

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202290412** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.04.19

(51) Int. Cl. *C07C 29/132* (2006.01)
C07C 29/60 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C13K 1/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.07.13

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ ИСТОЧНИКА УГЛЕВОДОВ,
СОДЕРЖАЩЕГО ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗУ, ЦЕЛЛЮЛОЗУ И ЛИГНИН**

(31) 19189459.1

(32) 2019.07.31

(33) EP

(86) PCT/EP2020/069747

(87) WO 2021/018560 2021.02.04

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

(72) Изобретатель:

**Маккей Бенджамин, Грутер Герардус
Йоханнес Мария, Керсбюлк Мартейн**
(NL)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Способ получения алкиленгликоля из твердых частиц, содержащих гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, где способ включает стадии двухстадийного гидролиза в реакторе, содержащем такие твердые частицы, в присутствии хлористоводородной кислоты, для гидролиза гемицеллюлозы и целлюлозы в твердых частицах до сахаридов с последующим каталитическим превращением полученных гидролизатов с водородом и в присутствии каталитической системы в продукт, содержащий один или несколько алкиленгликолей.

A1

202290412

202290412

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-572642EA/032

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ ИСТОЧНИКА УГЛЕВОДОВ, СОДЕРЖАЩЕГО ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗУ, ЦЕЛЛЮЛОЗУ И ЛИГНИН

Область техники

Изобретение относится к способу получения алкиленгликоля (например, этиленгликоля и/или пропиленгликоля) из источника углеводов, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин. Способ, включающий получение смеси (растворенных) пентоз и/или гексоз и их олигомеров путем 2-стадийного кислотного гидролиза вещества, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, и дополнительную стадию, которая превращает такие пентозные и/или гексозные сахараиды в алкиленгликоли путем каталитической конверсии с водородом.

Уровень техники

Алкиленгликоли, такие как этиленгликоль и пропиленгликоль, являются ценными продуктами или промежуточными продуктами в химической промышленности, поскольку такие соединения используются в различных химических процессах. Традиционно, алкиленгликоли производят из ископаемых источников. В последнее время постоянно проводят исследования по производству алкиленгликолей из возобновляемых источников.

В связи с этим, в CN 102643165 описан способ получения этиленгликоля и пропиленгликоля из растворимых сахаров или крахмала. В этой ссылке ничего не говорится об источниках растворимых сахаров или крахмала, и использование растворимых сахаров в качестве источника для производства химических веществ может нежелательным образом конкурировать с пищевой цепью человека. Аналогично, в US 7960594 описан способ получения этиленгликоля из целлюлозы. В тексте указывается, что целлюлоза может быть получена из отходов лесного хозяйства или других источников целлюлозы из материала, непригодного для употребления в пищу человеком, но не приводится никаких подробностей относительно того, как такая целлюлоза может быть получена из таких источников. В WO 2016/114661 указано, что этиленгликоль может быть получен из источника углеводов, где источником углеводов может быть продукт гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, без каких-либо дополнительных подробностей. Лигноцеллюлозная биомасса обычно рассматривается как материал, не пригодный для потребления человеком. Примеры такого лигноцеллюлозного материала включают древесину, солому, скорлупу орехов, кукурузную солому и багассу.

Чтобы иметь возможность производить алкиленгликоли из возобновляемых источников, которые не конкурируют с пищевой цепью человека, или не используются как таковые в пищевой цепи человека, или не конкурируют с пищевой цепью человека, желательно, чтобы существовал способ получения алкиленгликолей из лигноцеллюлозной биомассы.

В прошлом было изучено несколько процессов получения полезных материалов из лигноцеллюлозного материала. Примером этого является процесс Бергиуса-Рейнау. В

процессе Бергиуса-Рейнау твердый лигноцеллюлозный материал, такой как древесина, обрабатывают композицией концентрированной хлористоводородной кислоты. Такая обработка хлористоводородной кислотой может привести к (частичному) гидролизу целлюлозы и гемицеллюлозы и, таким образом, к получению гидролизата и остатка, состоящего в основном из лигнина. Из гидролизата целлюлозы и гемицеллюлозы могут быть получены сахараиды (обычно моно- и олигосахарида), где сахараиды могут применяться в дальнейшем превращении для получения, например, этанола, этиленгликоля и других (базовых) химических веществ. Этот процесс Бергиуса-Рейнау был описан F. Bergius, *Current Science*, Vol. 5, No. 12 (June 1937), pp. 632-637, и стадия гидролиза представляет собой, по существу, одностадийный гидролиз с использованием 40% хлористоводородной кислоты, которая гидролизует как гемицеллюлозу, так и целлюлозу. Гидролизат, полученный таким способом, содержит сахараиды, происходящие как из гемицеллюлозы (например, ксилозу, арабинозу, маннозу, глюкозу и их олигомеры), так и из целлюлозы (в основном, глюкозу и ее олигомеры).

Гидролиз гемицеллюлозы и целлюлозы можно также проводить в две стадии: на первой стадии гидролизуют главным образом гемицеллюлозу, и на второй стадии гидролизуют главным образом целлюлозу. Преимущество заключается в том, что получаемые фракции сахаридов могут быть получены отдельно, что дает больше возможностей для повышения ценности получаемых гидролизатов. Пример такого двухстадийного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы описан в патенте США 294577, и представляет собой процесс типа Бергиуса-Рейнау, модифицированный патентообладателем (Riehm). В описанном там способе сначала используют 34-37% раствор хлористоводородной кислоты для гидролиза гемицеллюлозной фракции лигноцеллюлозной биомассы (например, древесных опилок сосны) (стадия, названная пред-гидролизом), после чего следует гидролиз целлюлозной фракции оставшегося материала с использованием 40-42% раствора хлористоводородной кислоты (стадия, названная основным гидролизом). В GB 827921 описан способ получения сахаров из целлюлозных материалов, содержащих целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозу, путем контакта такого целлюлозного материала с концентрированной хлористоводородной кислотой и получения гидролизата гидролизованной гемицеллюлозы и необязательно гидролизованной целлюлозы. Сообщается, что гидролизаты пригодны для использования в качестве корма для животных или материала для ферментации.

Более свежий пример такого двухстадийного гидролиза описан в WO 2016/082816. В способе, описанном в этой ссылке, в вертикальный реактор, заполненный частицами растительной биомассы, 35-37% хлористоводородную кислоту подают снизу в реактор для осуществления гидролиза гемицеллюлозы, с последующей подачей на дно реактора 40-42% раствора хлористоводородной кислоты (для гидролиза целлюлозы), который вытесняет 35-37% раствор хлористоводородной кислоты. Утверждается, что скорость потока хлористоводородной кислоты должна быть такой, чтобы замена кислоты с более низкой концентрацией на кислоту с более высокой концентрацией приводила к

минимальному смешиванию обеих кислотных фракций, без каких-либо дополнительных указаний относительно того, как это должно быть осуществлено.

