

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202092881** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
2021.03.11

(51) Int. Cl. *C07D 307/46* (2006.01)  
*C07D 307/50* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2019.05.28

---

(54) **ПОЛУЧЕНИЕ НМФ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ СМЕСЬЮ СОЛИ И КИСЛОТЫ**

---

(31) 10 2018 208 510.2

(32) 2018.05.29

(33) DE

(86) PCT/EP2019/063862

(87) WO 2019/229080 2019.12.05

(71) Заявитель:  
ЗЮДЦУКЕР АГ (DE)

(72) Изобретатель:

Хаджи Бегли Алиреза, Крёнер

Кристине, Мантик Кай,

Рименшниттер Ральф (DE)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

---

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфуrolа (НМФ), в соответствии с которым проводят конверсию фруктозосодержащего компонента с использованием каталитической системы, содержащей раствор кислотно-солевой смеси, при температуре 90-200°C и получают НМФ-содержащую продуктивную смесь, при этом предпочтительно достигается высокая селективность по НМФ при одновременно заметно более низком образовании побочных продуктов.

**202092881**  
**A1**

**202092881**

**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-565713ЕА/026

### ПОЛУЧЕНИЕ НМФ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ СМЕСЬЮ СОЛИ И КИСЛОТЫ

Настоящее изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфуrolа (НМФ), в соответствии с которым проводят конверсию фруктозосодержащего компонента с использованием каталитической системы, содержащей раствор кислотно-солевой смеси, при температуре 90-200°C и получают НМФ-содержащую продуктивную смесь, при этом предпочтительно достигается высокая селективность по НМФ при одновременно заметно более низком образовании побочных продуктов.

5-гидроксиметилфурфуrol (НМФ) представляет собой многофункциональную молекулу с пятизвенной циклической ароматической системой, альдегидной группой и спиртовой группой. Множество функциональных возможностей делают эту молекулу универсальной химической платформой, которая может служить основой для большого числа других соединений. К соединениям, которые могут быть получены на основе НМФ, относятся, во-первых, химикаты, которые в настоящее время уже производятся в большом масштабе на базе нефтехимии, например, капролактамы или адипиновая кислота, а также соединения с высоким потенциалом применения, для получения которых до сих пор еще не разработана технология получения, такие как 2,5-фурандикарбоновая кислота (FDCA).

Несмотря на большой потенциал НМФ и FDCA, до сих пор отсутствуют экономичные, технически отработанные процессы получения этих соединений. Многофункциональность НМФ как одно из крупнейших преимуществ этой молекулы оказалась также основным недостатком синтеза с точки зрения возможности протекания побочных химических реакций. Прежде всего, НМФ нестабилен в водных системах в реакционных условиях, необходимых для синтеза (кислый pH, повышенная температура) и, с одной стороны, вступает в реакцию полимеризации с самим собой и/или с исходными материалами и промежуточными продуктами с образованием так называемых гуминов, которые являются растворимыми или не растворимыми в зависимости от длины цепи и приводят к окрашиванию реакционного раствора в цвет от коричневого до черного. Другой нежелательной побочной реакцией является катализируемая кислотой регидратация НМФ с образованием леулиновой и муравьиной кислоты, причем, в частности, леулиновая кислота может реагировать с НМФ с образованием дополнительных нежелательных побочных продуктов. Поэтому для максимально экономичного производства НМФ важно избегать, насколько это возможно, возникновения этой побочной реакции, а также последующей реакции НМФ и леулиновой кислоты.

В принципе, среди большого числа различных путей синтеза, которые описаны в уровне техники для получения НМФ, можно провести различие между однофазными и двухфазными реакционными системами. При обоих подходах могут использоваться как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы. В случае однофазных систем синтез НМФ,

помимо чисто водных систем, можно проводить также в органических растворителях, таких как, например, DMSO, DMF и сульфолан, или в ионных жидкостях. Хотя отказ от водных систем и приводит к лучшей селективности по HMF, если рассматривать чисто химическую реакцию, однако для удаления растворителя часто требуются высокие температуры, при которых может происходить термическое разложение HMF, что, в свою очередь, значительно снижает чистоту и выход HMF. Кроме того, при использовании безводных систем большую роль играет стоимость растворителя, а также аспекты безопасности и защиты окружающей среды. Невыгодным оказывается также то, что используемые для синтеза HMF гексозы, в частности, фруктоза и/или глюкоза, плохо растворяются во многих распространенных органических растворителях.

