

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 037637

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.23

(51) Int. Cl. C07D 307/46 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991342

(22) Дата подачи заявки
2017.12.01

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НМФ

(31) 10 2016 224 073.0

(56) EP-A2-0230250
WO-A2-2015113060

(32) 2016.12.02

(33) DE

(43) 2019.10.31

(86) PCT/EP2017/081236

(87) WO 2018/100184 2018.06.07

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЗЮДЦУКЕР АГ (DE)

(72) Изобретатель:
Кунц Маркварт, Хаджи Бегли
Алиреза, Крёнер Кристине, Вах
Вольфганг, Граф Алайн-Михель,
Краус Вольфганг (DE)

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

(57) Изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфурола (НМФ) в непрерывном процессе, который приводит к получению НМФ-фракции, углеводно-кислотной фракции, фракции фруктозы и фракции левулиновой и муравьиной кислот и благодаря чистоте полученных фракций благоприятным образом обеспечивает возможность полученную этим способом фракцию фруктозы непосредственно возвращать в технологический процесс и дополнительные фракции без необходимости в трудоемкой дополнительной очистке использовать в процессах дальнейшей переработки.

037637

B1

037637

B1

Настоящее изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфурола (HMF) в непрерывном процессе, который приводит к получению HMF-фракции, углеводно-кислотной фракции, фракции фруктозы и фракции левулиновой и муравьиной кислот, и благодаря чистоте полученных фракций благоприятным образом позволяет полученную этим способом фракцию фруктозы непосредственно возвращать в технологический процесс, и другие фракции без необходимости в трудоемких дополнительных стадиях очистки использовать в процессах дополнительной переработки.

5-Гидроксиметилфурфурол (HMF) представляет собой полифункциональную молекулу с ароматической пятичленной циклической системой, альдегидной и спиртовой группами. Многочисленные функциональности делают молекулу многообразно применяемым базовым химическим соединением, которое может служить основой для многих других соединений. К соединениям, которые могут быть получены на основе HMF, относятся химические вещества, которые сейчас уже получают в промышленном масштабе нефтехимическим путем, например, капролактан или адипиновая кислота, но также соединения с большим потенциалом применения, для которых до сих пор еще не имеется в распоряжении технический способ получения, такие как 2,5-фурандикарбоновая кислота (FDCA).

Несмотря на большой потенциал HMF и FDCA до сих пор нет экономичного, технологически обоснованного способа получения этих соединений. Полифункциональность HMF, будучи одним из наибольших достоинств молекулы в отношении обусловленных ею возможных последующих химических превращений, в то же время оказалась основным недостатком синтеза. Прежде всего, HMF в водных системах при необходимых для синтеза реакционных условиях (кислотное значение pH, повышенная температура) нестабилен и реагирует, во-первых, подвергаясь полимеризации с самим собой и/или с исходными веществами и промежуточными продуктами, с образованием так называемых гуминовых соединений, которые, в зависимости от длины цепей, являются растворимыми или нерастворимыми, и приводят к окрашиванию реакционного раствора в цвет от коричневого до черного. Дополнительной нежелательной последующей реакцией является кислотный гидролиз HMF с образованием левулиновой и муравьиной кислот, причем, в частности, левулиновая кислота может реагировать с HMF с образованием дополнительных нежелательных побочных продуктов. Поэтому для экономичного по возможности получения HMF безусловно необходимо, насколько это возможно, предотвращать возникновение этих побочных реакций, а также последующих реакций HMF и левулиновой кислоты.

В принципе, при многообразных различных путях синтеза, которые были описаны в прототипе для получения HMF, можно провести различие между однофазными и двухфазными реакционными системами. В обоих подходах могут применяться как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы. В однофазных системах синтез HMF может проводиться, кроме чисто водных систем, также в органических растворителях, например, таких как диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMF) и сульфолан, или в ионных жидкостях. Хотя исключение водных систем и приводит, сугубо в отношении химической реакции, к лучшим селективностям для HMF, однако для удаления растворителя часто требуются высокие температуры, при которых это может приводить к термическому разложению HMF, вследствие чего явно ухудшаются чистота и выход HMF. К тому же при применении водных систем большую роль играют стоимости растворителей, а также аспекты безопасности и экологические соображения. Также оказалось неблагоприятным то, что используемые для синтеза HMF гексозы, в частности, фруктоза и/или глюкоза, имеют плохую растворимость во многих широко распространенных органических растворителях.

В двухфазных реакционных системах реакция гексозы с образованием HMF проводится в водной фазе, и образовавшийся HMF непрерывно экстрагируется посредством органического растворителя. При этом растворитель не может смешиваться с водой и должен иметь достаточно высокий коэффициент распределения для HMF между водной и органической фазой, чтобы обеспечивать эффективную экстракцию HMF. Поскольку, в частности, коэффициенты распределения для многих растворителей являются не очень высокими, в таких системах часто должны применяться очень большие количества растворителя. Чаще всего используемый в двухфазных реакционных системах органический растворитель при этом представляет собой метилизобутилкетон (MIBK), который по обстоятельствам применяется в комбинации с фазовыми модификаторами, такими как 2-бутанол. Однако, как уже указано для однофазных безводных реакционных систем, в этом случае также оказалось проблематичным заключительное удаление используемых растворителей или используемого растворителя вследствие высоких температур кипения пригодных растворителей.

Патентный документ EP 0230250 B1 раскрывает способ получения 5-гидроксиметилфурфурола, в том числе кристаллического продукта, при применении единственно воды в качестве растворителя. В описываемом способе периодического действия сахараиды в водном растворе при температуре выше 100°C разлагаются в присутствии кислотного катализатора с образованием смеси гексоз и HMF, и затем образовавшийся HMF с использованием ионообменных колонок при температуре от 35 до 85°C отделяется от побочных продуктов так, что, кроме HMF-фракции, может быть выделена фракция сахаридов, которая оказывается пригодной для нового синтеза HMF согласно описываемому способу. Раскрытое в этом документе преобразование в периодическом режиме протекает с высокой конверсией фруктозы и непо-

средственно связанной с этим высокой концентрацией НМФ в реакционном растворе, которая в доминирующих условиях приводит к усиленному образованию побочных продуктов и продуктов разложения, вследствие чего в расчете на количество преобразованной фруктозы это приводит к сниженному выходу НМФ.

Патентный документ WO 2013/106136 A1 относится к способу получения НМФ и производных НМФ из сахара, включающему вторичное использование непрореагировавшего сахара, который пригоден для непосредственного применения в сбраживании до этанола. При этом содержащие гексозы растворы в водной фазе в результате кислотнокатализируемой реакции дегидратации преобразуются в НМФ, затем содержащиеся в смеси продуктов непрореагировавшие сахара отделяются адсорбцией и/или экстракцией растворителями из смеси продуктов, и в заключение используются в аэробном или анаэробном способе брожения для получения этанола. Как указано, кислотнокатализируемая реакция дегидратации проводится при температуре от 175 до 205°C.

Патентный документ WO 2015/113060 A2 раскрывает преобразование содержащих фруктозу исходных материалов в содержащие НМФ продукты. Согласно описываемому способу фруктоза, вода, кислотный катализатор и по меньшей мере один дополнительный растворитель смешиваются в реакционной зоне и с выбором подходящего реакционного параметра вводятся в реакцию с продолжительностью от около 1 до 60 мин так, что не превышает 80%-ный выход НМФ. По достижении установленной степени конверсии реакционные компоненты немедленно охлаждаются, чтобы свести к минимуму образование нежелательных побочных продуктов.

Для создания экономичного и эффективного способа получения НМФ решающим фактором является то, чтобы во время преобразования содержащего фруктозу исходного раствора в НМФ образование нежелательных побочных продуктов и разложение образованного в кислотнокатализируемой реакции дегидратации НМФ настолько, насколько возможно, предотвращались выбором надлежащих реакционных условий и технологических стадий и непрореагировавшая фруктоза отделялась от образовавшихся во время реакции дегидратации мешающих побочных продуктов, и тем самым получалась бы по возможности в чистой форме для повторного использования в непрерывном процессе производства.

Соответствующий способ экономичного и эффективного получения НМФ в непрерывном процессе до сих пор в прототипе неизвестен.

Поэтому задачей настоящего изобретения является преодоление указанных недостатков и ограничений известных из прототипа способов, в частности, создание способа преобразования фруктозы в НМФ в условиях кислотного катализа с высокой селективностью, в особенности при максимальном предотвращении образования побочных продуктов, и экономичным и эффективным путем.

Задача настоящего изобретения решается, в частности, посредством технических решений независимых пунктов формулы изобретения.

В частности, настоящее изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфурола (НМФ) в непрерывном процессе, включающему стадии:

а) получение водного содержащего фруктозу исходного раствора и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора,

б) смешение водного, содержащего фруктозу исходного раствора и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.% (углевода в состоянии сухого вещества в расчете на общий вес реакционного раствора) и с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (фруктозы в состоянии сухого вещества в расчете на углеводы в состоянии сухого вещества),

с) подачу полученного в стадии б) реакционного раствора в реакторную систему непрерывного действия и преобразование присутствующей в реакционном растворе фруктозы в НМФ при температуре от 80 до 165°C для получения содержащей НМФ смеси продуктов при регулировании степени конверсии фруктозы на величину от 1 до 40 мол.%,

д) регулирование температуры смеси продуктов на величину от 20 до 80°C и

е) очистку полученной в стадии д) смеси продуктов с использованием хроматографии для выделения по меньшей мере четырех фракций, включающих НМФ-фракцию, углеводно-кислотную фракцию, фракцию фруктозы и фракцию левулиновой и муравьиной кислот.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения вышеуказанный способ получения 5-гидроксиметилфурфурола (НМФ) в дополнительной стадии f) включает получение, по меньшей мере, НМФ-фракции, углеводно-кислотной фракции, фракции фруктозы и фракции левулиновой и муравьиной кислот.

В частности, настоящее изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфурола (НМФ) в непрерывном процессе, включающему стадии:

а) получение водного содержащего фруктозу исходного раствора и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора,

б) смешение водного содержащего фруктозу исходного раствора и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 до

50 вес.% (углевода в состоянии сухого вещества в расчете на общий вес реакционного раствора), и с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (фруктозы в состоянии сухого вещества в расчете на углеводы в состоянии сухого вещества),

с) подачу полученного в стадии b) реакционного раствора в реакторную систему непрерывного действия и преобразования присутствующей в реакционном растворе фруктозы в НМФ при температуре от 80 до 165°C для получения содержащей НМФ смеси продуктов при регулировании степени конверсии фруктозы на величину от 1 до 40 мол.%,

d) регулирование температуры смеси продуктов на величину от 20 до 80°C,

e) очистку полученной в стадии d) смеси продуктов с использованием хроматографии для выделения по меньшей мере четырех фракций, включающих НМФ-фракцию, углеводно-кислотную фракцию, фракцию фруктозы и фракцию леулиновой и муравьиной кислот, и

f) получение, по меньшей мере, НМФ-фракции, углеводно-кислотной фракции, фракции фруктозы и фракции леулиновой и муравьиной кислот.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфурола (НМФ) в непрерывном процессе, включающему стадии:

a) получение водного содержащего фруктозу исходного раствора, водной возвращаемой содержащей фруктозу фракции и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора,

b) смешение водного содержащего фруктозу исходного раствора, водной возвращаемой содержащей фруктозу фракции и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.% (углевода в состоянии сухого вещества в расчете на общий вес реакционного раствора), и с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (фруктозы в состоянии сухого вещества в расчете на углеводы в состоянии сухого вещества),

с) подачу полученного в стадии b) реакционного раствора в реакторную систему непрерывного действия и преобразования присутствующей в реакционном растворе фруктозы в НМФ при температуре от 80 до 165°C для получения содержащей НМФ смеси продуктов при регулировании степени конверсии фруктозы на величину от 1 до 40 мол.%,

d) регулирование температуры смеси продуктов на величину от 20 до 80°C,

e) очистку полученной в стадии d) смеси продуктов с использованием хроматографии для выделения по меньшей мере четырех фракций, включающих НМФ-фракцию, углеводно-кислотную фракцию, фракцию фруктозы и фракцию леулиновой и муравьиной кислот, причем полученная фракция фруктозы непрерывно, по меньшей мере частично, возвращается в стадию a).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения вышеуказанный способ получения 5-гидроксиметилфурфурола (НМФ) в дополнительной стадии f) включает получение, по меньшей мере, НМФ-фракции, углеводно-кислотной фракции, фракции фруктозы и фракции леулиновой и муравьиной кислот, причем полученная, содержащая фруктозу фракция непрерывно, по меньшей мере частично, возвращается в стадию a).

