

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033607**

(13) **B1**

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

- (45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.08
- (21) Номер заявки
201791377
- (22) Дата подачи заявки
2015.12.18
- (51) Int. Cl. **C13B 25/00** (2011.01)
B01D 1/14 (2006.01)
C13K 1/04 (2006.01)
C13K 1/08 (2006.01)
C13K 13/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ САХАРИДОВ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА
САХАРИДОВ**

- (31) **2014007**
- (32) **2014.12.18**
- (33) **NL**
- (43) **2017.10.31**
- (86) **PCT/NL2015/050880**
- (87) **WO 2016/099272 2016.06.23**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АВАНТИУМ НОЛИДЖ СЕНТР Б.В.
(NL)
- (72) Изобретатель:
Маккей Бенджамин, Грутер Герардус
Йоханнес Мария (NL)
- (74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)
- (56) **DE-C-362230**
US-A1-2013168226
CN-A-1936025
US-A-2305833
WO-A1-2014074066

-
- (57) Изобретение относится к способу получения твердых сахаридов из водного раствора сахаридов. Твердые сахариды получают из водного раствора сахаридов способом, в котором водный раствор сахаридов смешивают с жидкостью-носителем, представляющей собой углеводородное масло и имеющей температуру кипения по меньшей мере 175°C, чтобы получить водную смесь, и в котором водную смесь подвергают стадии испарения, где тепло для испарения, по крайней мере частично, поставляется нагретой площадью поверхности, с получением паровой фракции, содержащей воду, и остаточной фракции, содержащей твердые сахариды и жидкость-носитель.

033607
B1

033607
B1

Настоящее изобретение относится к способу получения твердых сахаридов из водного раствора сахаридов. В частности, оно относится к способу извлечения сахаридов из гидролизата биомассы, например из гидролизата древесины.

На протяжении многих лет известно, как гидролизовать и растворять органические вещества из древесины. Как правило, существует два способа гидролиза и растворения углеводных веществ в древесине: использование разбавленных кислот при высокой температуре и давлении или использование концентрированной кислоты при низких температурах и давлении. В способе Бергиуса-Рейнау древесину измельчают до стружки, которую обрабатывают концентрированной соляной кислотой. Во время обработки две трети древесины растворяются кислотой в форме моно- и олигосахаридов, одна треть остается в виде лигнина. Сахариды отделяют от раствора соляной кислоты в следующей фазе. Отделение достигается путем выпаривания в трубчатом испарителе под вакуумом при температуре около 36°C. После выпаривания полученный сироп, содержащий от 55 до 65 вес.% сахаридов, сушат распылением. Полученный твердый продукт содержит от 1 до 2 вес.% соляной кислоты, около 8 вес.% воды и около 90 вес.% сахаридов (см. F. Bergius, Current Science, 1937, 632-637). Следовательно, твердое вещество не было очень чистым. Кроме того, как указано в US 2944923, выпаривание для удаления воды требует большой подачи тепла. Чтобы преодолеть эти недостатки, в патенте США № 2944923 предлагается пропускать раствор сахаридов от гидролиза древесины в одном проходе при атмосферном давлении вверх через испарительные трубки с наружным нагревом, в которых он частично испаряется. Во время выпаривания особенно удаляется соляная кислота. Температура в трубах испарителя составляет приблизительно от 140 до 150°C. Продукт такого способа представляет собой более концентрированный раствор сахаридов. Из приведенных примеров оказалось, что раствор все еще содержал около 7% всей соляной кислоты, которая вводилась в испаритель. Кроме того, хотя в патенте США 2944923 упоминается, этот процесс почти не имеет потерь сахаридов, хорошо известно, что при таких температурах углеводы разлагаются, особенно в кислой водной среде.