Следовательно, существует потребность в способе получения алкиленгликоля (например, этиленгликоля и/или пропиленгликоля) из источника углеводов, содержащего гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин (т.е. лигноцеллюлозное вещество). При этом желательно, чтобы было возможно получить такие алкиленгликоли гидролизом фракции гемицеллюлозы (так как это может дать смесь, богатую этиленгликолем и пропиленгликолем) и/или фракции целлюлозы (так как это может дать смесь, богатую этиленгликолем). Предпочтительно, такой процесс должен быть легко контролируемым, надежным и не слишком сложным, эффективным по времени, и выходы (количество гемицеллюлозы и целлюлозы, которое может быть превращено в сахарады и их олигомеры и получено) должны быть предпочтительно высокими. Предпочтительно, чтобы процесс также допускал использование различных источников лигноцеллюлозной биомассы с разными композициями.

Сущность изобретения

В настоящее время обнаружено, что указанная выше цель может быть достигнута, по крайней мере частично, с помощью способа получения алкиленгликоля из материала в виде частиц, содержащих гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, который включает стадии проведения в реакторе, содержащем материал в виде частиц, содержащих гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин и пустоты между частицами, следующих стадий:

а. подача в указанный реактор первого раствора хлористоводородной кислоты для гидролиза, по меньшей мере, части гемицеллюлозы указанного материала в виде частиц путем контакта материала в виде частиц с указанным первым водным раствором хлористоводородной кислоты, где первый водный раствор хлористоводородной кислоты имеет концентрацию хлористоводородной кислоты от 30% масс. до 42% масс к весовому количеству воды и хлористоводородной кислоты в таком первом водном растворе хлористоводородной кислоты, с получением первого оставшегося материала в виде частиц и первого водного раствора продукта гидролизата;

б. подача в указанный реактор не смешиваемой с водой вытесняющей жидкости, с вытеснением тем самым, по меньшей мере, части указанного первого водного раствора продукта гидролизата из пустот между частицами указанной не смешиваемой с водой вытесняющей жидкостью;

с. подача в указанный реактор второго раствора хлористоводородной кислоты для гидролиза, по меньшей мере, части целлюлозы первого оставшегося материала в виде частиц путем контакта первого оставшегося материала в виде частиц с указанным вторым раствором хлористоводородной кислоты, где второй раствор хлористоводородной кислоты имеет концентрацию хлористоводородной кислоты от 40% до 51% в расчете на весовое количество воды и хлористоводородной кислоты во втором растворе хлористоводородной кислоты, причем указанный второй раствор хлористоводородной кислоты имеет концентрацию хлористоводородной кислоты, которая такая же или выше,

чем в первом растворе хлористоводородной кислоты, добавленном на стадии а., с получением второго оставшегося материала в виде частиц и второго водного раствора продукта гидролизата;

d. осуществление каталитического превращения указанного первого водного продукта гидролизата и/или второго водного продукта гидролизата с водородом и в присутствии каталитической системы в продукт, содержащий один или несколько алкиленгликолей,

где каталитическое превращение на стадии d. включает каталитическую систему, включающую соединение вольфрама и, по меньшей мере, один металл для гидрогенолиза, выбранный из групп 8, 9 или 10 Периодической таблицы элементов.

Способ по настоящему изобретению теперь позволяет получать алкиленгликоли из твердых частиц, содержащих гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин (лигноцеллюлозную биомассу), используя сначала двухстадийный процесс гидролиза, который включает стадию использования вытесняющей жидкости между ними, которая отделяет гидролизат от (в основном) гемицеллюлозы из гидролизата (в основном) целлюлозы, и затем полученные гидролизаты (необязательно после выделения и/или очистки) могут применяться в известном способе получения алкиленгликолей из сахаридов в гидролизатах. Другими словами, это позволяет процессу каталитического превращения сахаридов осуществлять это с сахаридами, которые могут быть легко получены из лигноцеллюлозной биомассы, которая не конкурирует с пищевой цепочкой за потребление человеком.

Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении термин «материал в виде частиц» в связи с лигноцеллюлозной биомассой относится к материалу, который не является жидким или газообразным, но твердым, и который в то же время разделен на единицы, так что когда реактор заполнен материал в виде частиц (твердыми частицами), получается слой, который также содержит пустоты между частицами, через которые могут протекать жидкости. Для ясности, термин «материал в виде частиц» (или «твердые частицы») в данном документе охватывает достаточно твердые частицы, такие как древесная стружка и кусочки кокосовой скорлупы, а также волокнистый материал, такой как багасса, и частицы, изготовленные из них, если таковые имеются.

«Пустоты между частицами» здесь означает пустоты в реакторе, заполненном твердыми частицами, или, другими словами, пространство внутри реактора, но вне твердых частиц.

«Не смешивающаяся с водой» в настоящем документе означает, в связи с вытесняющей текучей средой или вытесняющей жидкостью, означает, что такая вытесняющая текучая среда или вытесняющая жидкость имеет растворимость в воде менее 3 г вытесняющей текучей среды (или вытесняющей жидкости) на литр воды при 20°C и атмосферном давлении. Предпочтительно такая растворимость составляет менее 2 г/л, еще более предпочтительно, менее 1 г/л в таких условиях.

В способе по настоящему изобретению может быть предпочтительным наличие дополнительной стадии после с. и перед d. отделения сахаридов из гидролизата (выделения и, необязательно, очистки сахаридов из жидкости гидролизата). Подходящие способы получения сахаридного продукта из раствора пред-гидролизата (т.е. первого раствора продукта гидролизата) и/или основного раствора гидролизата (т.е. второго раствора гидролизата) описаны, например, в WO 2017/082723 и WO 2016/099272. Предпочтительно раствор пред-гидролизата и/или основной раствор гидролизата подходящим образом сначала смешивают с жидкостью-носителем, в которой сахариды нерастворимы и температура кипения которой выше, чем у воды, для получения водной смеси. Впоследствии такая водная смесь может быть подвергнута стадии выпаривания с получением паровой фракции, содержащей воду и хлористоводородную кислоту, и остаточной фракции, содержащей твердые сахариды и жидкость-носитель. Паровую фракцию можно преимущественно конденсировать, повторно концентрировать и рециркулировать в процесс для использования в качестве первого или второго раствора хлористоводородной кислоты. Остаточная фракция, содержащая твердые сахариды и жидкость-носитель, может быть легко извлечена и переправлена в разделительный сосуд. Таким разделительным сосудом может быть, например, отстойник или любой другой сепаратор, подходящий для отделения сахаридов от жидкости-носителя. Из разделительного сосуда можно получить сахаридный продукт. Кроме того, можно получить поток неочищенной жидкости-носителя, который можно очистить и рециркулировать. Таким образом, предпочтительно, способ по изобретению включает одну или несколько дополнительных стадий, на которых:

- первый раствор продукта гидролизата и/или второй раствор продукта гидролиза смешивают с жидкостью-носителем, в которой нерастворимы сахариды и температура кипения которой выше, чем у воды, с получением водной смеси;
- водную смесь подвергают стадии выпаривания с получением паровой фракции, содержащей воду и хлористоводородную кислоту, и фракции остатка, содержащей твердые сахариды и жидкий носитель; и
- остаточную фракцию, содержащую твердые сахариды, и жидкость-носитель, направляют в разделительный сосуд для получения продукта сахаридов.

