено два продукта: водный предварительный гидролизат, богатый ксилозой и маннозой (и их олигомерами), и водный гидролизат, богатый глюкозой (и ее олигомерами), а затем лигнином.

Кроме того, было показано, что этот способ может быть осуществлен непрерывно, в том смысле, что один реактор освобождают от лигнина (и он может быть заполнен свежей древесной стружкой), а другие реакторы продолжают работать, и, кроме того, в этом случае необходимо минимальное количество насосов и резервуаров для хранения.

Использование безводной вытесняющей жидкости обеспечивает разделение гидролизата гемицеллюлозы и гидролизата целлюлозы в значительной степени и способствует достижению устойчивого состояния, а также обеспечивает движущую силу для последовательных реакций. Одновременно с этим, это также облегчает контроль над различными реакциями без опасности разбавления кислот, необходимых для стадий гидролиза.

Кроме того, датчики в нижней части каждого реактора, срабатывающие раньше, чем за допустимые 6 ч (приблизительно через 2-3 ч) из-за превращения темного (предварительного) гидролизата в прозрачные жидкости DF, проходящие через датчик, обеспечивают регуляцию процесса в заявленном способе, что было возможно с использованием неинвазивных датчиков.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения твердого продукта, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, где указанный способ включает следующие стадии:

(i) гидролиз при температуре, равной 40°C или менее, по меньшей мере части гемицеллюлозы твердого продукта посредством контактирования твердого продукта с первым водным раствором соляной кислоты, где первый водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 15,0 мас.% или более до менее 40,0 мас.% в расчете на количество воды и соляной кислоты по массе в таком первом водном растворе соляной кислоты, с образованием остаточного твердого продукта и водного раствора первого продукта гидролизата;

(ii) вытеснение водного раствора из остаточного твердого продукта безводной вытесняющей жидкостью;

(iii) гидролиз при температуре, равной 40°C или менее, по меньшей мере части целлюлозы остаточного твердого продукта посредством замены безводной вытесняющей жидкости вторым водным раствором соляной кислоты, где второй водный раствор соляной кислоты имеет концентрацию соляной кислоты в пределах от 40,0 мас.% или более до 51,0 мас.% или менее в расчете на количество воды и соляной кислоты по массе в таком втором водном растворе соляной кислоты, с образованием остатка и водного раствора второго продукта гидролизата.

2. Способ по п.1, также включающий дополнительную стадию (iv), включающую вытеснение водного раствора из остатка дополнительной безводной вытесняющей жидкостью.

3. Способ по п.1 или 2, где безводная вытесняющая жидкость включает или состоит из следующих компонентов: инертного газа или инертной, предпочтительно гидрофобной жидкости.

4. Способ по любому из пп.1-3, где безводная вытесняющая жидкость имеет температуру кипения при 0,1 МПа, равную или превышающую 80°C.

5. Способ по любому из пп.1-4, где безводная вытесняющая жидкость имеет вязкость при 20°C, равную 5 сП или менее.

6. Способ по любому из пп.1-5, где безводная вытесняющая жидкость включает или состоит из следующих компонентов: один или более алканов, выбранных из группы, состоящей из циклического гексана, нормального гексана, изогексана и других гексанов, нормального гептана, изогептана и других гептанов, нормального октана, изооктана и других октанов, нормального нонана, изононана и других нонанов, нормального декана, изодекана и других деканов, нормального ундекана, изоундекана и других ундеканов, нормального додекана, изододекана и других додеканов, нормального тридекана, изотридекана и других тридеканов, нормального тетрадекана, изотетрадекана и других тетрадеканов, нормального пентадекана, изопентадекана и других пентадеканов, нормального гексадекана, изогексадекана и других гексадеканов.

7. Способ по любому из пп.1-6, где безводную вытесняющую жидкость получают на стадии (iii), необязательно хранят в сосуде для хранения вытесняющей жидкости и подают на рецикл на стадии (ii).

8. Способ по любому из пп.1-7, где способ осуществляют в одном реакторе или во множестве реакторов.

9. Способ по любому из пп.1-8, где способ осуществляют во множестве реакторов, соединенных последовательно, в пределах от 2 реакторов или более до 16 реакторов или менее.

10. Способ по любому из пп.1-9, где твердый продукт находится в стационарной фазе внутри реактора и контактирует с подвижной фазой, которая движется через такой реактор, где подвижная фаза включает

зону, содержащую одну или более частей первого водного раствора соляной кислоты;
зону, содержащую одну или более частей жидкой безводной вытесняющей жидкости; и
зону, содержащую одну или более частей второго водного раствора соляной кислоты.

11. Способ по п.10, где подвижная фаза представляет собой прерывающуюся, полунепрерывную или непрерывную подвижную фазу.