Другой способ удаления летучей соляной кислоты из гидролизата сахаросодержащей древесины описан в DE 362230. Согласно описанному выше способу горячий жидкий теплоноситель, который не смешивается с водным гидролизатом, смешивают с водным гидролизатом. Примерами теплоносителей являются сланцевое масло, рафинат и рафинированное парафиновое масло. Нагретая жидкость-носитель выводит летучую соляную кислоту из древесного гидролизата, содержащего сахар. Поскольку теплоноситель нагревается, то температура полученной смеси увеличивается, а соляная кислота и некоторое количество воды испаряются. Однако в DE 362230 было также указано, что для ежечасной обработки 100 л водного гидролизата требуется 10000 л рециркулируемого теплоносителя. Кроме того, предполагается, что теплоноситель поглощает некоторое количество воды и соляной кислоты. Поэтому в DE 362230 предлагается, что, для того чтобы сделать теплоноситель подходящим для рециркуляции после отделения от гидролизата, его необходимо обработать над хлоридом кальция, чтобы удалить любую абсорбированную соляную кислоту и воду. Таким образом, запасы теплоносителя в этом способе огромны. Кроме того, продукт этого известного способа представляет собой не твердый сахарид, а водный раствор сахара.

В китайской патентной заявке CN1936025 также описано получение жидкого раствора полидекстрозы, где производство может включать различные обработки неочищенного раствора полидекстрозы. Такие обработки включают обратный осмос, обработку путем ионного обмена, фильтрацию и обесцвечивание активным углеродом. В одном варианте способа осуществления настоящего изобретения раствор глюкозы обрабатывается в трехкорпусном выпарном аппарате, в который масло вводится в качестве косвенного теплоносителя. В результате получается более концентрированный раствор глюкозы.

Твердые сахариды получают способом согласно US 2013/0168226. В этом способе контейнер заполнен горячим теплоносителем, который смешивается с водным гидролизатом биомассы. Гидролизат, состоящий из воды, соляной кислоты и углеводов, распыляется в горячем теплоносителе, так что происходит выпаривание воды и соляной кислоты. Поскольку гидролизат должен распыляться прямо под поверхностью теплоносителя, требуется сопловая гребенка, чтобы обеспечить хорошее распределение гидролизата над площадью поперечного сечения контейнера. Сахариды осаждаются в виде твердых частиц, и эти частицы извлекаются из горячего носителя. Это вызывает риск того, что дно будет загрязнено накипью, что усложняет процесс извлечения осадка сахаридов. Хотя этот способ дает твердые сахариды, очевидно, что температура теплоносителя не может быть очень высокой, чтобы избежать разложения сахаридов. Поэтому количество теплоносителя должно быть очень высоким, чтобы обеспечить достаточную энергию для выпаривания соляной кислоты и воды. Процесс согласно US 2013/0168226 имеет тот же недостаток, что и процесс согласно DE 362230, а именно в том, что требуется большое количество теплоносителя, чтобы вызвать достаточное выпаривание соляной кислоты и воды.

В настоящее время установлено, что отличное удаление соляной кислоты и воды может быть достигнуто с использованием разумного количества жидкого носителя, если стадия выпаривания применяется к смеси носителя и водного раствора сахара, где теплота для выпаривания обеспечивается нагретой поверхностью. Соответственно, настоящее изобретение относится к способу получения твердых сахаридов из водного раствора сахаридов, в котором водный раствор сахаридов смешивают с жидкостью-

носителем, причем водную смесь подвергают стадии выпаривания в испарителе, в котором тепло для выпаривания поставляется нагретой площадью поверхности испарителя, с получением паровой фракции, содержащей воду, и остаточной фракции, содержащей твердые сахариды и жидкость-носитель, в котором остаточную фракцию разделяют на поток твердых веществ, содержащий твердые сахариды, и поток жидкости, содержащий жидкость-носитель, причем жидкость-носитель представляет собой углеводородное масло, имеет температуру кипения по меньшей мере 175°C и не смешиваема с водой.

Стадию выпаривания проводят при помощи оборудования, которое содержит нагретую площадь поверхности. Различия между процессом в соответствии с настоящим изобретением и процессами согласно DE 362230 и US 2013/0168226 заключаются, в частности, в том, что выпаривание воды происходит при контакте с нагретой поверхностью оборудования, а не при контакте с жидкостью-теплоносителем. Процесс согласно CN1936025 не включает смешивание водного раствора сахара с жидкостью-носителем. Кроме того, продукт отличается.