Стадии а. - с. предпочтительно проводят в стационарном проточном слое, предпочтительно, несколько раз последовательно, где слой содержит твердые частицы. В отличие от этого, стадию d. предпочтительно проводят в реакторной системе, включающей корпусной реактор непрерывного перемешивания (CSTR). Следовательно, может быть предпочтительным наличие дополнительной стадии переноса первого и/или второго водного продукта гидролизата после стадии с. и до стадии d. в реактор с непрерывным перемешиванием для осуществления стадии каталитического превращения d., как реакция d. лучше всего проводить в реакционной установке, включающей, по меньшей мере, один CSTR, в отличие от стадий а.- с.

Что касается процесса стадии d, то он сам по себе хорошо известен, например, из

WO 2016/114661. В соответствии с описанным там способом и по причинам, изложенным в этой ссылке, в настоящем изобретении каталитическая конверсия на стадии d. включает каталитическую систему, содержащую соединение вольфрама и, по меньшей мере, один металл для гидрогенолиза, выбранный из групп 8, 9 или 10 Периодической таблицы элементов. Аналогично, в настоящем изобретении предпочтительно, чтобы в каталитической системе молярное отношение числа молей вольфрама к числу молей металла для гидрогенолиза было равно или больше 1:1. В качестве соединения вольфрама для данной реакции предпочтительно, чтобы соединение вольфрама имело степень окисления, по меньшей мере, 2+. Более конкретно, соединение вольфрама в настоящем документе выбрано из группы, состоящей из: вольфрамата натрия (Na_2WO_4), вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), вольфрамата аммония, метавольфрамата аммония, паравольфрамата аммония, соединений вольфрамата, включающих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, соединений метавольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, соединений паравольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, оксида вольфрама (WO_3), гетерополисоединений вольфрама и их комбинаций.

Предпочтительно, чтобы хлористоводородная кислота (остатки) в первом водном гидролизате и/или во втором водном гидролизате была удалена из этих гидролизатов перед подачей их на стадию d. Таким образом, первый и/или второй водный раствор предпочтительно по существу не содержит хлористоводородную кислоту перед подачей его на стадии d. Кроме того, гидролизаты могут содержать часть сахаридов, образующихся при кислотном гидролизе, в виде олигомеров, которые предпочтительно гидролизуются до соответствующих мономерных сахаридов (т.е. пентозы и/или гексозы) перед стадией d. Следовательно, такой гидролиз олигомеров до соответствующих мономеров предпочтительно является частью процесса между стадиями c. и d. Помимо этого, может быть предпочтительна дополнительная стадия очистки первого водного гидролизата и/или второго водного гидролизата. Кроме того, часть или вся вода из первого и/или второго водного гидролизата может быть удалена перед стадией d.

Что касается металла для гидрогенолиза, также применимы те же соображения, что изложены в WO 2016/114661. Следовательно, металл для гидрогенолиза, предпочтительно, из групп 8, 9 или 10 Периодической таблицы элементов, выбирают из группы, состоящей из Cu, Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os и их комбинаций. Что касается их физического состояния, предпочтительно, чтобы металл для гидрогенолиза из групп 8, 9 или 10 Периодической таблицы элементов присутствовал в форме катализатора, нанесенного на подложку. Предпочтительные подложки в этой связи выбирают из группы подложек, состоящей из активированного угля, оксида кремния, оксида алюминия, алюмосиликата, оксида циркония, оксида титана, ниобия, оксида железа, оксида олова, оксида цинка, оксида кремния-циркония, цеолитных алюмосиликатов, титаносиликатов, магнезии, карбида кремния, глин и их комбинации. Особенно предпочтительная каталитическая система содержит рутений на активированном угле.

В настоящем изобретении предпочтительно, чтобы первый гидролизат, полученный на стадии а., содержал пентозы и гексозы (т.е. С5- и С6-сахариды), которые образуются в результате гидролиза гемицеллюлозы. Подобным образом, предпочтительно, чтобы второй водный гидролизат содержал гексозы (С6-сахариды), которые образуются в результате гидролиза целлюлозы.

Следовательно, полученный продукт предпочтительно содержит этиленгликоль и/или пропиленгликоль. Следовательно, в настоящем изобретении предпочтительно, чтобы алкиленгликолем являлся этиленгликоль и/или пропиленгликоль.

Для способа по настоящему изобретению предпочтительно, чтобы первый раствор хлористоводородной кислоты имел концентрацию от 33 до 40% масс. к весовому количеству воды и хлористоводородной кислоты в таком первом водном растворе хлористоводородной кислоты. Более предпочтительно, такая концентрация составляет от 35 до 38% масс. к весовому количеству воды и хлористоводородной кислоты в таком первом водном растворе хлористоводородной кислоты. Концентрация второго раствора хлористоводородной кислоты, используемого в способе по настоящему изобретению, предпочтительно составляет от 40 до 46% масс. к весовому количеству воды и хлористоводородной кислоты в таком втором водном растворе хлористоводородной кислоты, более предпочтительно, от 40 до 44% масс. к весовому количеству воды и хлористоводородной кислоты в таком втором водном растворе хлористоводородной кислоты. Однако концентрация второго раствора хлористоводородной кислоты должна быть выше, чем у первого. Следовательно, нижний диапазон (например, 40-42%) концентрации, указанный для второй хлористоводородной кислоты, может применяться только в том случае, если концентрация первой хлористоводородной кислоты составляет, например, от 30 до 39% масс., более вероятно, 30-37% масс. Как уже указывал Бергиус (публикация в разделе «Уровень техники»), преимущество гидролиза с использованием сильной хлористоводородной кислоты состоит в том, что его можно проводить при температуре и давлении окружающей среды. Следовательно, в настоящем изобретении предпочтительно, чтобы первая хлористоводородная кислота и вторая хлористоводородная кислота, добавляемые на стадиях а. и с. в реактор, имели температуру от 1 до 40°C, предпочтительно, от 5 до 30°C, и чтобы давление в реакторах во время стадий а-с составляло примерно 0,1 МПа (атмосферное давление).

Во время стадии (а) гемицеллюлоза гидролизуеться, и полученные сахараиды (обычно смесь моно-, ди- и олигосахаридов) растворяются в первом водном растворе хлористоводородной кислоты. Следовательно, в дополнение к воде и хлористоводородной кислоте, первый водный раствор хлористоводородной кислоты может содержать или не содержать другие соединения, такие как, например, растворенные сахараиды. Аналогичным образом, во время стадии (с) целлюлоза гидролизуеться, и полученные сахараиды (обычно смесь моно-, ди- и олигосахаридов) растворяются во втором водном растворе хлористоводородной кислоты. Следовательно, в дополнение к воде и хлористоводородной кислоте, второй водный раствор хлористоводородной кислоты

может содержать или не содержать другие соединения, такие как, например, растворенные сахараиды. Процесс последующих стадий а-с (и, необязательно, дополнительной стадии с вытеснением жидкости после с. и перед d.) может осуществляться в одном или нескольких реакторах. Предпочтительно, процесс осуществляют, по меньшей мере, в двух последовательно соединенных реакторах, где реакторы находятся на разных стадиях технологической последовательности а-с. Кроме того, для стадии а, а также для стадии с (и, при желании, также для стадии b, хотя это менее логично) можно использовать несколько реакторов.