Соответственно этому, согласно изобретению представлен способ, в котором 5-гидроксиметилфурфурол (НМФ) получается в непрерывном процессе селективным, предпочтительно высокоселективным, кислотнокатализируемым преобразованием фруктозы в водном, содержащем фруктозу исходном растворе, и в предпочтительном варианте осуществления из образованной способом возвращенной содержащей фруктозу фракции. Соответствующий изобретению способ получения НМФ проводится согласно изобретению так, что используемая в стадии c) реакторная система непрерывного действия регулированием температуры и предпочтительно также продолжительности реакции, целенаправленно настраивается на ограниченное на уровень от 1 до 40 мол.% превращение фруктозы, благодаря чему неожиданно может достигаться высокая селективность образования НМФ. После достижения ограниченной степени конверсии фруктозы максимально 40 мол.% температура полученной смеси продуктов в стадии d) регулируется на величину от 20 до 80°C так, что в значительной мере затрудняется образование нежелательных побочных продуктов, а также разложение образованного НМФ. В следующей стадии e) содержащийся в смеси продуктов НМФ отделяется с использованием хроматографического метода, в частности посредством хроматографии на ионообменных смолах, в частности катионообменных смолах, в частности, посредством одно- или многоступенчатой хроматографии на ионообменных смолах, в особенности на катионообменных смолах, от дополнительных компонентов смеси продуктов. В проводимой затем стадии f), то есть, после проведения хроматографической обработки, кроме НМФ-фракции получают углеводно-кислотную фракцию, фракцию фруктозы и фракцию леулиновой и муравьиной кислот, в частности, выделяются. Полученные хроматографическим методом отдельные фракции предпочтительно имеют столь высокие степени чистоты, что они при необходимости, непосредственно после концентрирования, то есть, без дополнительной очистки, могут быть использованы в различных последующих процессах.

Согласно изобретению, полученная фракция фруктозы предпочтительно по существу не содержит, в частности совершенно не содержит образовавшуюся леулиновую кислоту. Согласно изобретению полученная фракция фруктозы предпочтительно по существу не содержит, в частности, совершенно не со-

держит образовавшиеся левулиновую и муравьиную кислоту.

Левулиновая кислота неблагоприятным образом содействует образованию гуминовых веществ во время синтеза НМФ. Так, обусловленное возвращаемой согласно предпочтительному варианту исполнения водной фракции фруктозы повышенное содержание левулиновой кислоты в реакционном растворе приводило бы к увеличенному образованию гуминовых веществ из НМФ и углеводов, и тем самым явственно снижало бы экономичность способа. Однако отделенная в стадии е) соответствующего изобретению способа, предпочтительно полученная в стадии f), фракция фруктозы благоприятным образом имеет столь высокую чистоту, в частности, не содержит образовавшуюся левулиновую кислоту, в особенности предпочтительно не содержит левулиновую и муравьиную кислоту, что в предпочтительном варианте исполнения она непосредственно, при необходимости после концентрирования, в частности, без стадии очистки, может быть возвращена для дополнительного преобразования в способе, в частности, в стадию а). В частности, это достигается предусматриваемым согласно соответствующему изобретению способу ограниченным преобразованием фруктозы и связанным с этим уменьшенным образованием побочных продуктов и продуктов разложения, в частности, левулиновой и муравьиной кислот и гуминовых веществ, а также, в предпочтительном варианте исполнения, в результате возвращения отдельной от смеси продуктов фракции непрореагировавшей фруктозы, приводя к высокой селективности формирования НМФ и высокому выходу НМФ.

Согласно изобретению, данный способ включает стадии а)-е), предпочтительно а)-f). Поэтому в предпочтительном варианте исполнения способ, кроме стадий а)-е), предпочтительно а) -f), может включать также дополнительные технологические стадии, например, по меньшей мере одну стадию фильтрации, по меньшей мере одну стадию обесцвечивания и/или очистки, например, посредством активированного угля, и/или по меньшей мере одну стадию концентрирования. В особенно предпочтительном варианте исполнения данный способ состоит из технологических стадий а)-е), предпочтительно а)-f). В предпочтительном варианте исполнения способ выполняется в последовательности технологических стадий а), b), c), d) и e), предпочтительно а), b), c), d), e) и f).

Согласно изобретению в способе получения 5-гидроксиметилфурфурола согласно стадиям а)-е), предпочтительно а)-f), превращение присутствующей в реакционной смеси фруктозы в НМФ производится в реакторной системе непрерывного действия, и последующая очистка полученной смеси продуктов выполняется с использованием хроматографии для разделения по меньшей мере четырех фракций непрерывно, то есть при постоянных подаче исходных веществ и выведении продуктов.

Под непрерывным соответствующим изобретению способом предпочтительно подразумевается способ, в котором в непрерывном режиме действуют не только реакторная система, но также хроматографическая очистка.

Согласно изобретению, используемая для исполнения соответствующего изобретению способа температура в предпочтительном варианте исполнения составляет в каждый момент времени не выше 165°C, предпочтительно не выше 160°C, в частности не выше 150°C.

Настоящее изобретение позволяет создать способ получения НМФ, и/или муравьиной кислоты, и/или левулиновой кислоты, в частности одновременного получения из одного исходного материала, а именно, из содержащего фруктозу исходного раствора, и, по обстоятельствам, из повторно используемой содержащей фруктозу фракции.

Поэтому соответствующий изобретению способ получения НМФ в предпочтительном варианте исполнения также представляет собой способ получения НМФ и муравьиной кислоты и левулиновой кислоты, который включает стадии а)-е), предпочтительно а)-f), и служит для целенаправленного получения трех представляющих интерес продуктов.

Поэтому соответствующий изобретению способ получения НМФ в предпочтительном варианте исполнения также представляет собой способ получения НМФ и муравьиной кислоты, который включает стадии а)-е), предпочтительно а)-f), и служит для целенаправленного получения двух представляющих интерес материалов.

Поэтому соответствующий изобретению способ получения НМФ в предпочтительном варианте исполнения также представляет собой способ получения НМФ и левулиновой кислоты, который включает стадии а)-е), предпочтительно а)-f), и служит для целенаправленного получения двух представляющих интерес материалов.

В частности, в качестве исходного раствора предпочтительно применяется сироп фруктозы/глюкозы или сироп фруктозы.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения перед стадией b) по меньшей мере один, предпочтительно все, полученные в стадии а) компоненты предварительно нагреваются до температуры от 50 до 165°C, предпочтительно от 60 до 165°C, предпочтительно от 70 до 165°C, предпочтительно от 80 до 165°C. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения перед стадией b) по меньшей мере один, предпочтительно все, полученные в стадии а) компоненты предварительно нагреваются до температуры от 50 до 160°C, предпочтительно от 60 до 160°C, предпочтительно от 70 до 160°C, предпочтительно от 80 до 160°C. В предпочтительном варианте осуществления

настоящего изобретения перед стадией b) по меньшей мере один, предпочтительно все, полученные в стадии a) компоненты предварительно нагреваются до температуры от 50 до 150°C, предпочтительно от 60 до 150°C, предпочтительно от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 150°C.

Предпочтительно полученный в стадии b) реакционный раствор, предпочтительно после стадии b) и перед стадией c), предварительно нагревается до температуры от 50 до 165°C, предпочтительно от 60 до 165°C, предпочтительно от 70 до 165°C, предпочтительно от 80 до 165°C. Предпочтительно полученный в стадии b) реакционный раствор, предпочтительно после стадии b) и перед стадией c), предварительно нагревается до температуры от 50 до 160°C, предпочтительно от 60 до 160°C, предпочтительно от 70 до 160°C, предпочтительно от 80 до 160°C. Предпочтительно полученный в стадии b) реакционный раствор, предпочтительно после стадии b) и перед стадией c), предварительно нагревается до температуры от 50 до 150°C, предпочтительно от 60 до 150°C, предпочтительно от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 150°C.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученные в стадии a) компоненты в стадии b) для получения реакционного раствора смешиваются до содержания углеводов от 5 до 50 вес.% (сухого вещества, далее также TS, углевода в расчете на общий вес реакционного раствора), и содержания фруктозы от 40 до 100 вес.% (фруктозы в сухом состоянии вещества, в расчете на углеводы в сухом состоянии вещества), и затем реагируют в реакторе согласно технологической стадии c).

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученный в стадии a) водный, содержащий фруктозу исходный раствор и при необходимости полученная водная возвращаемая содержащая фруктозу фракция перед стадией b) предварительно нагревается до температуры от 50° до 165°C, предпочтительно от 60 до 165°C, предпочтительно от 70 до 165°C, предпочтительно от 80 до 165°C, предпочтительно до температуры от 50 до 160°C, предпочтительно от 60 до 160°C, предпочтительно от 70 до 160°C, предпочтительно от 80 до 160°C, предпочтительно до температуры от 50 до 150°C, предпочтительно от 60 до 150°C, предпочтительно от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 150°C и по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор, предпочтительно по меньшей мере один гомогенный катализатор на основе минеральной кислоты, отдельно от этого перед стадией b) предварительно нагревается до температуры от 50 до 165°C, предпочтительно от 60 до 165°C, предпочтительно от 70 до 165°C, предпочтительно от 80 до 165°C, предпочтительно до температуры от 50 до 160°C, предпочтительно от 60 до 160°C, предпочтительно от 70 до 160°C, предпочтительно от 80 до 160°C, предпочтительно до температуры от 50 до 150°C, предпочтительно от 60 до 150°C, предпочтительно от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 150°C, и предварительно нагретые компоненты в стадии b) смешиваются для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.% (TS углеводов в расчете на общий вес реакционного раствора), и с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (фруктозы в сухом состоянии вещества в расчете на TS углеводов).

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученный в стадии a) водный содержащий фруктозу исходный раствор и полученная водная возвращаемая содержащая фруктозу фракция перед стадией b) предварительно нагреваются до температуры от 50 до 165°C, предпочтительно от 60 до 165°C, предпочтительно от 70 до 165°C, предпочтительно от 80 до 165°C, предпочтительно до температуры от 50 до 160°C, предпочтительно от 60 до 160°C, предпочтительно от 70 до 160°C, предпочтительно от 80 до 160°C, предпочтительно до температуры от 50 до 150°C, предпочтительно от 60 до 150°C, предпочтительно от 70 до 150°C, предпочтительно от 80 до 150°C и по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор, предпочтительно по меньшей мере один гомогенный катализатор на основе минеральной кислоты, смешивается с предварительно нагретыми компонентами в стадии b) для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.% (TS углеводов в расчете на общий вес реакционного раствора), и с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (фруктозы в сухом состоянии вещества в расчете на TS углеводов).

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения концентрация по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора, предпочтительно по меньшей мере одного гомогенного катализатора на основе минеральной кислоты, составляет от 0,5 до 5 вес.%, предпочтительно от 0,75 до 3 вес.%, предпочтительно от 1 до 2,5 вес.% (в каждом случае вес.% в расчете на общий вес реакционного раствора). Концентрация по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора, предпочтительно по меньшей мере одного гомогенного катализатора на основе минеральной кислоты, предпочтительно составляет ниже 5 вес.%, предпочтительно ниже 4 вес.%, предпочтительно ниже 3 вес.%, предпочтительно ниже 2 вес.% (в каждом случае вес.% в расчете на общий вес реакционного раствора). Концентрация по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора, предпочтительно по меньшей мере одного гомогенного катализатора на основе минеральной кислоты, предпочтительно составляет свыше 0,5 вес.%, предпочтительно свыше 0,75 вес.%, предпочтительно свыше 1 вес.% (в каждом случае вес.% в расчете на общий вес реакционного раствора).

В предпочтительном варианте исполнения по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор представляет собой гомогенный катализатор на основе минеральной кислоты.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор выбирается из соляной кислоты (HCl), серной кислоты (H_2SO_4), фосфорной кислоты (H_3PO_4), алифатических или ароматических карбоновых кислот и алифатических или ароматических сульфоновых кислот. В предпочтительном варианте исполнения по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор представляет собой серную кислоту (H_2SO_4). В дополнительном предпочтительном варианте исполнения по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор представляет собой соляную кислоту (HCl). В дополнительном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор представляет собой фосфорную кислоту (H_3PO_4). В дополнительном предпочтительном варианте исполнения по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор представляет собой органическую кислоту, в частности, алифатическую или ароматическую карбоновую кислоту, например щавелевую кислоту, уксусную кислоту или бензойную кислоту или алифатическую или ароматическую сульфоновую кислоту.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание углеводов в реакционном растворе в стадии b) составляет от 5 до 50 вес.%, предпочтительно от 5 до 45 вес.%, предпочтительно от 7,5 до 40 вес.%, предпочтительно от 7,5 до 35 вес.%, предпочтительно от 10 до 30 вес.% (в каждом случае TS в расчете на общий вес реакционного раствора).