В двухфазных реакционных системах реакция гексозы с образованием HMF проводится в водной фазе, и образованный HMF непрерывно экстрагируют органическим растворителем. При этом растворитель не должен смешиваться с водой и должен иметь достаточно высокий коэффициент распределения HMF между водной и органической фазами, чтобы гарантировать эффективную экстракцию HMF. Так как, в частности, коэффициент распределения для большинства растворителей является не очень высоким, в таких системах часто необходимо использовать очень большое количество растворителя. Органическим растворителем, наиболее часто используемым в двухфазных реакционных системах, является метилизобутилкетон (MIBK), который при необходимости можно использовать в комбинации с модификатором фазы, таким как 2-бутанол. Однако, как уже указывалось для однофазных безводных реакционных систем, и в этом случае последующее удаление используемого растворителя(ей) оказывается проблематичным из-за высоких температур кипения подходящих растворителей.

В патенте EP 0230250 B1 описывается способ получения 5-гидроксиметилфурфуrolа, в том числе кристаллического продукта, с использованием только воды в качестве растворителя. В описанном периодическом процессе сахариды в водном растворе при температуре выше 100°C разлагают с помощью кислотного катализатора с получением смеси гексоз и HMF и затем образованный HMF отделяют от побочных продуктов в ионообменной колонке при температуре 35-85°C таким образом, чтобы помимо фракции HMF можно было извлечь фракцию сахараида, которую можно снова использовать для синтеза HMF описанным способом. Описанное в указанном документе превращение в периодическом режиме сопровождается высокой конверсией фруктозы и, как следствие, высокой концентрацией HMF в реакционном растворе, что в используемых условиях приводит к повышенному образованию побочных продуктов и продуктов разложения, что приводит к пониженному выходу HMF в расчете на количество прореагировавшей фруктозы.

Заявка WO 2013/106136 A1 описывает способ получения HMF и производных HMF из сахаров, включающий вторичное использование непрореагировавших сахаров, которые можно сразу же применять в ферментации до этанола. При этом содержащие гексозу растворы в водной фазе превращают в HMF путем катализируемой кислотой реакции

дегидратации, а затем содержащиеся в продуктовой смеси непрореагировавшие сахара удаляют из продуктовой смеси путем адсорбции и/или экстракции растворителем и используют в аэробном или анаэробном процессе ферментации для получения этанола. Рекомендуется проводить катализируемую кислотой реакцию дегидратации при температуре 175-205°C.

Документ WO 2015/113060 A2 описывает превращение фруктозосодержащих исходных материалов в HMF-содержащие продукты. Согласно описанному способу, фруктозу, воду, кислотный катализатор и по меньшей мере один дополнительный растворитель смешивают в реакционной зоне и путем выбора подходящих реакционных параметров приводят во взаимодействие на период примерно от 1 до 60 минут, чтобы выход HMF не превышал 80%. При достижении заданной конверсии компоненты реакции немедленно охлаждают, чтобы минимизировать образование нежелательных побочных продуктов.

Документ WO 2014/158554 описывает способ получения HMF или его производных из растворов, содержащих глюкозу и/или фруктозу, причем проводится катализируемая кислотой реакция дегидратации в условиях пониженного содержания кислорода. Это должно повысить стабильность HMF и предотвратить возможные реакции разложения, чтобы уменьшить образование нежелательных побочных продуктов. При необходимости добавляют антиоксиданты, чтобы предотвратить реакцию самоокисления HMF.

Li et al. (RSC Adv., 2017, 7, 14330-14336) описывают превращение глюкозы в HMF без изомеризации во фруктозу с помощью смеси соляной кислоты и хлорида натрия в системе вода/ $\gamma$ -валеролактон при температуре 140°C и времени реакции 60 минут. Однако, как уже упоминалось выше, здесь также последующее удаление растворителя из-за высокой точки кипения 205°C является проблематичным, так как разложение HMF начинается уже с температуры 170°C.

Для обеспечения рентабельного и эффективного способа получения HMF крайне важно по возможности предотвратить во время превращения фруктозосодержащего исходного раствора в HMF образование нежелательных побочных продуктов и разложение HMF, образованного в результате реакции дегидратации, путем выбора подходящих условий реакции и технологических стадий. Кроме того, экономически целесообразно отделить непрореагировавшую фруктозу от вредных побочных продуктов, образующихся в реакции дегидратации, и, таким образом, предоставить в максимально чистой форме для повторного использования в непрерывном производственном процессе.