Как упоминалось в настоящем документе ранее, был разработан способ, описанный в WO 2019149833, в котором пред-гидролиз (в основном гемицеллюлозы) и основной гидролиз (в основном целлюлозы с использованием хлористоводородной кислоты большей концентрации, чем для пред-гидролиза) разделены с использованием вытесняющей жидкости. В процессе из указанной ссылки, все три жидкости (хлористоводородная кислота для пред-гидролиза, вытесняющая жидкость и хлористоводородная кислота для основного гидролиза) протекают одна за другой через реактор, в котором находятся частицы лигноцеллюлозы (биомассы). Как указано в разделе «Сущность изобретения», после стадии b. не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость вытесняет, по меньшей мере, часть первого водного раствора продукта гидролизата, полученного на стадии а. из пустот между частицами с помощью указанной не смешивающейся с водой вытесняющей жидкости. Аналогично, подача в реактор указанного второго раствора хлористоводородной кислоты на стадии с. может вытеснять (и это предпочтительно), по меньшей мере, часть не смешивающейся с водой вытесняющей жидкости со стадии b., тем самым осуществляя удаление, по меньшей мере, части указанной не смешивающейся с водой вытесняющей жидкости из пустот между частицами. Точно так же, может быть и это является предпочтительным) дополнительная стадия, на которой после стадии с. и до стадии d. подачи в указанный реактор не смешивающейся с водой вытесняющей жидкости, тем самым вытесняя, по меньшей мере, часть указанного второго водного раствора продукта гидролизата из пустот между частицами с помощью указанной не смешивающейся с водой вытесняющей жидкости. В качестве не смешивающейся с водой вытесняющей жидкости, используемой для такой дополнительной стадии с вытесняющей жидкостью (после с. и перед d.), может использоваться другая не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость или такая же, которая использовалась на стадии b. Предпочтительно, чтобы они были одинаковыми. Кроме того, может быть удобно повторно использовать не смешивающуюся с водой вытесняющую жидкость. В таком случае, не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость может быть извлечена после стадии (с) и рециркулирована на стадию (b). Не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость, извлеченная после стадии (с), может быть необязательно очищена и/или необязательно может храниться в резервуаре для хранения вытесняющей жидкости до рециркулирования на стадию (b). Если имеется дополнительная стадия (после с. и перед d.), на которой не смешивающаяся с водой

вытесняющая жидкость вытесняет, по меньшей мере, часть второго водного раствора продукта гидролизата, применяется то же самое: она может основываться на рециркулируемой вытесняющей жидкости.

Что касается вытесняющей жидкости, предпочтительно, чтобы она была не смешивающейся с водой жидкостью (свойство не смешиваемости с водой определено выше). Более предпочтительно, вытесняющей жидкостью в настоящем способе является не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость, имеющая температуру кипения при 0,1 МПа, равную или превышающую 50°C, более предпочтительно, равную или превышающую 80°C, и еще более предпочтительно, равную или превышающую 100°C. Предпочтительно, не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость имеет температуру плавления при атмосферном давлении (т.е. при 0,1 МПа), равную или менее 0°C, более предпочтительно, равную или менее минус 5 градусов Цельсия (-5°C), еще более предпочтительно, равную или менее минус 10 градусов Цельсия (-10°C), и еще более предпочтительно, равную или менее минус 20 градусов Цельсия (-20°C). Предпочтительно, не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость не имеет температуры вспышки или имеет температуру вспышки, равную или превышающую 60°C, еще более предпочтительно, равную или превышающую 80°C, и еще более предпочтительно, равную или превышающую 100°C. Такая температура вспышки, например, может быть определена ASTM способом № ASTM D93.

Ясно, что для того, чтобы вытесняющая жидкость могла легко течь через пустоты между частицами в реакторе, предпочтительно, чтобы вязкость не была чрезмерно высокой. Следовательно, предпочтительно, чтобы не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость имела вязкость при 20°C, равную или менее 5 сантипуаз (сП), более предпочтительно, равную или менее 4,0 сП, и наиболее предпочтительно, равную или менее 2 сП. Такую вязкость можно, например, определить ASTM способом № ASTM D445-17a. Кроме того, предпочтительно, чтобы не смешивающейся с водой вытесняющей жидкостью была жидкость, имеющая плотность, равную или менее 1200 килограммов на кубический метр (кг/м³), еще более предпочтительна жидкость, имеющая плотность, равную или менее 1000 кг/м³, и еще более предпочтительна жидкость, имеющая плотность, равную или менее 800 кг/м³. Такую плотность можно, например, определить ASTM способом № ASTM D1217-15. Предпочтительно, вытесняющая жидкость по существу не содержит воду и, предпочтительно, по существу не смешивается с водным раствором хлористоводородной кислоты и/или водным раствором первого продукта гидролиза и/или водным раствором второго продукта гидролиза, как описано в настоящем документе. Предпочтительно, не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость содержит или состоит из одного или нескольких алканов, более предпочтительно, одного или нескольких алканов, содержащих от 5 или более до 20 или менее атомов углерода, еще более предпочтительно, алкана, имеющего в диапазоне от равно или более 6 до равно или менее 16 атомов углерода. Алканы могут быть циклическими или не циклическими. Наиболее предпочтительно, не смешивающаяся с водой вытесняющая жидкость содержит

или состоит из одного или нескольких алканов, выбранных из группы, состоящей из циклического гексана, нормального гексана, изо-гексана и других гексанов, нормального гептана, изо-гептана и других гептанов, нормального октана, изо-октана и других октанов, нормального нонана, изо-нонана и других нонанов, нормального декана, изо-декана и других деканов, нормального ундекана, изо-ундекана и других ундеканов, нормального додекана, изо-додекана и других додеканов, нормального тридекана, изо-тридекана и других тридеканов, нормального тетрадекана, изо-тетрадекана и других тетрадеканов, нормального пентадекана, изо-пентадекана и других пентадеканов, нормального гексадекана, изо-гексадекана и других гексадеканов.

Способы по настоящему изобретению будут работать хорошо, если в реакторе, заполненном твердыми частицами, все еще есть пустоты между частицами, через которые могут просачиваться хлористоводородная кислота и вытесняющая жидкость. Для этого в настоящем изобретении предпочтительно, чтобы реактор, содержащий указанные твердые частицы и пустоты между частицами, имел пористость, рассчитанную как $V_{\text{пустот между частицами}}/V_{\text{объема}}$, от 0,1 до 0,5, предпочтительно, указанная пористость составляет от 0,2 до 0,4, где $V_{\text{объема}} = V_{\text{пустот между частицами}} + V_{\text{частиц}}$, и V является объемом как таковым.