В предпочтительном варианте исполнения содержание фруктозы в реакционном растворе составляет от 40 до 100 вес.%, предпочтительно от 70 до 100 вес.%, предпочтительно от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 до 100 вес.%, предпочтительно от 40 до 99 вес.%, предпочтительно от 45 до 99 вес.%, предпочтительно от 50 до 95 вес.%, предпочтительно от 45 до 90 вес.%, предпочтительно от 50 до 85 вес.% (в каждом случае TS фруктозы в расчете на долю углеводов в сухом состоянии вещества, то есть, всех имеющихся в реакционном растворе углеводов).

В особенно предпочтительном варианте исполнения смешение используемых для получения реакционного раствора компонентов, то есть, в частности, водного содержащего фруктозу исходного раствора, при необходимости водной возвращаемой содержащей фруктозу фракции, и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора проводится в смесительном устройстве и/или в трубопроводе. Смесительное устройство и реакторная система непрерывного действия могут представлять собой пространственно разделенные конструкционные блоки, которые соединены друг с другом по меньшей мере одним трубопроводом, они также могут представлять собой разделенные, но сведенные воедино конструкционные узлы одного устройства.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения превращение фруктозы в HMF в стадии c) протекает на протяжении времени от 0,1 до 20 мин, в частности от 0,1 до 15 мин, в частности от 8 до 13 мин, в частности, от 4 до 10 мин, в частности от 8 до 10 мин, предпочтительно от 0,1 до 8 мин, предпочтительно от 0,2 до 7 мин, предпочтительно от 0,5 до 5 мин, предпочтительно от 1 до 4 мин, предпочтительно от 1 до 3 мин. Превращение фруктозы в HMF в стадии c) предпочтительно происходит на протяжении времени не более 10 мин, предпочтительно не более 9 мин, предпочтительно не более 8 мин, предпочтительно не более 7 мин, предпочтительно не более 5 мин, предпочтительно не более 4 мин, предпочтительно не более 3 мин.

В особенно предпочтительном варианте исполнения превращение в стадии c) происходит при температуре от 130 до 150°C, в частности при 140°C, в течение периода времени от 8 до 10 мин, в частности 9 мин.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения превращение фруктозы в HMF в стадии c) протекает с регулированием степени конверсии фруктозы от 1 до 40 мол.%, предпочтительно от 5 до 35 мол.%, предпочтительно от 10 до 30 мол.%, предпочтительно от 15 до 25 мол.%, предпочтительно от 20 до 25 мол.%. Превращение фруктозы в HMF в стадии c) предпочтительно проводится с регулированием степени конверсии фруктозы не выше 40 мол.%, предпочтительно не выше 35 мол.%, предпочтительно не выше 30 мол.%, предпочтительно не выше 25 мол.%, предпочтительно не выше 20 мол.%.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения HMF-селективность в стадии c) составляет от 60 до 100 мол.%, предпочтительно от 65 до 100 мол.%, предпочтительно от 70 до 100 мол.%, предпочтительно от 75 до 100 мол.%, предпочтительно от 80 до 100 мол.%, предпочтительно от 85 до 100 мол.%, предпочтительно от 90 до 100 мол.%. HMF-селективность в стадии c) предпочтительно составляет по меньшей мере 60 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 65 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 75 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 85 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мол.%.

В связи с настоящим изобретением HMF-селективность получается в расчете на долю прореагировавшей фруктозы, причем доли других углеводов, в частности глюкозы, не учитываются.

В особенно предпочтительном варианте исполнения применяемая в стадии c) реакторная система непрерывного действия выполнена в виде системы трубчатого реактора. Подобная реакторная система непрерывного действия представляет собой известную специалисту реакторную систему. В особенно предпочтительном варианте исполнения может применяться также реакторная система непрерывного

действия, в частности реакторная система Konti, с незначительным обратным перемешиванием. В особенно предпочтительном варианте исполнения в качестве реакторной системы непрерывного действия может использоваться реактор с пульсирующим потоком (PFR). В предпочтительном варианте исполнения реакторная система непрерывного действия также может быть выполнена в виде проточной трубы, реактора с мешалкой или каскада реакторов с мешалкой.

В особенно предпочтительном варианте исполнения стадии с) проводится при температуре от 80 до 165°C, в частности от 80 до 160°C, в частности от 80 до 150°C, в частности от 85 до 165°C, в частности от 90 до 160°C, в частности от 130 до 155°C, в частности от 135 до 153°C, в частности от 140 до 150°C, в частности от 80 до 145°C, в частности от 100 до 145°C, в особенности при 140°C.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения давление в реакторной системе непрерывного действия в стадии с) для превращения присутствующей в реакционном растворе фруктозы в НМФ регулируется так, чтобы избежать кипения реакционного раствора. Давление в реакторной системе непрерывного действия для превращения присутствующей в реакционном растворе фруктозы в НМФ предпочтительно регулируется на величину от 0,1 до 15 МПа.

Изобретением предусматривается, что степень конверсии фруктозы в стадии с) регулируется на величину от 1 до 40 мол.%. Согласно изобретению это производится при температуре от 60 до 165°C. Согласно изобретению в рамках предварительно заданных в соответствии с изобретением параметров предпочтительно возможно достижение целенаправленно заданных степеней конверсии фруктозы, в частности, применением заданной реакционной температуры, по обстоятельствам в предпочтительном варианте исполнения также продолжительности реакции, для стадии с). Посредством этих параметров также можно отрегулировать предпочтительную НМФ-селективность. В предпочтительном согласно изобретению варианте регулирование желательной степени конверсии фруктозы, и при необходимости НМФ-селективности, может быть проведено посредством отбора образцов во время исполнения способа, анализа образцов и последующего расчета желательных для достижения действительных для полученных или требующих корректирования значений степени конверсии фруктозы, и по обстоятельствам желательной НМФ-селективности.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения температура смеси продуктов в стадии d) регулируется на величину от 20 до 80°C, предпочтительно от 25 до 70°C, предпочтительно от 30 до 60°C, предпочтительно от 30 до 55°C, предпочтительно от 30 до 50°C, предпочтительно от 30 до 45°C, предпочтительно от 30 до 40°C, предпочтительно точно на 80°C, предпочтительно точно на 70°C, предпочтительно точно на 60°C, предпочтительно точно на 55°C, предпочтительно точно на 50°C, предпочтительно точно на 45°C, предпочтительно точно на 40°C, предпочтительно точно на 35°C, предпочтительно точно на 30°C. Температура смеси продуктов в стадии d) предпочтительно регулируется на величину не выше 75°C, предпочтительно не выше 70°C, предпочтительно не выше 60°C, предпочтительно не выше 55°C, предпочтительно не выше 50°C, предпочтительно не выше 45°C, предпочтительно не выше 40°C, предпочтительно не выше 35°C.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения температура смеси продуктов в стадии d) регулируется в промежутке времени от 0,1 до 10 мин, предпочтительно от 0,1 до 9 мин, предпочтительно от 0,1 до 8 мин, предпочтительно от 0,2 до 7 мин, предпочтительно от 0,2 до 6 мин, предпочтительно от 0,5 до 5 мин, предпочтительно от 0,5 до 4 мин, предпочтительно от 0,5 до 3 мин. Температура смеси продуктов предпочтительно регулируется за время не более 10 мин, предпочтительно не более 9 мин, предпочтительно не более 8 мин, предпочтительно не более 7 мин, предпочтительно не более 6 мин, предпочтительно не более 5 мин, предпочтительно не более 4 мин, предпочтительно не более 3 мин, предпочтительно не более 2 мин, предпочтительно не более 1 мин, предпочтительно не более 0,5 мин.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученная в стадии d) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества от 5 до 50 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученная в стадии d) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества от 5 до 70 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученная в стадии d) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества по меньшей мере 5 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученная в стадии d) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества не выше 70 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученная в стадии d) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества по меньшей мере 10 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученная в стадии d) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества не более 60 вес.%. В дополнительном предпочтительном варианте исполнения полученная в стадии d) смесь продуктов перед стадией e) имеет содержание сухого вещества от 20 до 50 вес.%, предпочтительно от 25 до 50 вес.%, предпочтительно от 25 до 45 вес.%, предпочтительно от 30 до 45 вес.%, предпочтительно от 30 до 40 вес.%.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения полученная в стадии d) смесь продуктов перед стадией e) подвергается концентрированию до содержания сухого вещества от 10 до 70 вес.%.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения полученная в стадии d) смесь продуктов перед стадией e) подвергается концентрированию до содержания сухого вещества по меньшей мере 5, предпочтительно по меньшей мере 10 вес.%. В дополнительном предпочтительном варианте исполнения полученная в стадии d) смесь продуктов перед стадией e) подвергается концентрированию до содержания сухого вещества не выше 70, предпочтительно не выше 60 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание сухого вещества в полученной в стадии d) смеси продуктов регулируется на величину от 5 до 70 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание сухого вещества в полученной в стадии d) смеси продуктов регулируется на величину по меньшей мере 5 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание сухого вещества в полученной в стадии d) смеси продуктов регулируется на величину не более 70 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание сухого вещества в полученной в стадии d) смеси продуктов регулируется на величину по меньшей мере 10 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание сухого вещества в полученной в стадии d) смеси продуктов регулируется на величину не более 60 вес.%.

Содержание воды в полученной в стадии d) смеси продуктов перед стадией e) предпочтительно регулируется на величину от 50 до 80 вес.%, предпочтительно от 50 до 75 вес.%, предпочтительно от 55 до 75 вес.%, предпочтительно от 55 до 70 вес.%, предпочтительно от 60 до 70 вес.%.

Содержание воды в полученной в стадии d) смеси продуктов перед стадией e) предпочтительно регулируется на величину от 30 до 95 вес.%.

Содержание жидкости в полученной в стадии d) смеси продуктов перед стадией e) предпочтительно регулируется на величину от 30 до 95 вес.%.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения вводимая в стадию e) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества от 5 до 70 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения вводимая в стадию e) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества от 10 до 60 вес.%. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения вводимая в стадию e) смесь продуктов имеет содержание сухого вещества от 15 до 55 вес.%.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография представляет собой хроматографию на ионообменных смолах, в частности катионообменных смолах.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография, в частности хроматография на ионообменных смолах, в частности хроматография на катионообменных смолах, представляет собой ионообменную хроматографию, в частности катионообменную хроматографию.

Очистка полученной в стадии d) смеси продуктов предпочтительно выполняется в непрерывном режиме с использованием хроматографии согласно стадии e). Под непрерывной хроматографией предпочтительно подразумевается также симулированная противоточная хроматография, например, такая как хроматография с псевдодвижущимся слоем (SMB).

Методы непрерывной хроматографии являются общеизвестными для специалиста. Например, патентный документ US 2011/0137084 A1 показывает принцип действия SMB-метода. Другие подходящие хроматографические методы описаны в работе авторов A. Rajendran и др.; J. Chromatogr. A, 1216 (2009), стр. 709-738.

Системы с псевдодвижущимся слоем (SMB), соответственно SMB-системы, например, такие как Последовательная SMB (SSMB), Импульсная/усовершенствованная SMB (ISMB) или Новая MCI (NMCI), позволяют благоприятным образом проводить разделение и выделение четырех описываемых фракций в непрерывном эксплуатационном режиме.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография, в частности хроматография на ионообменных смолах, в стадии e) представляет собой метод хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SMB), метод последовательной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SSMB) или усовершенствованный метод хроматографии с псевдодвижущимся слоем, соответственно импульсной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB). Предпочтительной в стадии e) хроматографией, в частности, хроматографией на ионообменных смолах, является метод хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SMB), метод последовательной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SSMB), усовершенствованный метод хроматографии с псевдодвижущимся слоем, соответственно импульсной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB) или Новый MCI-метод (NMCI). Применением метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SMB), метода последовательной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SSMB), усовершенствованного метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB) или Нового MCI-метода (NMCI) в стадии e) благоприятным образом можно проводить очистку полученной в стадии d) смеси продуктов для отделения HMF-фракции, углеводнокислотной фракции, фракции фруктозы и фракции левулиновой и муравьиной кислот в непрерывном рабочем режиме.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография, в частности хроматография на ионообменных смолах, в частности на катионообменных смолах, в стадии e)

представляет собой одноступенчатый метод.

Хроматография, в частности хроматография на ионообменных смолах, в частности хроматография на катионообменных смолах, в стадии е) предпочтительно представляет собой многоступенчатый способ, предпочтительно двухступенчатый метод.

Хроматография, в частности хроматография на ионообменных смолах, в частности на катионообменных смолах, в стадии е) включает многие ступени, предпочтительно по меньшей мере две ступени, предпочтительно по меньшей мере три ступени, предпочтительно ровно две ступени, предпочтительно ровно три ступени.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения это приводит в стадии е) в первой ступни хроматографии к отделению по меньшей мере одной фракции, предпочтительно ровно одной фракции, в частности НМФ-фракции или углеводно-кислотной фракции, предпочтительно по меньшей мере двух фракций, предпочтительно ровно двух фракций, предпочтительно точно трех фракций.