12. Способ по любому из пп.1-11, где

твердый продукт, содержащий гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, находится в стационарной фазе внутри реактора и контактирует на стадии (i) с одной или более зонами подвижной фазы, которая движется через такой реактор, включая зону, содержащую одну или более частей первого водного раствора соляной кислоты, с образованием водного раствора первого продукта гидролизата и предварительно гидролизованного твердого продукта; и

водный раствор затем вытесняется из остаточного твердого продукта безводной вытесняющей жидкостью посредством контактирования такого остаточного твердого продукта на стадии (ii) с последующей зоной подвижной фазы, которая движется через такой реактор, где последующая зона включает одну или больше частей жидкой безводной вытесняющей жидкости; и

безводная вытесняющая жидкость затем вытесняется из остаточного твердого продукта вторым водным раствором соляной кислоты посредством контактирования остаточного твердого продукта на стадии (iii) с одной или более последующими зонами подвижной фазы, которая движется через такой реактор, включая зону, содержащую одну или более частей второго водного раствора соляной кислоты, с образованием водного раствора второго продукта гидролизата и остатка; и

необязательно, водный раствор затем вытесняется из остатка дополнительной безводной вытесняющей жидкостью посредством контактирования такого остатка на необязательной стадии (iv) с последующей зоной подвижной фазы, которая движется через такой реактор, где последующая зона включает одну или более дополнительных частей дополнительной жидкой безводной вытесняющей жидкости.

13. Способ по любому из пп.1-12, где способ осуществляют в последовательности из двух или более реакторов, где во время стадий (i), (ii), (iii) твердый продукт находится неподвижно внутри каждого реактора, а первый водный раствор соляной кислоты и/или безводная вытесняющая жидкость и/или второй водный раствор соляной кислоты проходят предпочтительно непрерывно или полунепрерывно из одного реактора в другой реактор.

14. Способ по любому из пп.1-13, где способ осуществляют во множестве реакторов в последовательности циклов, где в каждом цикле

по меньшей мере часть гемицеллюлозы твердого продукта, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, гидролизуются в первой последовательности из "x" реакторов FR₁-FR_x, где свежий твердый продукт вводят в реактор FR₁, и каждый последующий реактор FR₂-FR_x содержит частично предварительно гидролизованный твердый продукт; и где одну или более частей предпочтительно свежего первого водного раствора соляной кислоты вводят в последний реактор FR_x, продвигая вперед первую колонку

с жидкостью, где такая первая колонка с жидкостью содержит предыдущие части первого водного раствора соляной кислоты в противотоке из реактора FR_x в реактор FR_1 , с образованием предварительно гидролизованного твердого продукта, находящегося в реакторе FR_x , и водного раствора первого продукта гидролизата, содержащего соляную кислоту и находящегося в реакторе FR_1 , после чего водный раствор первого продукта гидролизата, содержащий соляную кислоту, извлекают из реактора FR_1 , и любой(ые) водный(е) раствор(ы) вытесняется(ются) из предварительно гидролизованного твердого продукта подходящей первой безводной вытесняющей жидкостью в реакторе FR_x ;

по меньшей мере часть целлюлозы предварительно гидролизованного твердого продукта гидролизуется во второй последовательности из "у" реакторов SR_1-SR_y , где свежий предварительно гидролизованный твердый продукт находится в реакторе SR_1 , и каждый последующий реактор SR_2-SR_y содержит частично гидролизованный предварительно гидролизованный твердый продукт; и где одну или более частей предпочтительно свежего второго водного раствора соляной кислоты вводят в последний реактор SR_y , продвигая вперед вторую колонку с жидкостью, где такая вторая колонка с жидкостью содержит предыдущие части второго водного раствора соляной кислоты, в направлении противотока от реактора SR_y до реактора SR_1 с образованием остатка, находящегося в реакторе SR_y , и водного раствора второго продукта гидролизата, содержащего соляную кислоту и находящегося в реакторе SR_1 , после чего водный раствор второго продукта гидролизата, содержащий соляную кислоту, извлекают из реактора SR_1 и, необязательно, любой(ые) водный(е) раствор(ы) вытесняют из остатка подходящей второй безводной вытесняющей жидкостью в реакторе SR_y и удаляют из реактора SR_y ;

после чего

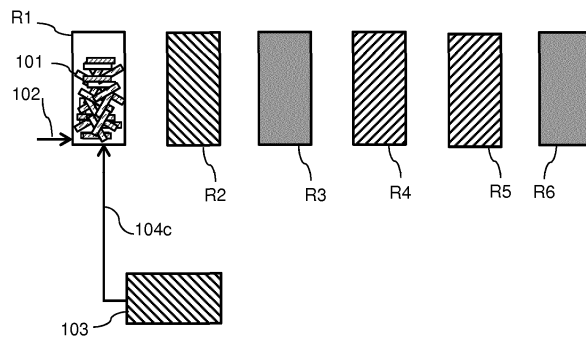
соответствующие реакторы FR_1-FR_{x-1} перемещают в положение соответствующих реакторов FR_2-FR_x ,