Как правило, в способе по настоящему изобретению твердыми частицами, содержащими гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, предпочтительно являются твердые частицы растительной биомассы. Твердые частицы могут быть удобным образом промыты, высушены, прожарены, прокалены и/или измельчены перед их использованием в качестве исходного сырья в способе по изобретению. Твердые частицы могут удобным образом поставляться или присутствовать в различных формах, включая стружку, гранулы, порошок, куски, брикеты, дробленые частицы, размолотые частицы, измельченные частицы или комбинацию двух или более из них. Подходящие примеры таких твердых частиц включают древесную стружку, предпочтительно, древесную стружку из древесины мягких пород или каучукового дерева.

Примеры

Пример 1

Неограничивающие фигуры 1А, 1В, 1С, 2А и 2В иллюстрируют пример процесса гидролиза твердых частиц, содержащих гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, с помощью хлористоводородной кислоты. Краткое описание фигур этого примера:

Фигуры 1А, 1В и 1С иллюстрируют первый цикл, начинающийся в момент времени «t», процесса по изобретению.

Фигуры 2А и 2В иллюстрируют второй последующий цикл, начинающийся в момент времени «t+8 часов», того же процесса, что и фигуры 1А, 1В и 1С.

Показанный процесс осуществляется в ряду реакторов из 6 реакторов для гидролиза (от R1 до R6). Реакторы для гидролиза работают при температуре 20°C и давлении 0,1 МПа. Процесс осуществляется в виде последовательности циклов, каждый цикл выполняется в течение 8-часового периода цикла.

Фигура 1А иллюстрирует начало нового цикла. В начале нового цикла

высушенную древесную стружку (101) только что загружают в реактор (R1) через сплошную входную линию (102). Реактор (R2) содержит промежуточный раствор пред-гидролизата и твердый материал, содержащий целлюлозу и лигнин. Гемичеселлюлоза уже, по меньшей мере, частично гидролизована. Реактор (R3) содержит вытесняющую жидкость (такую, например, как изооктан) и твердый материал, 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 материал, содержащий лигнин. Целлюлоза уже, по меньшей мере, частично гидролизована. Реактор (R6) содержит вытесняющую жидкость (такую, например, как изооктан) и остаток. Остатком является твердый материал, содержащий лигнин.

Как показано на фигуре 1B, во время первой части цикла реактор (R1) залит слоем (104c) промежуточного раствора пре-гидролизата, поступающего из резервуара для хранения (103), слой (104a) свежего первого водного раствора хлористоводородной кислоты вводят в реактор (R2), слой (105a) свежего второго водного раствора хлористоводородной кислоты вводят в реактор (R5) и слой (106d) вытесняющей жидкости сливают из реактора (R6).

После заливания реактора (R1) слоем (104c при подаче в R1, 104d при выходе из R1) раствора промежуточного пред-гидролизата, поступающего из резервуара для хранения (103), слой (104a) свежего первого водного раствора хлористоводородной кислоты, имеющего концентрацию хлористоводородной кислоты 37,0% масс. и еще по существу не содержащего сахариды, вводят в реактор (R2), тем самым выдавливая слой (104b) промежуточного раствора пред-гидролизата, содержащего хлористоводородную кислоту в концентрации примерно 37,0% масс., но также уже содержащего некоторые сахариды (т.е. сахариды, полученные из твердого материала, находившегося в реакторе (R2)), из реактора (R2) в реактор (R1). Слой (104b) промежуточного раствора пред-гидролизата выдавливает слой (104d) из реактора (R1). Слой (104d), ранее содержал раствор промежуточного пред-гидролизата, но теперь поглотил достаточное количество сахаридов и стал конечным первым раствором продукта гидролизата. Такой конечный первый раствор продукта гидролизата можно подходящим образом направить в один или несколько последующих процессов или устройств, в которых, необязательно, можно удалить хлористоводородную кислоту из раствора пред-гидролизата и рециркулировать.

Во время той же первой части цикла, слой (105a) свежего второго водного раствора хлористоводородной кислоты, имеющего концентрацию хлористоводородной кислоты 42,0% масс. и еще по существу не содержащего сахариды, вводят в реактор (R5), тем самым выталкивая слой (105b) раствора промежуточного гидролизата, содержащего хлористоводородную кислоту в концентрации около 42,0% масс., но уже содержащего некоторые сахариды (т.е. полученные из твердого материала, находившегося в реакторе (R5)), из реактора (R5) в реактор (R4). Этот слой (105b), в свою очередь, выталкивает

второй слой (105с) раствора промежуточного гидролизата, содержащего хлористоводородную кислоту в концентрации около 42,0% масс., и также содержащего сахараиды (т.е. полученные из твердого материала, находившегося в предыдущих реакторах), из реактора (R4) в реактор (R3). При проталкивании из реактора (R5) в реактор (R4) и далее в реактор (R3), раствор промежуточного гидролизата поглощает все больше и больше сахараидов из твердого материала, оставшегося в таких реакторах с предыдущих стадий. Концентрация сахараида в растворе промежуточного гидролизата предпочтительно увеличивается, что позволяет получить концентрацию сахараида, которая выше, чем концентрация сахараида, полученная в периодическом процессе.

Слой (105с) раствора промежуточного гидролизата, выталкиваемый из реактора (R4) в реактор (R3), выталкивает слой (106с) вытесняющей жидкости из реактора (R3).

Во время этой же первой части цикла, из реактора (R6) сливают слой (106d) вытесняющей жидкости, оставляя после себя остаток, содержащий лигнин.

Во время второй части цикла, как показано на фигуре 1С, в реактор (R2) вводят слой (106а) вытесняющей жидкости. Этот слой (106а) может содержать или не содержать часть слоя (106с) вытесняющей жидкости, которая была выдавлена из реактора (R3). Предпочтительно, объем вытесняющей жидкости в слое (106а) можно регулировать, например, путем добавления большего или меньшего количества вытесняющей жидкости, чтобы компенсировать потери объема из-за уменьшения объема твердого материала. Это позволяет гарантировать, что все реакторы остаются достаточно заполненными по объему, и позволяет поддерживать достаточный расход.

Слой (106а) вытесняющей жидкости, введенный в реактор (R2), подходящим образом выталкивает вперед слой (104а), который находится в реакторе (R2). Слой (104а), ранее содержал только свежий первый водный раствор хлористоводородной кислоты, но со временем поглотил сахараиды из твердого материала в реакторе (R2) и стал промежуточным раствором пред-гидролизата. Слой (104а) выталкивается из реактора (R2) в реактор (R1), тем самым выталкивая слой (104b) промежуточного раствора пред-гидролизата из реактора (R1) в емкость для хранения (103), как показано на фигуре 1С.