В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в стадии е) во второй ступени хроматографии это имеет результатом выделение по меньшей мере одной фракции, предпочтительно точно одной фракции, предпочтительно по меньшей мере двух фракций, предпочтительно ровно двух фракций, предпочтительно точно трех фракций, в частности углеводно-кислотной фракции, фракции фруктозы и фракции леулиновой и муравьиной кислот, или НМФ-фракции, фракции фруктозы и фракции леулиновой и муравьиной кислот.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в отношении первой ступени хроматографии в стадии е) речь идет о методе хроматографии, выбранном из группы, состоящей из метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SMB), метода последовательной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SSMB), усовершенствованного метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB) и нового MCI-метода (NMCI).

В отношении первой ступени хроматографии в стадии е) речь предпочтительно идет об усовершенствованном методе хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB). Это предпочтительно обеспечивает в стадии е) в первой ступени выделение по меньшей мере одной фракции, предпочтительно точно одной фракции, в частности НМФ-фракции или углеводно-кислотной фракции, посредством метода хроматографии, выбранного из группы, состоящей из метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SMB), метода последовательной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SSMB), усовершенствованного метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB) и нового MCI-метода (NMCI), предпочтительно посредством усовершенствованного метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в отношении второй ступени хроматографии в стадии е) речь предпочтительно идет о методе хроматографии, выбранном из группы, состоящей из метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SMB), метода последовательной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SSMB), усовершенствованного метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB) и нового MCI-метода (NMCI).

В отношении первой ступени хроматографии в стадии е) речь предпочтительно идет о новом MCI-методе (NMCI). В стадии е) во второй ступени это приводит к отделению по меньшей мере одной фракции, предпочтительно точно одной фракции, предпочтительно по меньшей мере двух фракций, предпочтительно точно двух фракций, предпочтительно по меньшей мере трех фракций, предпочтительно точно трех фракций, в частности, углеводно-кислотной фракции, фракции фруктозы и фракции леулиновой и муравьиной кислот, или НМФ-фракции, фракции фруктозы и фракции леулиновой и муравьиной кислот, посредством метода хроматографии, выбранного из группы, состоящей из метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SMB), метода последовательной хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SSMB), усовершенствованного метода хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB) и нового MCI-метода (NMCI), предпочтительно посредством нового MCI-метода (NMCI).

В частности, предпочтительным является по меньшей мере двухступенчатое хроматографическое разделение, при котором в первой ступени отделяется НМФ-фракция. В альтернативном варианте, в первой ступени также может быть отделена углеводно-кислотная фракция. Первая ступень по меньшей мере двухступенчатого хроматографического разделения предпочтительно представляет собой метод с псевдодвижущимся слоем (ISMB). Вторая ступень по меньшей мере двухступенчатого хроматографического разделения предпочтительно представляет собой новый MCI-метод (NMCI).

В частности, предпочтительным является двухступенчатое хроматографическое разделение, при котором в первой ступени отделяется НМФ-фракция. В альтернативном варианте, в первой ступени также может быть отделена углеводно-кислотная фракция. Первая ступень двухступенчатого хроматографического разделения предпочтительно представляет собой метод с псевдодвижущимся слоем (ISMB). Вторая ступень двухступенчатого хроматографического разделения предпочтительно представляет собой новый MCI-метод (NMCI). Во второй ступени двухступенчатого хроматографического разделения предпочтительно отделяются друг от друга фракция леулиновой и муравьиной кислот, фракция фруктозы и углеводно-кислотная фракция. В альтернативном варианте, во второй ступени двухступенчатого

хроматографического разделения отделяются друг от друга фракция левоулиновой и муравьиной кислот, фракция фруктозы и НМФ-фракция. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография, в частности хроматография на ионообменных смолах, в стадии е) представляет собой хроматографию на катионообменных смолах.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография, в частности хроматография на ионообменных смолах, в стадии е) выполняется с использованием катионообменных смол в H^+ -форме.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения хроматографии, в частности, хроматографии на ионообменных смолах, в частности, на катионообменных смолах, предшествует фильтрация смеси продуктов, предпочтительно через подходящий фильтр или подходящую систему фильтров, и обесцвечивание и/или очистка смеси продуктов, предпочтительно обесцвечивание и/или очистка посредством активированного угля. Фильтрация смеси продуктов предпочтительно выполняется через подходящий фильтр или подходящую систему фильтров, и обесцвечивание и/или очистка смеси продуктов проводится, например, через активированный уголь после стадии d). Фильтрация смеси продуктов предпочтительно выполняется через подходящий фильтр или подходящую систему фильтров, и обесцвечивание и/или очистка смеси продуктов проводится, например, через активированный уголь, перед стадией е). В особенно предпочтительном варианте исполнения после технологической стадии с), в частности, после технологической стадии d), и перед стадией е) в произвольной последовательности могут проводиться фильтрация через подходящий фильтр или подходящую систему фильтров, обесцвечивание и/или очистка смеси продуктов, в частности через активированный уголь, концентрирование, и при необходимости еще одна фильтрация через подходящий фильтр или подходящую систему фильтров. В особенно предпочтительном варианте исполнения после стадии с), в частности после стадии d), и перед стадией е) сначала проводится фильтрация через подходящий фильтр или подходящую систему фильтров, затем обесцвечивание и/или очистка, в частности через активированный уголь, затем концентрирование, и при необходимости повторная фильтрация через подходящий фильтр или подходящую систему фильтров, в этой последовательности.

В результате фильтрации смеси продуктов через подходящий фильтр или подходящую систему фильтров и обесцвечивания и/или очистки, например через активированный уголь, из смеси продуктов удаляются нежелательные побочные продукты, в частности растворимые и нерастворимые гуминовые вещества. Удалением нежелательных побочных продуктов, в частности растворимых и нерастворимых гуминовых веществ, удлиняется срок службы материалов, используемых для хроматографии, в частности хроматографии на ионообменных смолах, в частности на катионообменных смолах, в частности смолы.

В одном предпочтительном варианте исполнения хроматография, в частности хроматография на ионообменных смолах, проводится в стадии е) при температуре от 40 до 80°C, предпочтительно от 40 до 70°C, предпочтительно от 40 до 60°C, предпочтительно от 50 до 80°C, предпочтительно от 50 до 70°C, предпочтительно от 50 до 60°C, предпочтительно от 60 до 80°C, предпочтительно от 60 до 70°C.

Отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f) фракция фруктозы предпочтительно непрерывно возвращается в технологическую стадию а). При этом отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), фракция фруктозы благоприятным образом по большей части, предпочтительно полностью, освобождена от образовавшейся левоулиновой кислоты. В дополнительном варианте исполнения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), фракция фруктозы благоприятным образом по большей части, предпочтительно полностью, освобождена от образовавшихся левоулиновой и муравьиной кислот.

В особенно предпочтительном варианте исполнения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), фракция фруктозы, при необходимости после концентрирования, непрерывно полностью возвращается в стадию а). В дополнительном предпочтительном варианте исполнения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), фракция фруктозы непрерывно, при необходимости после концентрирования, по меньшей мере частично, в частности по меньшей мере на 70%, в частности по меньшей мере на 80%, в частности по меньшей мере на 90%, в частности по меньшей мере на 95%, в частности по меньшей мере на 98%, в частности по меньшей мере на 99%, возвращается в стадию а) (в каждом случае количество в вес.% возвращаемой фракции фруктозы в расчете на отделенную в стадии е), предпочтительно полученную в стадии f), фракцию фруктозы).

В особенно предпочтительном варианте исполнения отношение фруктозы к глюкозе в возвращаемой фракции фруктозы является не меньшим, чем в полученном в стадии а) водном содержащем фруктозу исходном растворе.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), углеводно-кислотная фракция имеет достаточно высокую чистоту, в частности, не содержит ингибиторы ферментации, чтобы она непосредственно, при необходимости после концентрирования, могла быть использована в качестве питания (питательного материала) в ферментативных процессах, в частности для получения этанола, в частности спиртовым

брожением, а также в качестве исходного материала в химических процессах, в частности окисления глюкозы до глюконовой кислоты.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), углеводно-кислотная фракция используется для получения этанола, в частности, спиртовым брожением, в частности для получения биоэтанола и для получения глюконовой кислоты.

Поэтому настоящее изобретение представляет также способ получения питательного материала для ферментативных процессов, в частности получения этанола, в частности, спиртовым брожением, или для получения глюконовой кислоты, в рамках которого способ согласно настоящему изобретению с технологическими стадиями а)-е), предпочтительно а)-f), проводится с получением углеводно-кислотной фракции, которая может использоваться в качестве питательного материала или исходного вещества.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения исполнения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), углеводно-кислотная фракция используется для получения этанола, в частности, для спиртового брожения, в частности для получения биоэтанола.

В особенно предпочтительном варианте исполнения представлен способ получения этанола, в частности спиртовым брожением, в рамках которого соответствующий изобретению способ, в частности, с технологическими стадиями а)-е), предпочтительно а)-f), проводится с получением углеводно-кислотной фракции, причем полученная углеводно-кислотная фракция используется для получения этанола, в частности, спиртовым брожением, в частности для получения биоэтанола.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения, в случае применения серной кислоты в качестве гомогенного кислотного катализатора, предпочтительно катализатора на основе минеральной кислоты, в соответствующем изобретению способе серная кислота отделяется в стадии е) в виде серно-кислотной фракции, и полученная в стадии f) сернокислотная фракция используется для получения этанола, в частности, спиртовым брожением, в частности, для получения биоэтанола.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), углеводно-кислотная фракция используется для получения глюконовой кислоты, при необходимости после концентрирования.

В одном особенно предпочтительном варианте исполнения представлен способ получения глюконовой кислоты, который включает соответствующий изобретению способ, в частности технологические стадии а)-е), предпочтительно а)-f), в частности для получения углеводно-кислотной фракции, которая используется для получения глюкозы и для последующего окисления глюкозы до глюконовой кислоты.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), фракция левулиновой и муравьиной кислот используется для выделения левулиновой и муравьиной кислот. В дополнительном предпочтительном варианте исполнения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f) фракция левулиновой и муравьиной кислот используется для выделения левулиновой кислоты. В дополнительном предпочтительном варианте исполнения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f) фракция левулиновой и муравьиной кислот используется для выделения муравьиной кислоты.

Поэтому настоящее изобретение также относится к способу получения левулиновой кислоты, муравьиной кислоты или левулиновой кислоты и муравьиной кислоты, причем исполняется способ, включающий стадии а)-е), предпочтительно а)-f), согласно настоящему изобретению, и в стадии f) получают левулиновую кислоту, муравьиную кислоту или левулиновую кислоту и муравьиную кислоту.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f) HMF-фракция непосредственно, при необходимости после концентрирования, то есть, без необходимости в трудоемкой дополнительной очистке, подвергается окислению в дополнительной стадии до 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA).

Поэтому настоящее изобретение относится также к способу получения FDCA, включающему стадии а)-е), предпочтительно а)-f), согласно настоящему изобретению, причем отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f) HMF-фракция, предпочтительно непосредственно, при необходимости после концентрирования и без необходимости в трудоемкой дополнительной очистке, подвергается окислению до FDCA.

Согласно изобретению отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии f), углеводно-кислотная фракция включает по меньшей мере 20 вес.% содержащейся в смеси продуктов глюкозы (в каждом случае TS в расчете на смесь продуктов).

Согласно изобретению углеводно-кислотная фракция содержит от 0,8 до 100 вес.% глюкозы, от 0 до 99,2 вес.% фруктозы, не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,5 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.% левулиновой и муравьиной кислот и не более 10 вес.%, предпочтительно не более 5 вес.%, предпочтительно не более 2 вес.%, более предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,5 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.% HMF (в каждом случае TS, в расчете на сумму анализированных компонентов (глюкозы, фруктозы, левулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA))). Согласно изобретению углеводно-кислотная фракция предпочтительно содержит не более 10 вес.%, более предпочтительно не более 5 вес.% HMF.

Согласно изобретению отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии ф), фракция фруктозы содержит по меньшей мере 70 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, содержащейся в смеси продуктов фруктозы (в каждом случае TS в расчете на смесь продуктов).

Согласно изобретению фракция фруктозы содержит от 0 до 60 вес.% глюкозы, от 40 до 100 вес.% фруктозы, не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,5 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.% леулиновой кислоты, не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1,5 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,5 вес.%, предпочтительно не более 0,25 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.%, муравьиной кислоты и не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1,5 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,8 вес.%, предпочтительно не более 0,6 вес.%, предпочтительно не более 0,4 вес.%, предпочтительно не более 0,2 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.%, HMF (в каждом случае TS, в расчете на сумму анализированных компонентов (глюкозы, фруктозы, леулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA))). Согласно изобретению фракция фруктозы предпочтительно содержит не более 2 вес.% HMF. Согласно изобретению фракция фруктозы предпочтительно содержит не более 2 вес.% леулиновой кислоты. В особенно предпочтительном варианте исполнения отношение фруктозы к глюкозе в фракции фруктозы является не меньшим, чем в полученном в стадии а) водном, содержащем фруктозу исходном растворе.