Хотя способ в соответствии с настоящим изобретением отлично подходит для обработки гидролизата древесины или другой биомассы, он может быть преимущественно применен к множеству сахаридных растворов. Он может подходящим образом применяться к водным растворам сахаридов, включающим по меньшей мере одно соединение из группы, выбранное из глюкозы, фруктозы, маннозы, арабинозы, ксилозы, сахарозы, целлобиозы, мальтозы, целлотриозы, мальтотриозы, целлодекстринов, декстринов, ксилан-олигосахаридов, маннан-олигосахаридов, арабинан-олигосахаридов, олигофруктанов, крахмала и целлюлозы. Некоторые сахариды частично растворяются в воде. Таким образом, раствор сахара может также содержать твердые сахариды, очевидными примерами которых являются целлюлоза и крахмал. Предпочтительно водный раствор представляет собой прозрачный раствор без какого-либо значительного количества нерастворимого материала. Поэтому водный раствор предпочтительно имеет концентрацию сахаридов, которая ниже их концентрации насыщения. Уровень насыщения отличается для разных углеводов. В то время как глюкоза очень хорошо растворяется в воде, например около 910 г/л при комнатной температуре, другие моносахариды также хорошо растворимы, но целлобиоза уже менее растворима, а именно около 120 г/л. Как правило, водный раствор сахара имеет концентрацию сахаридов от 10 до 90 вес.%, предпочтительно от 10 до 60 вес.% в расчете на вес раствора.

При гидролизе биомассы можно получить прозрачный водный раствор сахара. Гидролиз биомассы может быть осуществлен в виде процесса Бергиуса-Рейнау вдоль линий, описанных выше. В то время как в процессе Бергиуса-Рейнау используется концентрированная соляная кислота, также известно использование других кислот для растворения органического материала в древесине. Способ Шоллера или Мэдисона, например, также используется для растворения биомассы, и эти процессы используют разбавленную серную кислоту (ср. DE 640775 и DE 1567335). Однако данный процесс не ограничивается гидролизом древесины, полученным в процессе Бергиуса-Рейнау или в процессе Шоллера. Его можно использовать для любого водного раствора сахаридов. Имеются также водные сахаридные растворы, полученные в процессах гидролиза древесины, где кислота не используется. Двухстадийные процессы гидролиза, в которых использовали только воду для гидролиза биомассы при высоких температурах и давлении, описаны, например, в EP 2622127 и US 2013/0239954. Однако обычно водный раствор сахара включает кислоту, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из соляной кислоты, бромистоводородной кислоты, азотной кислоты, муравьиной кислоты, серной кислоты и их комбинаций, в частности соляной кислоты.

Исходный процесс Бергиуса-Рейнау проводят только с использованием концентрированной соляной кислоты. За прошедшие годы произошли дальнейшие изменения в этом процессе. В патенте США 2305833 описан способ Бергиуса-Рейнау с использованием раствора концентрированной соляной кислоты. Способ согласно US 2305833 направлен на улучшение по сравнению с таким способом, в котором улучшение заключается в том, что биомасса не только контактирует с очень сильно концентрированным раствором соляной кислоты и что гидролиз достигается в две стадии, причем биомасса на первой стадии контактирует с раствором соляной кислоты с очень высокой концентрацией, а именно так, что плотность составляет по меньшей мере 1,16, и полученная смесь затем контактирует с менее концентрированным раствором соляной кислоты на второй стадии. Этот процесс иллюстрирует, что, когда водный раствор сахара содержит кислоту, концентрация кислоты может находиться в широком диапазоне концентраций. Соответственно водный раствор сахара содержит кислоту с концентрацией кислоты от 1 до 45 вес.% в расчете на вес раствора.

Настоящий способ особенно подходит для обработки гидролизата биомассы, полученного способом, подобным описанному выше методу Бергиуса-Рейнау. Биомасса, используемая в таком процессе, обычно представляет собой древесину, но для этого процесса может быть использован любой содержащий углевод материал. Такой материал включает в себя биомассу, выбранную из дерева, соломы, коры, других листьев, травы, других стеблей, пустых пучков фруктов и из их комбинации. Древесина является предпочтительным сырьем. Древесины могут происходить из всех видов деревьев, в том числе включая ель, иву, дуб, березу, тополь, эвкалипт и другие деревья. Сырье биомассы может быть подвергнуто гидролизу в различных формах, включая стружку, гранулы, порошок, измельченные частицы, перемолотые частицы или частицы грунта. Когда исходный материал биомассы содержит древесину, исходное сырье

может быть в виде древесного порошка, древесной стружки, древесных гранул, древесных брикетов, древесных кусков и их комбинаций. Результатом таких процессов является гидролизат биомассы. Другие подходящие сахаридные растворы включают сок сахарного тростника, и сок сахарной свеклы, и водные растворы глюкозы и фруктозы, такие как сиропы с высокой фруктозой, например кукурузный сироп с высоким содержанием фруктозы (HFCS) и инвертный сахарный сироп от гидролиза сахарозы. Могут также использоваться комбинации других таких сахаридных растворов.