Кроме того, подходящим образом, слой вытесняющей жидкости (106b) вводят в реактор (R5). Слой (106b) вытесняющей жидкости, введенный в реактор (R5), подходящим образом выталкивает вперед слой (105а), который находится в реакторе (R5). Слой (105а), ранее содержал только свежий второй водный раствор хлористоводородной кислоты, но со временем поглотил сахараиды из твердого материала в реакторе (R5) и стал промежуточным раствором гидролизата. Слой (105а) выталкивается из реактора (R5) в реактор (R4), тем самым выталкивая слой (105b) промежуточного раствора предварительного гидролизата из реактора (R4) в реактор (R3). Слой (105b) промежуточного раствора пред-гидролизата выталкивает вперед слой (105с), который находится в реакторе (R3). Слой (105с), ранее содержал раствор промежуточного гидролизата, но теперь поглотил достаточное количество сахараидов и стал водным раствором второго продукта гидролизата. Такой второй раствор продукта гидролизата

также может называться раствором продукта гидролизата. Слой (105с) второго раствора продукта гидролизата выталкивается из реактора (R3). Такой второй раствор продукта гидролизата можно подходящим образом направить в один или несколько последующих процессов или устройств, где, необязательно, хлористоводородную кислоту можно удалить из раствора гидролизата и рециркулировать.

Во время этой же второй части цикла, остаток (107), содержащий лигнин, может быть соответствующим образом удален из реактора (R6) через сплошную выпускную линию (108), а реактор (R6) может быть загружен новой партией высушенной древесной стружки (показанной как (201) на фигуре 2A).

Цикл завершен, и все реакторы перемещаются на одно положение в последовательности реакторов. То есть:

- реактор (R6) теперь переместился в положение, ранее занимаемое реактором (R1);
- реактор (R1) теперь переместился в положение, ранее занимаемое реактором (R2);
- реактор (R2) теперь переместился в положение, ранее занимаемое реактором (R3);
- реактор (R3) теперь переместился в положение, ранее занимаемое реактором (R4);
- реактор (R4) теперь переместился в положение, ранее занимаемое реактором (R5);

и

- реактор (R5) теперь переместился в положение, ранее занимаемое реактором (R6).

Как указано, вышеуказанный цикл занимает около 8 часов. Теперь можно запустить следующий цикл.

Ситуация, когда все реакторы переместились на одно положение, показана на фигуре 2A. Фигура 2A иллюстрирует начало следующего цикла в момент времени «t+8 часов». Высушенная древесная стружка в том, что раньше было реактором (R6), а теперь является реактором (R1), может быть залит слоем (204с) раствора промежуточного пред-гидролизата, извлеченного из резервуара для хранения (103). Это тот же раствор промежуточного пред-гидролизата, который хранился в таком резервуаре для хранения (103) в качестве слоя (104b) раствора промежуточного пред-гидролизата во второй части предыдущего цикла и показан на фигуре 1C. Последующий цикл может осуществляться аналогично тому, как описано выше для предыдущего цикла. Это показано на фигуре 2B, где цифры (201), (202), (204a-d), (205a-c) и (206a-d) относятся к элементам, подобным элементам, обозначенным цифрами (101), (102), (104a-d), (105a-c) и (106a-d) на фигуре 1B.

Следует отметить, что все пред-гидролизаты и растворы гидролизатов в вышеприведенных примерах подходящим образом являются водными растворами гидролизатов, соответственно, водными растворами пред-гидролизатов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения алкиленгликоля из материала в виде частиц, содержащих гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, который включает стадии, на которых реактор, содержащий материал в виде частиц, содержащих гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин, и пустоты между частицами, подвергают следующим стадиям:

а. подача в указанный реактор первого раствора хлористоводородной кислоты для гидролиза, по меньшей мере, части гемицеллюлозы указанного материала в виде частиц путем контакта материала в виде частиц с указанным первым водным раствором хлористоводородной кислоты, где первый водный раствор хлористоводородной кислоты имеет концентрацию хлористоводородной кислоты от 30% масс. до 42% масс к весовому количеству воды и хлористоводородной кислоты в таком первом водном растворе хлористоводородной кислоты, с получением первого оставшегося материала в виде частиц и первого водного раствора продукта гидролизата;

б. подача в указанный реактор не смешиваемой с водой вытесняющей жидкости, с вытеснением тем самым, по меньшей мере, части указанного первого водного раствора продукта гидролизата из пустот между частицами указанной не смешиваемой с водой вытесняющей жидкостью;

с. подача в указанный реактор второго раствора хлористоводородной кислоты для гидролиза, по меньшей мере, части целлюлозы первого оставшегося материала в виде частиц путем контакта первого оставшегося материала в виде частиц с указанным вторым раствором хлористоводородной кислоты, где второй раствор хлористоводородной кислоты имеет концентрацию хлористоводородной кислоты от 40% до 51% в расчете на весовое количество воды и хлористоводородной кислоты во втором растворе хлористоводородной кислоты, причем указанный второй раствор хлористоводородной кислоты имеет концентрацию хлористоводородной кислоты, которая такая же или выше, чем в первом растворе хлористоводородной кислоты, добавленном на стадии а., с получением второго оставшегося материала в виде частиц и второго водного раствора продукта гидролизата;

д. осуществление каталитического превращения указанного первого водного продукта гидролизата и/или второго водного продукта гидролизата с водородом и в присутствии каталитической системы в продукт, содержащий один или несколько алкиленгликолей,

где каталитическое превращение на стадии д. включает каталитическую систему, включающую соединение вольфрама и, по меньшей мере, один металл для гидрогенолиза, выбранный из групп 8, 9 или 10 Периодической таблицы элементов.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в каталитической системе молярное отношение числа молей вольфрама к числу молей металла для гидрогенолиза равно или превышает 1:1.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что соединение вольфрама имеет степень окисления, по меньшей мере, 2+.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что соединение вольфрама выбрано из группы, состоящей из: вольфрамата натрия (Na_2WO_4), вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), вольфрамата аммония, метавольфрамата аммония, паравольфрамата аммония, соединений вольфрамата, включающих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, соединений метавольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, соединений паравольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, оксида вольфрама (WO_3), гетерополисоединений вольфрама и их комбинаций.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что металл для гидрогенолиза из групп 8, 9 или 10 Периодической таблицы элементов выбран из группы, состоящей из Cu, Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Os и их комбинаций.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что металл для гидрогенолиза из групп 8, 9 или 10 Периодической таблицы элементов присутствует в форме катализатора, нанесенного на подложку.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что носитель выбран из группы подложек, состоящей из активированного угля, диоксида кремния, оксида алюминия, алюмосиликата, диоксида циркония, диоксида титана, ниобия, оксида железа, оксида олова, оксида цинка, оксида кремния-циркония, цеолитных алюмосиликатов, титаносиликатов, магнезии, карбида кремния, глин и их комбинаций.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что каталитическая система содержит рутений на активированном угле.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что стадию d. осуществляют в реакторной системе, включающей корпусной реактор непрерывного перемешивания (CSTR).

10. Способ по пп.1-9, отличающийся тем, что алкиленгликоль представляет собой этиленгликоль и/или пропиленгликоль.