Согласно изобретению отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии ф), фракция леулиновой и муравьиной кислот содержит по меньшей мере 60 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 65 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 70 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 90 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 95 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 98 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 99 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 99,5 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 99,8 вес.%, предпочтительно 100 вес.% содержащихся в смеси продуктов леулиновой и муравьиной кислот (в каждом случае TS, в расчете на смесь продуктов).

Согласно изобретению фракция леулиновой и муравьиной кислот содержит от 50 до 100 вес.%, предпочтительно от 60 до 100 вес.%, предпочтительно более предпочтительно от 65 до 100 вес.%, предпочтительно от 70 до 100 вес.%, предпочтительно от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 до 100 вес.%, предпочтительно от 98 до 100 вес.%, предпочтительно от 99 до 100 вес.%, предпочтительно от 99,5 до 100 вес.%, предпочтительно от 99,7 до 100 вес.% леулиновой и муравьиной кислот (в каждом случае TS, в расчете на сумму анализированных компонентов (глюкозы, фруктозы, леулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA))). Согласно изобретению фракция леулиновой и муравьиной кислот предпочтительно содержит по меньшей мере 50 вес.% леулиновой кислоты, более предпочтительно по меньшей мере 60 вес.% леулиновой кислоты, более предпочтительно по меньшей мере 70 вес.% леулиновой кислоты.

Отделенная в стадии е), предпочтительно полученная в стадии ф), HMF-фракция согласно изобретению содержит по меньшей мере 70 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 80 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 98 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 99 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 99,5 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 99,8 вес.%, предпочтительно 100 вес.% содержащегося в смеси продуктов HMF (в каждом случае TS, в расчете на смесь продуктов).

Согласно изобретению HMF-фракция содержит от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 85 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 до 100 вес.%, предпочтительно от 98 до 100 вес.%, предпочтительно от 99 до 100 вес.%, предпочтительно от 99,5 до 100 вес.%, предпочтительно от 99,7 до 100 вес.% HMF и не более 16 вес.%, предпочтительно не более 14 вес.%, предпочтительно не более 12 вес.%, предпочтительно не более 10 вес.%, предпочтительно не более 8 вес.%, предпочтительно не более 6 вес.%, предпочтительно не более 4 вес.%, предпочтительно не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.% леулиновой и муравьиной кислот, не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,8 вес.%, предпочтительно не более 0,6 вес.%, предпочтительно не более 0,4 вес.%, предпочтительно не более 0,2 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.%, глюкозы, и не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,8 вес.%, предпочтительно не более 0,6 вес.%, предпочтительно не более 0,4 вес.%, предпочтительно не более 0,2 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.% фруктозы (в каждом случае TS, в расчете на сумму анализированных компонентов (глюкозы, фруктозы, леулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA))).

В одном предпочтительном варианте исполнения в соответствующем изобретению способе, в частности, в ходе проведения стадий а)-е), предпочтительно а)-ф), не применяются никакие органические растворители.

В одном предпочтительном варианте исполнения соответствующий изобретению способ, в частности в ходе проведения стадий а)-е), предпочтительно а)-ф), исполняется не в условиях с пониженным содержанием кислорода.

В одном предпочтительном варианте исполнения реакционный раствор не доводится до температу-

ры от 80 до 165°C посредством нагнетания пара.

В связи с настоящим изобретением под реактором с пульсирующим потоком (PFR) понимается так называемая труба идеального вытеснения, то есть трубчатый реактор, в котором имеет место течение в пробковом режиме. Подобный реактор в особенности отличается тем, что не происходят никакие перемешивание, обратное течение или завихрения пропускаемого реакционного раствора, но скорее равномерное течение с параллельно протекающим превращением веществ. В частности, реактор с пульсирующим потоком обеспечивает то, что каждое подаваемое в реактор с пульсирующим потоком вещество, в частности, каждый вводимый компонент, непрерывно подвергается преобразованию в одинаковых условиях, то есть, все компоненты претерпевают преобразования в течение одинаковой продолжительности времени.

Согласно изобретению, под "водной возвращаемой содержащей фруктозу фракцией" подразумевается получаемая из проводимой согласно соответствующему изобретению способу хроматографии, в частности хроматографии на ионообменных смолах, в частности на катионообменных смолах, водная фракция непрореагировавшей фруктозы, которая по существу, предпочтительно полностью, освобождена от образующихся во время преобразования фруктозы побочных продуктов, в частности, леулиновой и муравьиной кислот и гуминовых веществ. При этом полученная водная фракция имеет непрореагировавшую фруктозу столь высокой чистоты, что она в предпочтительном варианте исполнения непосредственно, при необходимости после концентрирования, то есть, без дополнительной очистки, возвращается в технологическую стадию а) и после смешения с водным содержащим фруктозу исходным раствором и по меньшей мере одним гомогенным кислотным катализатором используется для преобразования в НМФ. Поскольку в этом предпочтительном варианте исполнения при иницировании соответствующего изобретению способа сначала еще не имеется водная возвращаемая содержащая фруктозу фракция, в этом случае вместо нее предпочтительно применяется соответственно увеличенное количество водного содержащего фруктозу исходного раствора.

В связи с настоящим изобретением под "регулированием степени конверсии фруктозы" подразумевается, что применяемые для преобразования фруктозы в НМФ реакционные параметры, в частности реакционная температуры и продолжительность реакции в реакторе, выбираются так, чтобы происходило только ограниченное преобразование фруктозы максимально на 40 мол.%, благодаря чему может достигаться высокая НМФ-селективность и тем самым связанное с этим незначительное образование побочных продуктов.

Под термином "и/или" в связи с настоящим изобретением подразумевается, что все члены одной группы, которые объединены выражением "и/или", как альтернативные друг другу, так и в каждом случае согласованные между собой, раскрываются в любой комбинации. Для выражения "А, В и/или С" это значит, что под этим должен пониматься следующий объем раскрытия: А, или В, или С, или (А и В), или (А и С), или (В и С), или (А и В и С).

В связи с настоящим изобретением, под термином "включающий" подразумевается, что дополнительно к элементам, определенно охватываемым термином, могут быть присовокуплены еще другие, четко не указанные элементы. В связи с настоящим изобретением под этим термином также понимается, что включены только определенно указанные элементы, и не имеются никакие дополнительные элементы. В этом особенном варианте исполнения значение термина "включающий" равнозначно термину "состоящий из". Более того, термин "включающий" охватывает также совокупности, которые наряду с определенно указанными элементами содержат также другие не указанные элементы, которые, однако, функционально и качественно имеют подчиненную природу. В этом варианте исполнения термин "включающий" является равнозначным термину "по существу состоящий из".

Дополнительные предпочтительные варианты исполнения следуют из зависимых пунктов формулы изобретения.

Настоящее изобретение иллюстрируется посредством нижеследующих примеров и сопроводительных фигур.

Фиг. 1 показывает технологическую схему соответствующего изобретению способа с отдельным предварительным нагреванием раствора углеводов и кислотного катализатора перед смешением компонентов.

Фиг. 2 показывает технологическую схему соответствующего изобретению способа с совместным предварительным нагреванием компонентов после смешения компонентов.

Фиг. 3 показывает технологическую схему соответствующего изобретению способа со смешением раствора углеводов и кислотного катализатора перед реактором без предшествующего нагревания.

Фиг. 4 показывает ход реакции согласно примеру 1, 18,5 вес.% раствора углеводов возвращаются из хроматографии, 0,75 вес.% серной кислоты, 150°C, VWZ (время пребывания, то есть, продолжительность преобразования согласно технологической стадии с)) 6 мин. При этом указаны углеродный баланс (6), НМФ-селективность (7), степень конверсии фруктозы (8), муравьиная кислота (9), леулиновая кислота (10).

Фиг. 5 показывает ход реакции согласно примеру 2; 20 вес.% углевода, 0,75 вес.% серной кислоты,

150°C, VWZ 6 мин. При этом указаны углеродный баланс (6), НМФ-селективность (7), степень конверсии фруктозы (8), муравьиная кислота (9), левулиновая кислота (10).

Фиг. 6 показывает ход реакции согласно примеру 3; 15 вес.% углевода, 0,5 вес.% серной кислоты, 153°C, VWZ 7 мин. При этом указаны углеродный баланс (6), НМФ-селективность (7), степень конверсии фруктозы (8), муравьиная кислота (9), левулиновая кислота (10).

Фиг. 7 показывает ход реакции согласно примеру 4; 25 вес.% углевода, 0,75 вес.% серной кислоты, 150°C, VWZ 6 мин. При этом указаны углеродный баланс (6), НМФ-селективность (7), степень конверсии фруктозы (8), муравьиная кислота (9), левулиновая кислота (10).

Фиг. 8 показывает ход реакции согласно примеру 5; 15 вес.% углевода (с 23 ч повышение до 20 вес.% углевода), 1,0 вес.% серной кислоты, 140°C, VWZ 9 мин. При этом указаны углеродный баланс (6), НМФ-селективность (7), степень конверсии фруктозы (8), муравьиная кислота (9), левулиновая кислота (10).

Фиг. 9 показывает результат окисления НМФ-раствора из соответствующего изобретению способа. НМФ=5-гидроксиметилфурфурол (25), НМСА=5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота (29), FFCA=5-формил-2-фуранкарбоновая кислота (26), FDCA=2,5-фурандикарбоновая кислота (27), FDC=2,5-фурандикарбоксальдегид(28), степень конверсии по NaOH-кривой (30).

Фиг. 10 схематически показывает проведение двухступенчатого хроматографического разделения содержащей НМФ смеси продуктов с низким содержанием сухого вещества на НМФ-фракцию (экстракт), фракцию фруктозы (Р-фракция), фракцию левулиновой и муравьиной кислот (Q-фракция) и углеводно-кислотную фракцию (R-фракция). 13МВ=импульсная хроматография с псевдодвижущимся слоем, NMCI=новая MCI.

Фиг. 11 схематически показывает проведение двухступенчатого хроматографического разделения содержащей НМФ смеси продуктов с низким содержанием сухого вещества на углеводно-кислотную фракцию (рафинат), фракцию левулиновой и муравьиной кислот (Р-фракция), НМФ-фракцию (Q-фракция) и фракцию фруктозы (R-фракция). ISMB=импульсная хроматография с псевдодвижущимся слоем, NMCI=новая MCI.

Фиг. 12 схематически показывает проведение двухступенчатого хроматографического разделения содержащей НМФ смеси продуктов с высоким содержанием сухого вещества на НМФ-фракцию (экстракт), фракцию фруктозы (Р-фракция), фракцию левулиновой и муравьиной кислот (Q-фракция) и углеводно-кислотную фракцию (R-фракция). 13МВ=импульсная хроматография с псевдодвижущимся слоем, NMCI=новая MCI.

Фиг. 13 схематически показывает проведение двухступенчатого хроматографического разделения содержащей НМФ смеси продуктов с высоким содержанием сухого вещества на углеводно-кислотную фракцию (рафинат), фракцию левулиновой и муравьиной кислот (Р-фракция), НМФ-фракцию (Q-фракция) и фракцию фруктозы (R-фракция). ISMB=импульсная хроматография с псевдодвижущимся слоем, NMCI=новая MCI.

Примеры

А) Общая экспериментальная методика согласно фиг. 2

В качестве реакционного раствора служит раствор углеводов с переменным отношением "фруктоза/глюкоза" в серной кислоте с концентрацией 0,5-1,0 вес.%. Содержание углеводов составляет от 15 до 25% сухого вещества (TS, в расчете на общий вес реакционного раствора).

Реакционный раствор с помощью HPLC-насоса (от прибора для жидкостной хроматографии высокого давления) нагнетается сначала через двухтрубный теплообменник (внутренний диаметр 3 мм, длина 1614 мм, объем 11,4 мл) и затем в непрерывно действующий трубчатый реактор (внутренний диаметр 6 мм, длина 630 мм, объем 17,8 мл) (Фиг. 2, альтернативный вариант исполнения с отдельным предварительным нагреванием согласно фиг. 1). При этом термостатирование двухтрубного теплообменника производится посредством этиленгликоля как теплоносителя для работы термостата. Термостатирование собственно реактора производится посредством электрического нагрева в форме нагревательного рукава. При этом температурный зонд для регулирования нагревательного рукава находится внутри нагревательного рукава примерно на половине высоты. Контрольные измерения показали, что в применяемом диапазоне времени пребывания существует максимальная разность температур между температурным зондом в нагревательном рукаве и температурой реакционного раствора в реакторе (по измерению в реакционном растворе в середине трубы). В каждом случае регистрировалась температура регулирования нагревательного рукава. После зоны нагревания реактора непосредственно следует переход в зону охлаждения (двухтрубный теплообменник с внутренним диаметром 6 мм, длиной 400 мм, объемом 11,3 мл). Внутри зоны охлаждения смесь продуктов охлаждается от реакционной температуры до около 50°C, после чего раствор профильтровывается через металлокерамический фильтр (с шириной пор 7 мкм) и собирается. Давление в реакционной системе регулируется с помощью управляемого обратного клапана так, что предотвращается кипение реакционного раствора (и тем самым выделение газа) (около 0,5-0,6 МПа при температуре реакции 150°C).