Раствор сахара является водным. Это необязательно означает, что единственным летучим соединением является вода. В некоторых случаях при производстве раствора сахаридов в водный раствор могут быть включены другие компоненты, включая разбавители. Такое включение может быть сделано намеренно, например, для воздействия на растворимость одного или нескольких сахаридов. Когда в водном растворе присутствует органический разбавитель, он предпочтительно выбирается из спиртов, альдегидов, кетонов, амидов, сульфоксидов и карбоновых кислот, которые имеют температуру кипения не более 150°C, желателен не более 100°C. Разбавители надлежащим образом смешиваются с водой. Поскольку точка кипения в атмосфере этих разбавителей составляет менее 150°C, предпочтительно 100°C, их можно удобно удалить вместе с водой на стадии выпаривания. Поскольку растворимость сахаридов обычно снижается путем введения органических разбавителей, количество разбавителей предпочтительно составляет не более 10 вес.% от массы растворителя и более предпочтительно не более 5 вес.%. Наиболее предпочтительно водный раствор сахара не содержит ни одного из упомянутых разбавителей.

Тепло для выпаривания, по меньшей мере частично, обеспечивается нагретой поверхностью. Вся теплота для выпаривания может быть обеспечена нагретой площадью поверхности. Таким образом, когда жидкость-носитель смешивают с водным раствором сахара, он предпочтительно не нагревается. Температура жидкости-носителя предпочтительно составляет от 10 до 110°C, предпочтительно от 15 до 50°C, наиболее предпочтительно при комнатной температуре, например от 17 до 25°C. Она может иметь такую же температуру, при которой становится доступным водный раствор сахара. Такие условия предотвращают преждевременное выпаривание любой доступной кислоты. Это также предотвращает термическое разложение сахаридов в водном растворе сахара.

Жидкость-носитель имеет точку кипения выше температуры кипения воды. Для облегчения разделения жидкость-носителя от воды и, при необходимости, от кислоты жидкость-носитель имеет температуру кипения по крайней мере на 75°C выше, чем у воды. Следовательно, жидкость-носитель имеет температуру кипения по меньшей мере 175°C. Для большего облегчения разделения температура точки кипения при атмосферном давлении жидкости-носителя предпочтительно составляет по меньшей мере 200°C, более предпочтительно по меньшей мере 240°C. Верхний предел диапазона температуры кипения жидкости-носителя не является критическим. Единственное требование для жидкости-носителя заключается в том, что она находится в жидкой фазе, когда оно примешивается к водному раствору и когда оно выделяется в виде остаточной фракции, содержащей твердые сахараиды.

В известном уровне техники были предложены подходящие несущие жидкости. Такие жидкости-носители являются углеводородными маслами. Примерами таких масел являются сланцевое масло, рафинат и рафинированное парафиновое масло, как уже раскрыто в DE 362230. Также подходящими маслами являются полиизобутилен, поли-альфа-олефины, другие разветвленные полиолефины и другие нефтяные жидкости с достаточно высокой температурой кипения. Масла также характеризуются своей вязкостью. Подходящие масла имеют кинематическую вязкость в диапазоне от 1 до 200 сантистокс (mm^2/s) при 100°C, определенную в соответствии с ASTM D 445.

Следовательно, жидкость-носитель по настоящему изобретению представляет собой углеводородное масло.