соответствующий реактор FR_x перемещают в положение соответствующего реактора SR_1 ,

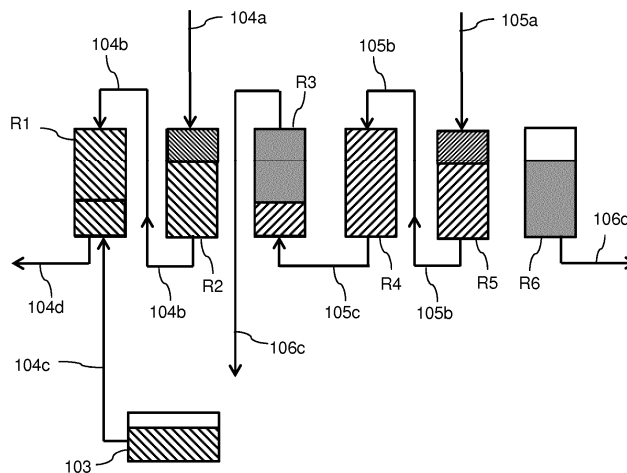
соответствующие реакторы SR_1-SR_{y-1} перемещают в положение соответствующих реакторов SR_2-SR_y , и

соответствующий реактор SR_y перемещают в положение соответствующего реактора FR_1 .

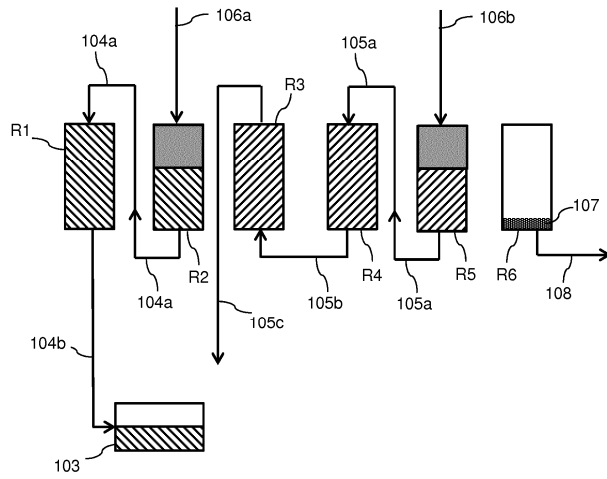
15. Способ по любому из пп.1-14, где количество реакторов, в которых осуществляют стадию (iii), в 1,5-3 раза превышает количество реакторов, в которых осуществляют стадию (i).



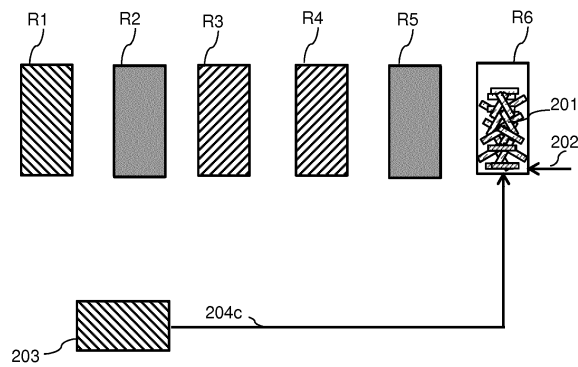
Фиг. 1А



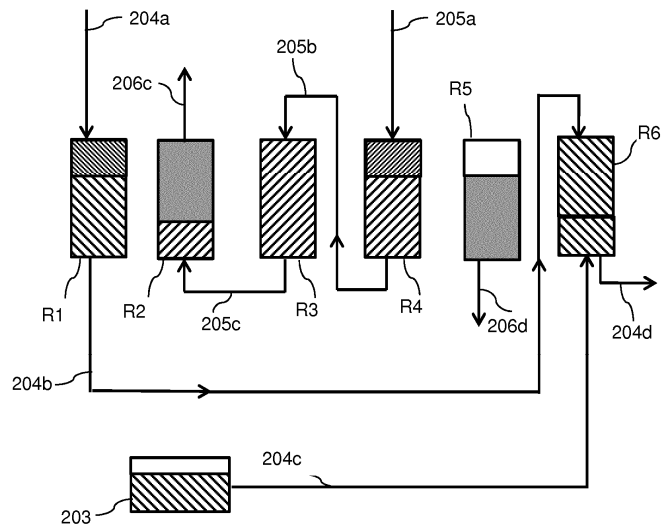
Фиг. 1В



Фиг. 1С



Фиг. 2А



Фиг. 2В