В)

Пример 1: Синтез НМФ с возвращаемым из хроматографии раствором фруктозы (18,5 вес.%) при 150°C в 0,75%-ной кислоте

Раствор углеводов с концентрацией 18,5 вес.% (согласно вышеуказанному разделу А) (86,1% фруктозы, 13,8% глюкозы, 0,75 вес.% серной кислоты), в котором 100% доли углеводов состоят из возвращенной из процесса хроматографического разделения фракции фруктозы, сначала предварительно нагревали до 80°C и затем подвергали преобразованию в непрерывном режиме в стадии с) при температуре 150°C и времени пребывания (в расчете на зону нагревания) 6 мин, при продолжительности эксперимента 25 ч. В ходе реакции регулярно отбирали образцы и анализировали состав с помощью HPLC. Фиг. 4 показывает полученный результат в отношении степени конверсии фруктозы, селективности и углеродного баланса (углеродный баланс = $(\Sigma[\text{непрореагировавший сахар, НМФ и муравьиная кислота (в молях)}]) \times 100 / \text{введенный сахар (в молях)}$). Глюкоза при выбранных реакционных условиях существенного преобразования не претерпела, поэтому селективность соотносится с преобразованной фруктозой.

Состав смеси продуктов на протяжении всего периода времени эксперимента был постоянным. Степень конверсии фруктозы (8) составляла около 20%, НМФ-селективность (7) составляла около 83%, и углеродный баланс (6) был при 97%. Недостающие 3% углеродного баланса обуславливаются аналитически не зарегистрированными промежуточными и побочными продуктами, помимо прочего, такими как растворимые и нерастворимые гуминовые вещества.

Пример 2: Синтез НМФ с 20%-ным раствором углеводов при 150°C с 0,75%-ной кислотой

Раствор углеводов с концентрацией 20 вес.% (согласно вышеуказанному разделу А) (80% фруктозы, 20% глюкозы) в серной кислоте с концентрацией 0,75 вес.% сначала предварительно нагревали до температуры 80°C и затем подвергали преобразованию в непрерывном режиме в стадии с) при температуре 150°C и времени пребывания (в расчете на зону нагревания) 6 мин, при продолжительности эксперимента 40 ч. В ходе реакции регулярно отбирали образцы и анализировали состав с помощью HPLC. Фиг. 5 показывает полученный результат в отношении степени конверсии фруктозы, селективности и углеродного баланса.

Состав смеси продуктов на протяжении всего периода времени эксперимента был постоянным. Степень конверсии фруктозы (8) составляла около 19%, НМФ-селективность (7) составляла около 84%, и углеродный баланс (6) при 98,6%. Недостающие 1,4% углеродного баланса обуславливаются аналитически не зарегистрированными промежуточными и побочными продуктами помимо прочего, такими как растворимые и нерастворимые гуминовые вещества.

Пример 3: Синтез НМФ с 15%-ным раствором углеводов при 153°C с 0,5%-ной кислотой

Раствор углеводов с концентрацией 15 вес.% (согласно вышеуказанному разделу А) (80% фруктозы, 20% глюкозы) в серной кислоте с концентрацией 0,5 вес.% сначала предварительно нагревали до температуры 75°C, и затем подвергали преобразованию в непрерывном режиме в стадии с) при температуре 153°C и времени пребывания (в расчете на зону нагревания) 7 минут, при продолжительности эксперимента 68 часов. В ходе реакции регулярно отбирали образцы и анализировали состав с помощью HPLC. Фиг. 6 показывает полученный результат в отношении степени конверсии фруктозы, селективности и углеродного баланса.

Состав смеси продуктов на протяжении всего периода времени эксперимента был постоянным. Степень конверсии фруктозы (8) составляла около 20%, НМФ-селективность (7) составляла около 80%, и углеродный баланс (6) при 98%. Недостающие 2% углеродного баланса обуславливаются аналитически не зарегистрированными промежуточными и побочными продуктами, помимо прочего, такими как растворимые и нерастворимые гуминовые вещества.

Пример 4: Синтез НМФ с 25%-ным раствором углеводов при 150°C с 0,75%-ной кислотой

Раствор углеводов с концентрацией 25 вес.% (согласно вышеуказанному разделу А) (80% фруктозы, 20% глюкозы) в серной кислоте с концентрацией 0,75 вес.% сначала предварительно нагревали до температуры 80°C и затем подвергали преобразованию в непрерывном режиме в стадии с) при температуре 150°C и времени пребывания (в расчете на зону нагревания) 6 мин, при продолжительности эксперимента 31 ч. В ходе реакции регулярно отбирали образцы и анализировали состав с помощью HPLC. Фиг. 7 показывает полученный результат в отношении степени конверсии фруктозы, селективности и углеродного баланса.

Состав смеси продуктов на протяжении всего периода времени эксперимента был постоянным. Степень конверсии фруктозы (8) составляла около 19,5%, НМФ-селективность (7) составляла около 81%, и углеродный баланс (6) при 98%. Недостающие 2% углеродного баланса обуславливаются аналитически не зарегистрированными промежуточными и побочными продуктами, помимо прочего, такими как растворимые и нерастворимые гуминовые вещества.

Пример 5: Синтез НМФ с 15(20)%-ным раствором углеводов при 140°C с 1,0%-ной кислотой

Раствор углеводов с концентрацией 15 вес.% (согласно вышеуказанному разделу А) (80% фруктозы, 20% глюкозы) в серной кислоте с концентрацией 1,0 вес.% сначала предварительно нагревали до температуры 75°C и затем подвергали преобразованию в непрерывном режиме в стадии с) при темпера-

туре 140°C и времени пребывания (в расчете на зону нагревания) 9 мин, при продолжительности эксперимента 23 ч. После 23 ч концентрацию углеводов в подаваемом материале повысили до 20 вес.% и реакцию продолжали в течение дополнительных 12 ч при неизменных в остальном условиях. В ходе реакции регулярно отбирали образцы и анализировали состав с помощью HPLC. Фиг. 8 показывает полученный результат в отношении степени конверсии фруктозы, селективности и углеродного баланса.

Состав смеси продуктов на протяжении всего периода времени эксперимента был постоянным. Степень конверсии фруктозы (8) составляла около 19,5%, HMF-селективность (7) составляла около 81%, и углеродный баланс (6) при 98%. Недостающие 2% углеродного баланса обуславливаются аналитически не зарегистрированными промежуточными и побочными продуктами, помимо прочего, такими как растворимые и нерастворимые гуминовые вещества.

Пример 6: Непрерывное разделение содержащей HMF смеси продуктов методом двухступенчатой хроматографии

I) Выделение HMF-фракции в первой ступени и выделение остальных фракций во второй ступени

Полученную в стадии d) смесь продуктов отрегулировали на низкое содержание сухого вещества 17 вес.%. Смесь продуктов, которая включала 7,8 вес.% HMF, 1,8 вес.% левулиновой кислоты, <0,1 вес.% муравьиной кислоты, 63,9 вес.% фруктозы, 22,5 вес.% глюкозы и 4 вес.% кислоты, разделяют в стадии e) в непрерывном режиме методом двухступенчатой хроматографии при 60°C на четыре фракции.

В первой ступени смесь продуктов разделяется посредством ISMB-системы на 50 л хроматографической смолы Diaion UBK 530 (фирмы Mitsubishi Chemical) в H⁺-форме с водой в качестве элюента и соотношением "вода/смесь продуктов" 1,84 на HMF-фракцию (экстракт), а также фракцию рафината (фиг. 10).

Для HMF-фракции были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 93,9%, левулиновая кислота: 12,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 0,0%, глюкоза: 0,0%, кислота: 0,0%.

Затем фракцию рафината после концентрирования разделяют во второй ступени посредством NMCI-системы на 141 л хроматографической смолы Diaion UBK 530 в H⁺-форме с водой в качестве элюента и соотношением "вода/смесь продуктов" 4,51 на фракцию фруктозы (P-фракцию), фракции левулиновой и муравьиной кислот (Q-фракцию), а также углеводно-кислотную фракцию (R-фракцию) (фиг. 10).

Для фракции фруктозы были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 2,0%, левулиновая кислота: 0,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 80,3%, глюкоза: 35,2%, кислота: 0,0%.

Для фракции левулиновой и муравьиной кислот были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 4,0%, левулиновая кислота: 73,7%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 0,5%, глюкоза: 0,0%, кислота: 0,0%.

Для углеводно-кислотной фракции были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 0,0%, левулиновая кислота: 14,4%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 19,2%, глюкоза: 64,0%, кислота: 100,0%.

II) Выделение углеводно-кислотной фракции в первой ступени и выделение остальных фракций во второй ступени

Полученную в стадии d) смесь продуктов отрегулировали на низкое содержание сухого вещества 17 вес.%. Смесь продуктов, которая включала 7,8 вес.% HMF, 1,8 вес.% левулиновой кислоты, <0,1 вес.% муравьиной кислоты, 63,9 вес.% фруктозы, 22,5 вес.% глюкозы и 4 вес.% соли, разделяют в стадии e) в непрерывном режиме методом двухступенчатой хроматографии при 60°C на четыре фракции.

В первой ступени подаваемый материал разделяется посредством ISMB-системы на 135 л хроматографической смолы Diaion UBK 530 (фирмы Mitsubishi Chemical) в H⁺-форме с водой в качестве элюента и соотношением "вода/смесь продуктов" 3,111 на углеводно-кислотную фракцию (рафинат), а также фракцию экстракта (фиг. 11).

Для углеводно-кислотной фракции были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 4,0%, левулиновая кислота: 0,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 15,1%, глюкоза: 43,1%, кислота: 95,9%.

Затем фракцию экстракта после концентрирования разделяют во второй ступени посредством NMCI-системы на 190 л хроматографической смолы Diaion UBK 530 в H⁺-форме с водой в качестве элюента и соотношением "вода/смесь продуктов" 7,49 на фракцию левулиновой и муравьиной кислот (P-фракцию), HMF-фракцию (Q-фракцию), а также фракцию фруктозы (R-фракцию) (фиг. 11).

Для фракции левулиновой и муравьиной кислот были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 6,9%, левулиновая кислота: 79,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 0,0%, глюкоза: 0,0%, кислота: 0,0%.

Для HMF-фракции были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 82,2%, левулиновая кислота: 0,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 0,0%, глюкоза: 0,0%, кислота: 1,3%.

Для фракции фруктозы были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответст-

венное содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 6,9%, левоулиновая кислота: 21,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 84,9%, глюкоза: 57,0%, кислота: 2,8%.

III) Выделение HMF-фракции в первой ступени и выделение остальных фракций во второй ступени

Полученную в стадии d) смесь продуктов отрегулировали на высокое содержание сухого вещества 55 вес.%. Смесь продуктов, которая включала 7,6 вес.% HMF, 1,7 вес.% левоулиновой кислоты, <0,1 вес.% муравьиной кислоты, 62,8 вес.% фруктозы, 23,3 вес.% глюкозы и 4,6 вес.% соли, разделяют в стадии e) в непрерывном режиме методом двухступенчатой хроматографии при 60°C на четыре фракции.

В первой ступени смесь продуктов разделяется посредством ISMB-системы на 14 л хроматографической смолы Diaion UBK 530 (фирмы Mitsubishi Chemical) в H⁺-форме с водой в качестве элюента и соотношением "вода/смесь продуктов" 1,84 на HMF-фракцию (экстракт), а также фракцию рафината (фиг. 12).

Для HMF-фракции были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 87,5%, левоулиновая кислота: 12,7%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 0,0%, глюкоза: 0,0%, кислота: 0,0%.

Затем фракцию рафината после концентрирования разделяют во второй ступени посредством NMC1-системы на 104 л хроматографической смолы Diaion UBK 530 в H⁺-форме с водой в качестве элюента и соотношением "вода/смесь продуктов" 5,42 на фракцию фруктозы (P-фракцию), фракцию левоулиновой и муравьиной кислот (Q-фракцию), а также углеводно-кислотную фракцию (R-фракцию) (фиг. 12).

Для фракции фруктозы были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 1,8%, левоулиновая кислота: 0,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 89,4%, глюкоза: 56,4%, кислота: 0,0%.

Для фракции левоулиновой и муравьиной кислот были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 0,7%, левоулиновая кислота: 74,8%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 0,1%, глюкоза: 0,0%, кислота: 2,2%.