Одно из преимуществ настоящего изобретения по сравнению с известными способами заключается в том, что необходимо использовать относительно небольшой запас жидкости-носителя. Согласно DE 362230 требуется 10000 л жидкости-носителя для обработки часового потока в 100 л гидролизата. В способе, описанном в US 2013/0168226, никакого соотношения не упоминается, но описание способа дает понять, что требуется большой избыток. В способе согласно настоящему изобретению соотношение сахаридного раствора и жидкости-носителя может варьироваться в широких пределах. С экономической точки зрения, а также с точки зрения энергоснабжения количество жидкости-носителя должно являться как можно меньшим. Нижний предел количества жидкости-носителя определяется эффективностью транспортировки твердых осажденных сахаридов со стадии выпаривания. Как правило, было обнаружено, что отношение водного раствора сахара к жидкости-носителю составляет от 5:1 до 1:10, более предпочтительно от 2:1 до 1:5, выраженное как вес./вес. Отношение может составлять всего лишь 1:1. Такое уменьшенное количество жидкости-носителя по отношению к количеству водного раствора сахара представляет собой значительную экономию для запаса масла, и приводит к уменьшенному размеру оборудования и более легкому извлечению твердых сахаридов и, таким образом, обеспечивает значительное преимущество по сравнению с известными способами.

Смесь жидкости-носителя и водного раствора сахара подвергают стадии выпаривания. Выпаривание происходит на поверхности и может осуществляться при температуре, которая может быть ниже точки кипения воды. Выпаривание также может проводиться при пониженном давлении. Это означает не

только то, что необходимо нагревать относительно небольшое количество жидкости-носителя, но также и то, что температура может быть низкой, а это означает, что предотвращается любое возможное разложение сахаридов. Кроме того, выпаривание из пленок на нагретой поверхности позволяет сократить время пребывания. Это представляет собой преимущество по сравнению с использованием способа в соответствии с US 2013/016826, в котором время пребывания сахаридов в контейнере, заполненном горячим теплоносителем, значительно больше. Короткое время пребывания, которое теперь стало возможным, еще больше снижает риск термического разложения сахаридов.

Выпаривание в основном представляет собой метод разделения, который использует передачу тепла отдельным компонентам, которые имеют разные точки кипения и относительную летучесть, причем один или несколько компонентов испаряются с поверхности. Поскольку выпаривание является поверхностным явлением, выпаривание часто применяется к жидким пленкам. Есть много коммерческих видов оборудования для выпаривания. Такое подходящее оборудование включает в себя испаритель с мешалкой, испаритель с поднимающейся пленкой, испаритель с естественной циркуляцией, испаритель с принудительной циркуляцией, испаритель с падающей пленкой, испаритель с поднимающейся и падающей пленкой, тонкопленочный испаритель (также известный как пленочный испаритель) или испаритель с молекулярной перегонкой, испаритель с молекулярной перегонкой с падающей пленкой, испаритель с псевдооживленным слоем, противоточный струйный испаритель с падающей пленкой или спирально-трубчатый испаритель. Один или несколько из этих типов оборудования могут преимущественно выбираться для применения в способе по настоящему изобретению.

Пленочные испарители являются предпочтительными, поскольку они минимизируют время пребывания смеси на нагретой поверхности и также минимизируют запасы жидкости-носителя. Таким образом, стадию выпаривания предпочтительно проводят в одном или в нескольких устройствах, выбранных из испарителя с поднимающейся пленкой, испарителя с падающей пленкой, испарителя с поднимающейся и падающей пленкой, испарителя с молекулярной перегонкой и противоточного струйного испарителя с падающей пленкой.

Альтернативно, также предпочтительны испарители, которые могут вместить присутствие твердых веществ, поскольку они сводят к минимуму эксплуатационные проблемы, связанные с разрушением пленок с помощью осаждения твердых частиц и загрязнения поверхностей теплообмена. Таким образом, стадию выпаривания предпочтительно проводят в одном или в нескольких устройствах, выбранных из испарителя с принудительной циркуляцией или испарителя с мешалкой.

Более предпочтительно выпаривание проводят в две стадии, причем первая стадия включает пленочный испаритель, а вторая стадия содержит испаритель, который может вмещать присутствие твердых веществ, чтобы избежать образования твердых частиц в пленочном испарителе, при этом минимизируя время пребывания на второй стадии испарителя. Поэтому в наиболее предпочтительном варианте способа осуществления настоящего изобретения выпаривание сначала проводят в испарителе с падающей пленкой, за которым следует принудительный рециркуляционный испаритель.