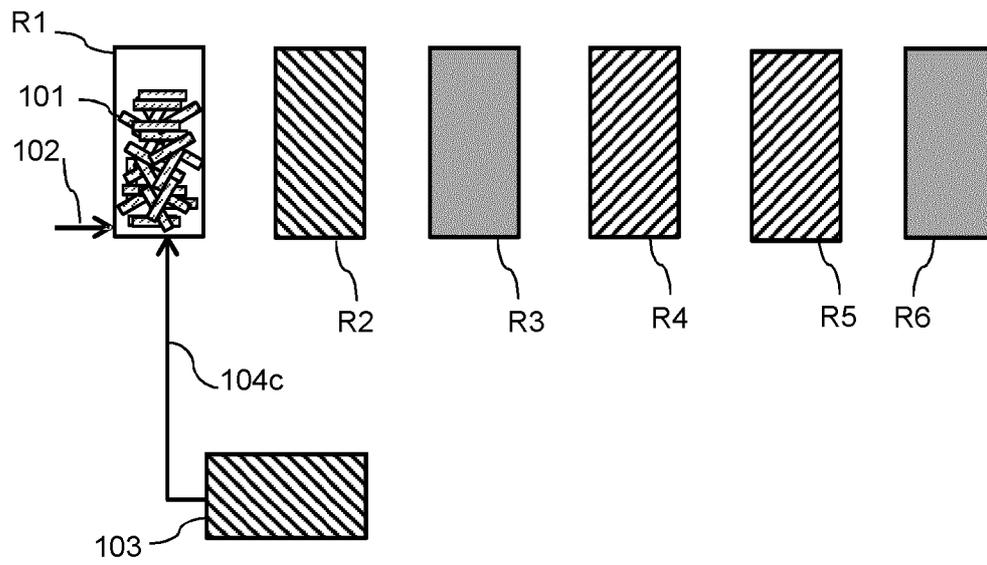
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что подача в указанный реактор указанного второго раствора хлористоводородной кислоты на стадии с. вытесняет, по меньшей мере, часть не смешивающейся с водой вытесняющей жидкости со стадии b., тем самым обеспечивая удаление, по меньшей мере, части указанной не смешивающейся с водой вытесняющей жидкости из пустот между частицами.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что после стадии с. и до стадии d. проводят дополнительную стадию переноса первого и/или второго водного продукта гидролизата в корпусной реактор непрерывного действия с мешалкой для проведения стадии каталитического превращения d.

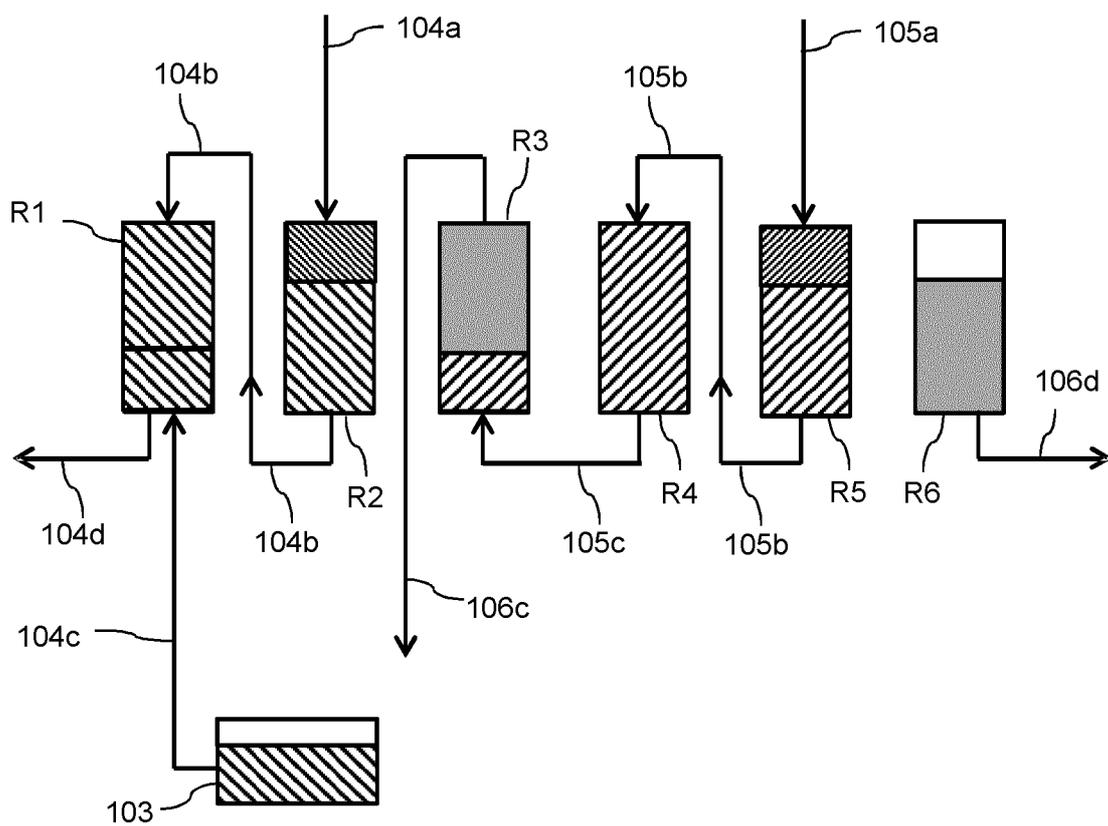
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что не смешивающейся с водой вытесняющей жидкостью является жидкость с растворимостью в воде менее 3 г жидкости на литр воды при 20°C и атмосферном давлении, предпочтительно, с растворимостью менее 2 г/л, еще более предпочтительно, менее 1 г/л.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что не водная вытесняющая жидкость