Для углеводно-кислотной фракции были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 9,9%, левоулиновая кислота: 13,3%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 10,6%, глюкоза: 43,8%, кислота: 97,9%.

IV) Выделение углеводно-кислотной фракции в первой ступени и выделение остальных фракций во второй ступени

Полученную в стадии d) смесь продуктов отрегулировали на высокое содержание сухого вещества 55 вес.%. Смесь продуктов, которая включала 7,6 вес.% HMF, 1,7 вес.% левоулиновой кислоты, <0,1 вес.% муравьиной кислоты, 62,8 вес.% фруктозы, 23,3 вес.% глюкозы и 4,6 вес.% соли, разделяют в стадии e) в непрерывном режиме методом двухступенчатой хроматографии при 60°C на четыре фракции.

В первой ступени подаваемый материал разделяется посредством ISMB-системы на 39 л хроматографической смолы Diaion UBK 530 (фирмы Mitsubishi Chemical) в H⁺-форме с водой в качестве элюента и соотношением "вода/смесь продуктов" 3,67 на углеводно-кислотную фракцию (рафинат), а также фракцию экстракта (фиг. 13).

Для углеводно-кислотной фракции были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 6,4%, левоулиновая кислота: 0,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 10,4%, глюкоза: 37,3%, кислота: 99,1%.

Затем фракцию экстракта после концентрирования разделяют во второй ступени посредством NMC1-системы на 105 л хроматографической смолы Diaion UBK 530 в H⁺-форме с водой в качестве элюента и соотношением "вода/смесь продуктов" 7,49 на фракции левоулиновой и муравьиной кислот (P-фракцию), HMF-фракцию (Q-фракцию), а также фракцию фруктозы (R-фракцию) (фиг. 13).

Для фракции левоулиновой и муравьиной кислот были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 1,4%, левоулиновая кислота: 82,2%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 0,3%, глюкоза: 0,2%, кислота: 0,0%.

Для HMF-фракции были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 76,4%, левоулиновая кислота: 0,0%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 0,0%, глюкоза: 0,0%, кислота: 0,0%.

Для фракции фруктозы были получены следующие параметры выделения (в расчете на соответствующее содержание введенной в стадию d) смеси продуктов): HMF: 16,1%, левоулиновая кислота: 18,2%, муравьиная кислота: 0,0%, фруктоза: 89,7%, глюкоза: 62,8%, кислота: 1,0%.

Пример 7: Окисление HMF-раствора из соответствующего изобретению способа

Полученную из раствора фруктозы с концентрацией 10 вес.% (96% фруктозы, 2,3% глюкозы, 1,7% остальных сахаридов) смесь продуктов подвергли хроматографическому разделению. Полученная при этом HMF-фракция имеет чистоту 98,1 г/100 сухого вещества, и была сконцентрирована до концентрации 0,4 моль/л, и в эксперименте с окислением была преобразована в 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA) в следующих реакционных условиях.

Величина загрузки=500 г

C_{HMF}=0,4 моль/л

$C_{\text{катализатора}} = 5,94$ г/л (в расчете на сухое вещество катализатора)

Катализатор=5% Pt/1% Bi/C (фирма Degussa/Evonic)

$T = 60^{\circ}\text{C}$

$\text{pH} = 9,0$

Титрант=16 вес.% NaOH

Давление=атмосферное

$O_2 = 500$ мл/мин

Регулярно отбирали пробы и исследовали их состав с помощью HPLC (BIORAD, Aminex 87-H, 5 ммол/л H_2SO_4 , 50°C). Результаты эксперимента представлены в фиг. 9.

Введенный НМФ (25) удалось преобразовать полностью. Из полученного окислением раствора затем при снижении величины pH посредством соляной кислоты была выделена в осадок свободная 2,5-фурандикарбоновая кислота (27), высушена и проанализирована. Чистота полученной при этом FDCA составляла 98,2%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 5-гидроксиметилфурфурола (НМФ) в непрерывном процессе, включающий стадии:

а) получение водного, содержащего фруктозу исходного раствора и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора,

б) смешение водного, содержащего фруктозу исходного раствора и по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.% (углевода в состоянии сухого вещества в расчете на общий вес реакционного раствора) и с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (фруктозы в состоянии сухого вещества в расчете на углеводы в состоянии сухого вещества),

с) подачу полученного в стадии б) реакционного раствора в реакторную систему непрерывного действия и преобразование присутствующей в реакционном растворе фруктозы в НМФ при температуре от 80 до 165°C для получения содержащей НМФ смеси продуктов при регулировании степени конверсии фруктозы на величину от 1 до 40 мол.%,

д) регулирование температуры смеси продуктов на величину от 20 до 80°C и

е) очистку полученной в стадии д) смеси продуктов с использованием хроматографии для выделения по меньшей мере четырех фракций, включающих НМФ-фракцию, углеводно-кислотную фракцию, фракцию фруктозы и фракцию левулиновой и муравьиной кислот.

2. Способ по п.1, причем в стадии а) получают водный, содержащий фруктозу исходный раствор, водная, содержащая возвращаемую фруктозу фракция и по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор, в стадии б) водный, содержащий фруктозу исходный раствор, водная, содержащая возвращаемую фруктозу фракция и по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор смешиваются для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.% (углевода в состоянии сухого вещества в расчете на общий вес реакционного раствора) и с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (фруктозы в состоянии сухого вещества в расчете на углеводы в состоянии сухого вещества), и причем отделенная в стадии е) или полученная в стадии ф) фракция фруктозы непрерывно, по меньшей мере частично, возвращается в стадию а).

3. Способ по п.1 или 2, причем полученный в стадии б) реакционный раствор предварительно нагревается до температуры от 80 до 165°C .

4. Способ по п.1 или 2, причем перед стадией б) по меньшей мере один из образованных в стадии а) компонентов предварительно нагревается до температуры от 80 до 165°C .

5. Способ по одному из пп.1-4, причем концентрация по меньшей мере одного гомогенного кислотного катализатора составляет от 0,5 до 5 вес.% (вес.% в расчете на общий вес реакционного раствора).

6. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем по меньшей мере один гомогенный кислотный катализатор выбирается из серной кислоты, соляной кислоты, фосфорной кислоты, алифатических или ароматических карбоновых кислот и алифатических или ароматических сульфоновых кислот.

7. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем в способе не используются органические растворители.

8. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем преобразование фруктозы в НМФ в стадии с) производится в течение периода времени от 0,1 до 20 мин.

9. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем НМФ-селективность в стадии с) составляет от 60 до 100 мол.%.

10. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем хроматография представляет собой хроматографию на ионообменных смолах.

11. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем в отношении хроматографии, в частности хроматографии на ионообменных смолах, в стадии е) речь идет о методе хроматографии с псевдодвижущимся слоем (SMB), методе последовательной хроматографии с псевдодвижущимся слоем

(SSMB), усовершенствованном методе хроматографии с псевдодвижущимся слоем (ISMB) или методе новой MCI (NMCI).

12. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем хроматография в стадии е) является многоступенчатым методом.

13. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем хроматография в стадии е) представляет собой хроматографию на катионообменных смолах.

14. Способ по п.13, причем хроматография на катионообменных смолах в стадии е) выполняется с использованием катионообменных смол в H^+ -форме.

15. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем хроматографии предшествует фильтрация смеси продуктов, обесцвечивание и/или очистка смеси продуктов посредством активированного угля.

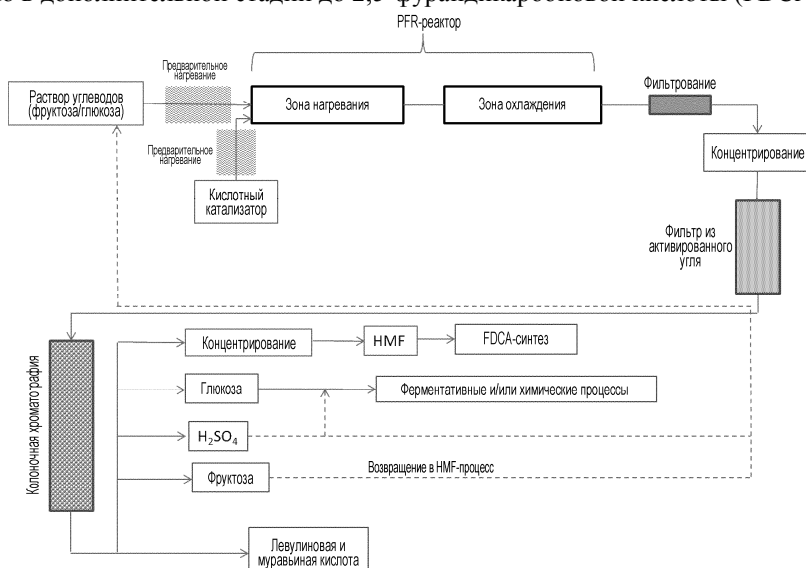
16. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем стадия е) проводится при температуре от 40 до 80°C.

17. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем полученная в стадии d) смесь продуктов перед стадией e) концентрируется до содержания сухого вещества от 20 до 50 вес.%.

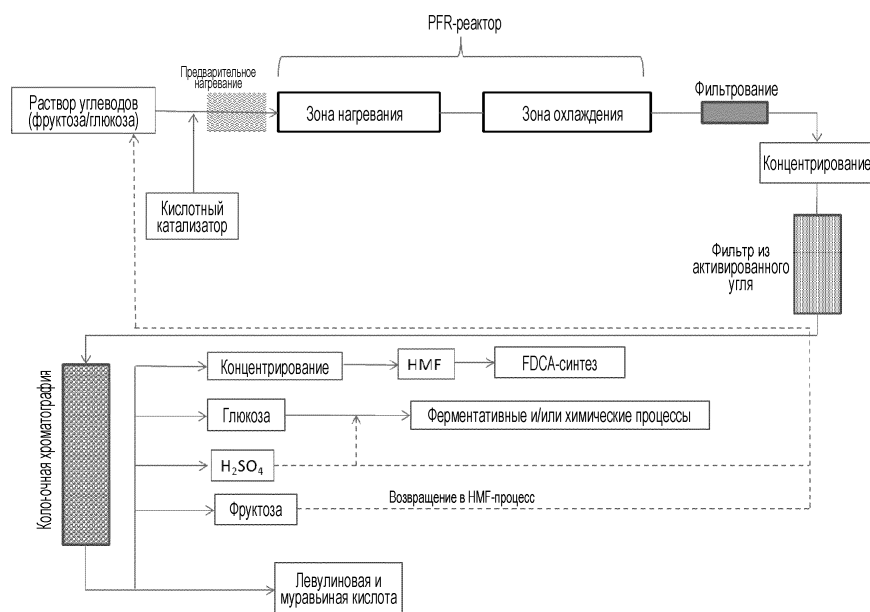
18. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем отделенная в стадии е) или полученная в стадии ф) углеводно-кислотная фракция используется для получения этанола.

19. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем отделенная в стадии е) или полученная в стадии ф) фракция левулиновой и муравьиной кислот используется для выделения левулиновой и муравьиной кислот.

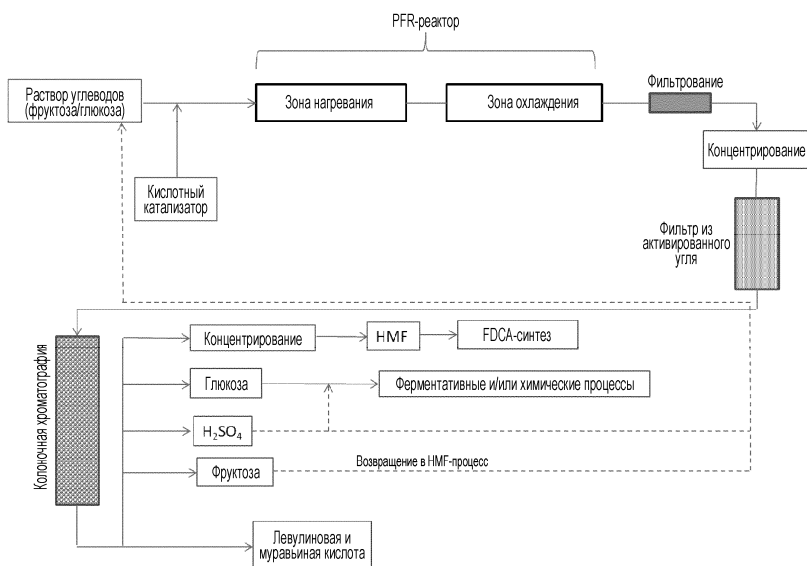
20. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем отделенный в стадии е) или полученный в стадии ф) HMF непосредственно и без необходимости в трудоемкой дополнительной очистке подвергается окислению в дополнительной стадии до 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA).