Испарение надлежащим образом осуществляется при температурах в диапазоне от 50 до 120°C, более предпочтительно в диапазоне от 80 до 110°C. Нижний предел является надлежащим образом таким, что испарение воды, и, при необходимости, кислоты, такой как соляная кислота, происходит с достаточно высокой скоростью. Верхний предел может быть выбран таким, чтобы риск термического разложения любого из сахаридов был минимальным. Для обеспечения относительно быстрого испарения воды и, опционально, кислоты выпаривание целесообразно проводить при пониженном давлении, предпочтительно ниже 100 мбар. Подходящее давление находится в диапазоне от 3 до 80 мбар, предпочтительно от 5 до 60 мбар.

Одно из преимуществ испарения заключается в возможности применять кратковременное время пребывания. В зависимости от оборудования и состава продукта время пребывания примеси в испарителе может быть определено специалистом. Соответственно, это время пребывания короткое, и обычно может составлять от 5 до 40 мин, предпочтительно от 0,1 до 30 мин, более предпочтительно от 0,25 до 20 мин. Фактическое время контакта состава продукта с нагретой поверхностью в испарителе может составлять порядка секунд, так что вода испаряется, а комбинация жидкости-носителя с сахаридом протекает вниз. Затем парную фракцию извлекают из испарителя. Остальная фракция, содержащая большинство, если не все, сахаридов, быстро сбрасывается.

Паровая фракция, содержащая воду, может быть сброшена или очищена и повторно использована. Особенно, если водный раствор сахара содержит кислоту и если кислота также выпаривается, типично извлекать по меньшей мере кислоту из паровой фракции. Это может быть достигнуто конденсацией паровой фракции с получением раствора кислоты в воде. Любая дополнительная обработка для получения кислоты, подходящей для последующего использования, например при гидролизе биомассы, может быть выполнена аналогично обработке соляной кислотой в способе Бергиуса-Рейнау или серной кислотой в способе Шоллера или Мэдисона.

Соответственно, остаточную фракцию подвергают разделению на твердый поток, содержащий твердые сахариды, и поток жидкости, содержащий жидкость-носитель. Для этого разделения может быть использован любой традиционный метод разделения твердой/жидкой фаз. Таким образом, остаточную

фракцию предпочтительно разделяют с помощью операции разделения твердого вещества и жидкости, выбранной из осаждения, фильтрации, разделения в гидроциклоне, центрифугирования и из их сочетания. В зависимости от характера жидкости-носителя и эффективности выпаривания твердый материал содержит очень мало воды. При необходимости поток твердых веществ может быть подвергнут очистке. Одним из подходящих способов очистки является промывка сахаридов. Подходящие моющие жидкости включают полярные органические соединения, такие как спирты и кетоны. Могут также использоваться смеси воды и этих органических соединений. Преимущество использования этих жидкостей заключается в том, что эти жидкости могут поглощать кислоту и воду, тогда как твердые сахариды нерастворимы в этих жидкостях. В зависимости от сахаридов промывочные жидкости могут содержать воду до значительного количества. Предпочтительно количество воды в моющей жидкости не более 20 вес.% в расчете на объем промывочной жидкости.

Твердые сахариды, полученные в потоке твердых веществ, также можно высушить, чтобы удалить оставшуюся воду. Поскольку желательно воздерживаться от воздействия на твердые сахариды высоких температур, таких как температуры выше 100°C в течение значительного времени, желательно высушить твердые сахариды при температуре от 50 до 90°C, например, в печи. Давление может быть атмосферным. Преимущественно сушка проводится при пониженном давлении, например в диапазоне от 1 до 900 мбар. Более низкие давления облегчают испарение воды, адсорбированной на твердых сахаридов.