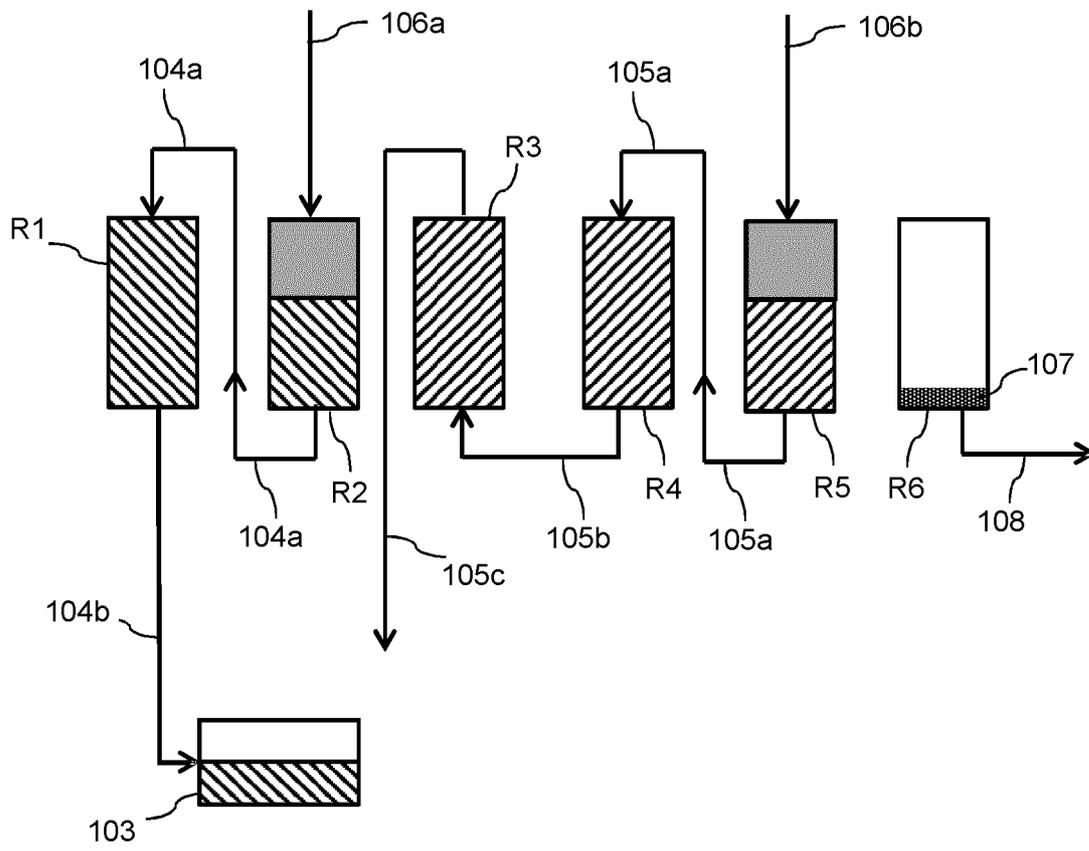
содержит или состоит из одного или нескольких алканов, выбранных из группы, состоящей из циклогексана, нормального гексана, изо-гексана и других гексанов, нормального гептана, изо-гептана и других гептанов, нормального октана, изо-октана и других октанов, нормального нонана, изо-нонана и других нонанов, нормального декана, изо-декана и других деканов, нормального ундекана, изо-ундекана и других ундеканов, нормального додекана, изо-додекана и других додеканов, нормального тридекана, изо-тридекана и других тридеканов, нормального тетрадекана, изо-тетрадекана и других тетрадеканов, нормального пентадекана, изо-пентадекана и других пентадеканов, нормального гексадекана, изо-гексадекана и других гексадеканов.



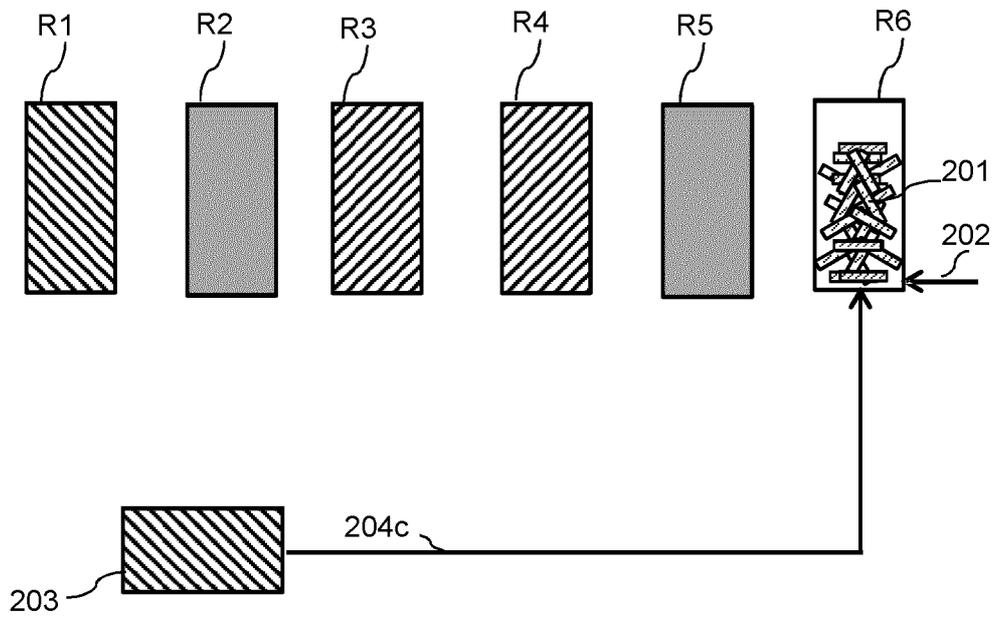
ФИГ. 1А



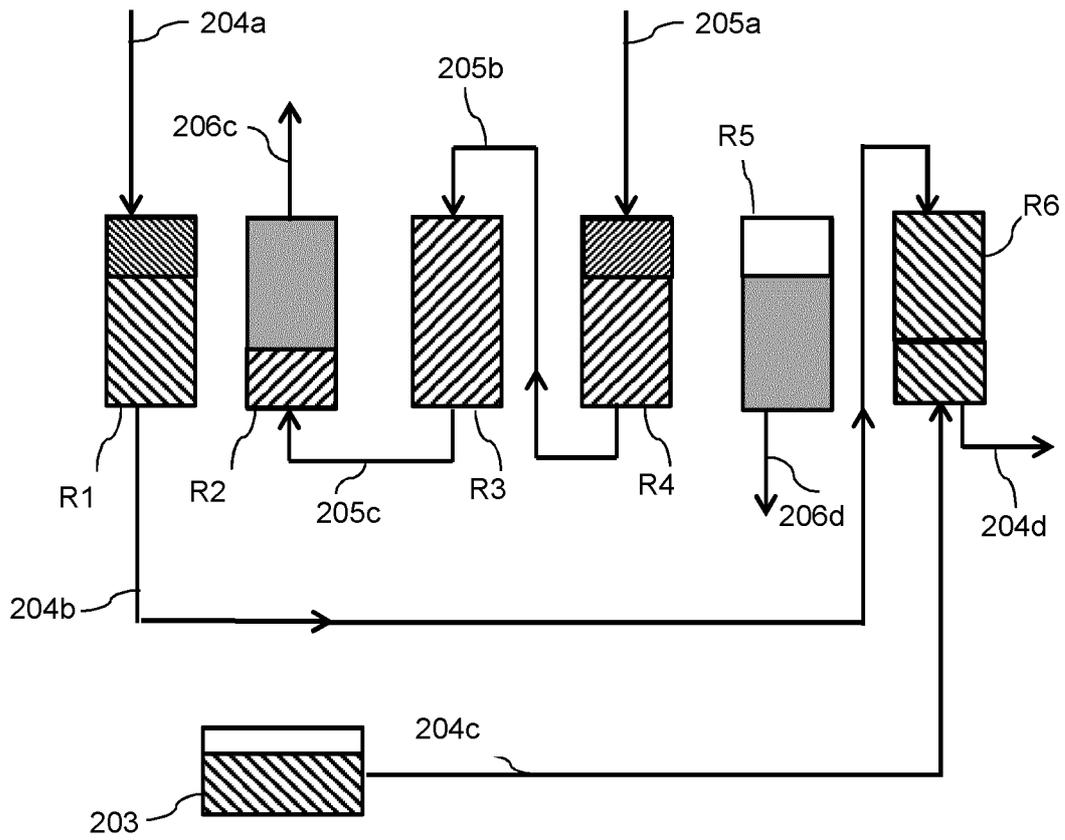
ФИГ. 1В



ФИГ. 1С



ФИГ. 2А



ФИГ. 2В