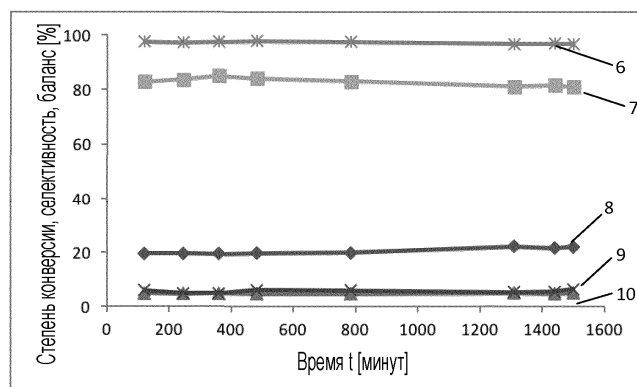
ФИГ. 1



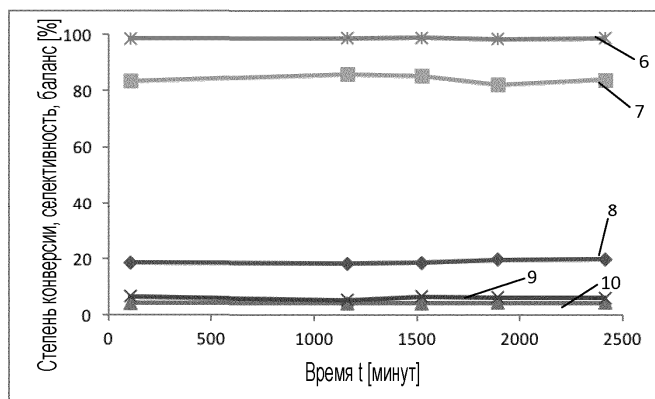
Фиг. 2



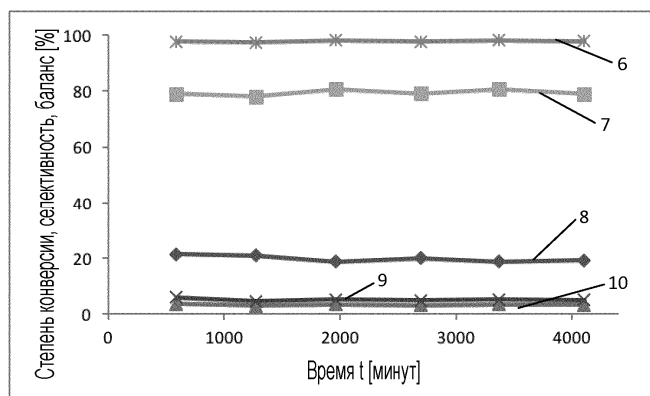
Фиг. 3



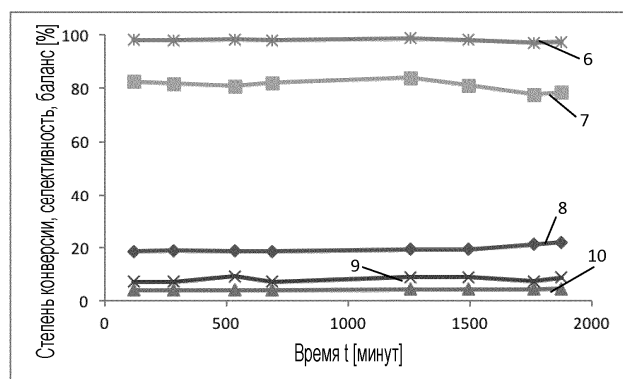
Фиг. 4



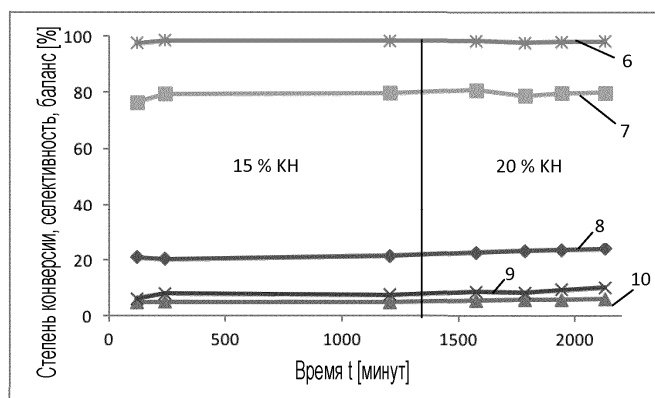
Фиг. 5



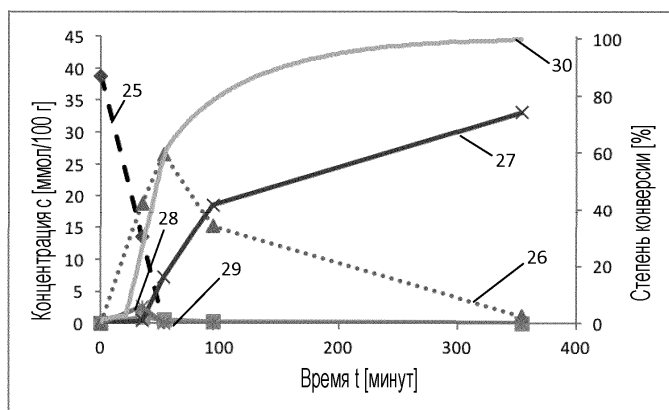
Фиг. 6



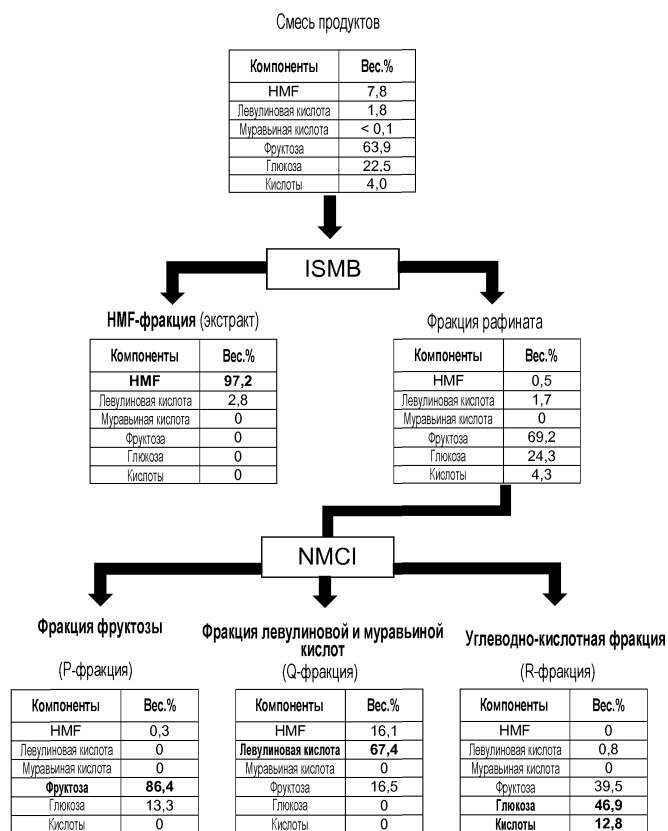
Фиг. 7



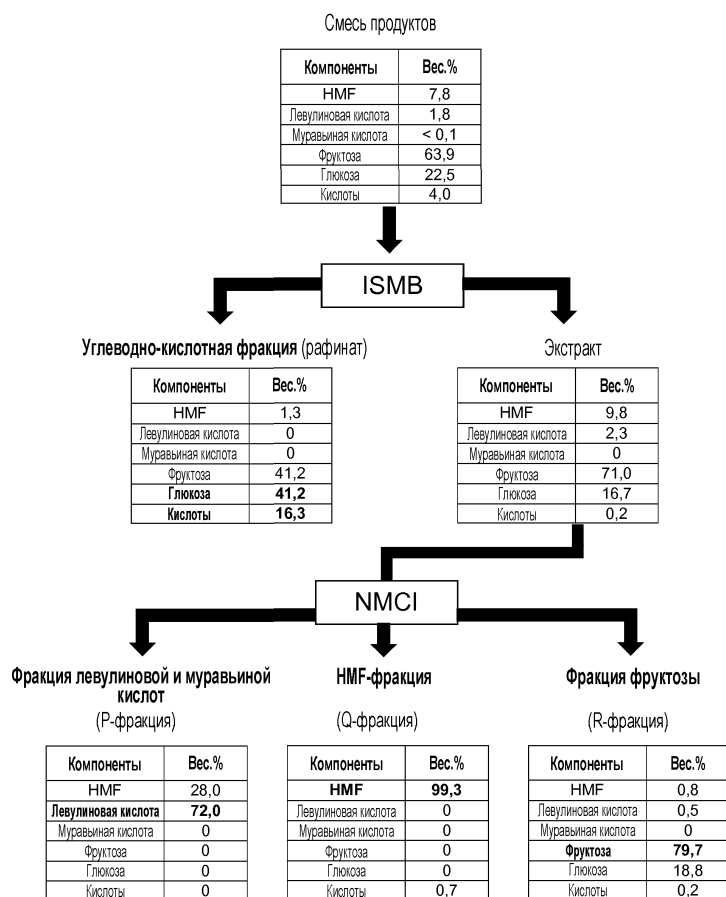
Фиг. 8



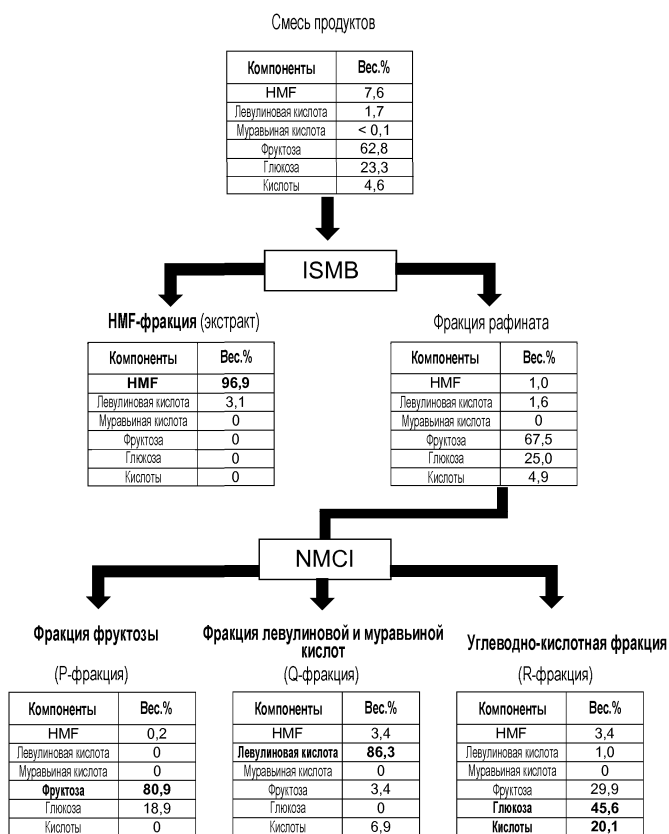
Фиг. 9



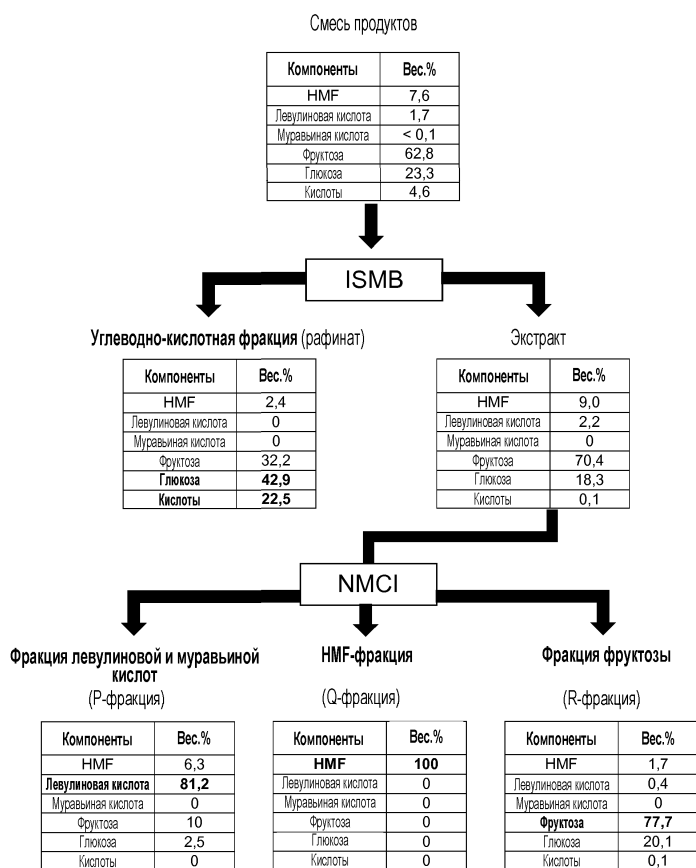
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2