В другом варианте способа осуществления способа по изобретению остаток фракции подвергают смешению с жидкостью, в которой твердые сахариды могут растворяться. Полученный раствор сахаридов затем отделяют от жидкости-носителя, предпочтительно путем разделения жидкой и жидкой фаз. Соответственно, в настоящем способе также предусматривается, что остаточная фракция смешивается со вторым растворителем, который не смешивается с жидкостью-носителем и в котором сахариды являются растворимыми, давая две жидкие фазы, и в которых две жидкие фазы разделяют с получением второго потока раствора содержащего сахариды, растворенного во втором растворителе, и второго потока жидкости, содержащего жидкость-носитель. Этот вариант способа осуществления особенно полезен для ситуации, когда исходный водный раствор сахаридов содержит кислоту, например, когда раствор получен в виде гидролизата по способу Бергиуса-Рейнау или Шоллера. Так как кислота практически полностью удаляется из твердых сахаридов, второй полученный поток раствора, по существу, не содержит кислоты. Очевидно, что можно восстановить сахариды в виде твердых веществ. Это может быть достигнуто путем смешивания второго растворителя с другой жидкостью, в которой сахариды нерастворимы, тем самым снижая растворимость сахаридов и вызывая их осаждение. Таким образом, возможные примеси могут быть удержаны в смеси второго растворителя и другой жидкости, и могут быть получены более чистые сахариды.

Когда жидкость-носитель не смешивается с водой, вторым растворителем предпочтительно является вода. Вода обычно будет растворять сахариды в остаточной фракции. Из-за взаимной несмешиваемости жидкий носитель и водно-сахаридный раствор образуют две фазы, которые могут быть разделены обычным разделением жидкость-жидкость. Целесообразно использовать один или несколько сепараторов жидкости/жидкости, предпочтительно выбранных из гравитационного отстойника, усиленного гравитационного отстойника, коагулятора, гидроциклона, центрифуги и их комбинаций.

Жидкий поток, содержащий жидкость-носитель, которая получена из сепараторов твердой и жидкой фаз, или поток жидкости, который получен после удаления второго потока раствора, по существу по меньшей мере частично, рециркулируется для смешивания с водным раствором сахаридов. При необходимости поток жидкости может быть очищен или высушен. Предпочтительно весь поток жидкости рециркулируют. При необходимости рециркулируемую жидкость-носитель можно дополнить жидкостью-носителем для подпитки.

Весь процесс может проводиться на отдельных ступенчатых стадиях. Однако предпочтительно процесс по настоящему изобретению осуществляется в виде непрерывного процесса.

Изобретение далее иллюстрируется с помощью следующего примера.

Пример

Чтобы показать пригодность способа обработки коммерческого гидролизата Бергиуса-Рейнау по изобретению, модельный раствор получали путем объединения 11 весовых единиц целлобиозы и 43 весовых единиц 37%-ного раствора HCl в воде. Эту модельную смесь смешивали с 46 весовыми единицами диэтиленгликоля.

Эту смесь подвергали выпариванию в установке для молекулярной перегонки, состоящей в основном из цилиндрического корпуса с нагревательной рубашкой, ротора и конденсатора внутри. На роторе лопасти щетки установлены так, что тонкая пленка жидкости создается на внутренней стенке корпуса, когда щетки вращаются. Внутренняя стенка корпуса нагревается теплоносителем в кожухе, окружающем корпус. Паровая фракция переходит в конденсатор и частично конденсируется. Любые оставшиеся пары удаляются с верхней части корпуса и попадают в холодную ловушку. Остаточная фракция извлекается из слива в нижней части корпуса.

Условия двух экспериментов приводятся в таблице, где скорость подачи (F) является скоростью, с

которой смесь подается в блок, температура (Т) указывает температуру обогревающего кожуха, давление (Р) означает снижение давления в устройстве и время (t) указывает период, в ходе которого было проведено испарение. В таблице также показаны результаты с помощью паровой фракции ("Пар"), что означает совместный выход конденсированных паров из конденсатора и конденсированных соединений, попавших в холодную ловушку, работающих при -78°C , и остаточной фракции ("Остаток"), которая представляет собой количество жидкости и твердых веществ, извлеченных со дна установки.

Во время экспериментов из паровых фракций были получены прозрачные и бесцветные жидкости как в конденсаторе, так и в холодной ловушке. В паровых фракциях не было обнаружено целлобиозы или какого-либо другого сахара. Было обнаружено, что остаточные фракции представляют собой суспензии, четко демонстрирующие осадки. В суспензиях образуются жидкие пленки, которые легко стекают из испарителя.

В остаточных фракциях определяли содержание воды (H_2O), выраженное в вес%? на основе остаточной фракции. Результаты приведены в таблице.

Экс. №	Подача, г/ч	T, $^{\circ}\text{C}$	P, мбар	t, мин	Пар, г	Остаток, г	H_2O , мас. %
1	152	95	51	12	14,3	16,1	1,94
2	141	105	51	13	15,0	15,7	1,46

Вышеприведенные эксперименты показывают, что воду можно эффективно упаривать из растворов водных сахаридов после смешивания с высококипящей жидкостью-носителем, получая суспензию главным образом жидких носителей и твердых сахаридов. Результаты также показывают, что паровые фракции не содержат сахаридов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения твердых сахаридов из водного раствора сахаридов, в котором водный раствор сахаридов смешивают с жидкостью-носителем, причем водную смесь подвергают стадии выпаривания в испарителе, в котором тепло для выпаривания поставляется нагретой площадью поверхности испарителя, с получением паровой фракции, содержащей воду, и остаточной фракции, содержащей твердые сахариды и жидкость-носитель, в котором остаточную фракцию разделяют на поток твердых веществ, содержащий твердые сахариды, и поток жидкости, содержащий жидкость-носитель, причем жидкость-носитель представляет собой углеводородное масло, имеет температуру кипения по меньшей мере 175°C и не смешиваема с водой.

2. Способ по п.1, в котором водный раствор сахара включает по меньшей мере одно соединение из группы, выбранной из глюкозы, фруктозы, маннозы, арабинозы, ксилозы, сахарозы, целлобиозы, мальтозы, целлотриозы, мальтотриозы, целлодекстринов, декстринов, ксилан-олигосахаридов, маннан-олигосахаридов, арабинан-олигосахаридов, олигофруктанов, крахмала и целлюлозы.

3. Способ по п.1 или 2, в котором водный раствор сахара имеет концентрацию сахара от 10 до 90 вес.% в расчете на вес раствора.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором водный раствор сахара дополнительно содержит кислоту, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из хлористоводородной кислоты, бромистоводородной кислоты, азотной кислоты, муравьиной кислоты и их комбинаций.

5. Способ по п.4, в котором водный раствор сахара содержит кислоту с концентрацией кислоты от 1 до 45 вес.% в расчете на вес раствора.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором водный раствор сахара представляет собой гидролизат биомассы, сок сахарного тростника, сок сахарной свеклы, водный раствор глюкозы и фруктозы или их комбинацию.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором стадию выпаривания проводят в одном или нескольких устройствах, выбранных из испарителя с мешалкой, испарителя с поднимающейся пленкой, циркуляционного испарителя, испарителя с принудительной циркуляцией, испарителя с падающей пленкой, испарителя с поднимающейся и падающей пленкой, пленочного испарителя, спирально-трубчатого испарителя, тонкопленочного испарителя и блока молекулярной перегонки.

8. Способ по п.7, в котором стадию выпаривания проводят в одном или нескольких устройствах, выбранных из испарителя с поднимающейся пленкой, испарителя с падающей пленкой, испарителя с поднимающейся и падающей пленкой и блока молекулярной перегонки.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором выпаривание проводят при температуре в диапазоне от 50 до 120°C .

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором выпаривание проводят при давлении ниже 100 мбар.

11. Способ по п.10, в котором остаточную фракцию разделяют с помощью операции разделения твердой и жидкой фазы, выбранной из отстаивания, фильтрации, разделения при помощи гидроциклона, центрифугирования и их комбинаций.

12. Способ по п.11, в котором поток твердых веществ промывают.

13. Способ по любому из пп.1-10, в котором остаточную фракцию дополнительно смешивают со вторым растворителем, который не смешивается с жидкостью-носителем, и в котором сахарады являются растворимыми, с образованием двух жидких фаз, которые разделяют с получением второго потока раствора, содержащего сахарады, растворенные во втором растворителе, и второго потока жидкости, содержащего жидкость-носитель.

14. Способ по п.13, в котором второй растворитель представляет собой воду.

15. Способ по п.13 или 14, в котором две жидкие фазы разделяют с помощью одного или нескольких сепараторов жидкость-жидкость, выбранных из гравитационного отстойника, усиленного гравитационного отстойника, коагулятора, гидроциклона, центрифуги и их комбинаций.

16. Способ по любому из пп.11-15, в котором поток жидкости, содержащий жидкость-носитель, по меньшей мере частично, рециркулирует для смешивания с водным раствором сахаридов.