Соответствующий способ экономически выгодного и эффективного получения HMF, предпочтительно в непрерывном процессе, до сих пор не известен из уровня техники.

Поэтому задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы устранить указанные недостатки и ограничения способов, известных из уровня техники, и предложить, в частности, экономически выгодный и эффективный способ высокоселективного

превращения фруктозы в НМФ, в частности, максимально избегая образования побочных продуктов.

Цель настоящего изобретения достигнута благодаря техническому решению, изложенному в формуле изобретения.

В частности, настоящее изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфуrolа (НМФ), включающему стадии:

а) подготовка фруктозосодержащего компонента и каталитической системы, содержащей раствор кислотно-солевой смеси,

б) смешение фруктозосодержащего компонента с каталитической системой для получения реакционного раствора,

с) превращение содержащейся в реакционном растворе фруктозы в НМФ при температуре от 90°C до 200°C для получения жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси и

д) получение жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси.

Таким образом, изобретение предлагает способ, в соответствии с которым 5-гидроксиметилфурфуrol (НМФ) получают путем селективной, предпочтительно высокоселективной конверсии фруктозы фруктозосодержащего компонента. Согласно изобретению, для конверсии фруктозы используется каталитическая система, содержащая раствор, в частности, водный раствор, кислотно-солевой смеси. Таким образом, настоящее изобретение предпочтительно предусматривает смешение фруктозосодержащего компонента с раствором, в частности, водным раствором, кислотно-солевой смеси и затем превращение содержащейся в реакционном растворе фруктозы в НМФ. Использование кислотно-солевой смеси для превращения содержащейся во фруктозосодержащем компоненте фруктозы в НМФ выгодно тем, что по сравнению с обычными способами получения НМФ, в которых в качестве катализатора используется, например, только серная кислота, достигается значительно более высокая селективность по НМФ и в то же время обеспечивается значительное снижение образования побочных продуктов и сопоставимые конверсии фруктозы. Так, в более предпочтительном варианте осуществления возможны конверсии фруктозы  $\geq 30\%$  при приемлемой селективности выше 80%. Кроме того, использование кислотно-солевой смеси позволяет также использовать более высокую концентрацию углеводов в реакционном растворе, а именно, в более предпочтительном варианте осуществления, до 40% углеводов в расчете на сухое вещество. Согласно изобретению, использование каталитической системы, содержащей раствор кислотно-солевой смеси, ведет к очень высокой селективности по НМФ, без необходимости, в более предпочтительном варианте осуществления, использования других катализаторов в гомогенной или гетерогенной форме. Кроме того, использование каталитической системы согласно изобретению приводит к значительно меньшему образованию гуминовых веществ, в частности, нерастворимого гумина, который при реализации обычных способов приводит к техническим проблемам из-за налипания и образования корки. Соответственно, предлагаемое изобретением использование кислотно-

солевой смеси, то есть каталитической системы, приводит, в частности, к значительно более высоким конверсиям фруктозы при приемлемой с экономической точки зрения селективности по НМФ.

В особенно предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению, в частности, реализация технологических стадий а) - d), позволяет достичь заметно более высокой селективности по НМФ, причем при пониженном образовании побочных продуктов по сравнению с уровнем техники при сопоставимых конверсиях фруктозы, в частности, благодаря снижению регидратации НМФ с образованием леулиновой кислоты и муравьиной кислоты.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления селективность по леулиновой кислоте в способе согласно изобретению, в частности, на стадиях а) - d) способа, составляет  $\leq 6\%$ , предпочтительно  $\leq 5\%$ , предпочтительно  $\leq 4\%$ , особенно предпочтительно  $\leq 3\%$  (в расчете на прореагировавшую фракцию фруктозы).

Каталитическая система согласно изобретению содержит раствор кислотно-солевой смеси, причем кислота предпочтительно является неорганической кислотой и/или органической кислотой, а соль предпочтительно является солью неорганической кислоты и/или органической кислоты.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления каталитическая система согласно изобретению содержит раствор кислотно-солевой смеси, причем кислота предпочтительно является неорганической кислотой, органической кислотой или смесью неорганической кислоты и органической кислоты.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления каталитическая система согласно изобретению содержит раствор кислотно-солевой смеси, причем соль предпочтительно является солью неорганической кислоты, солью органической кислоты или смесью солей неорганической кислоты и органической кислоты.

Особенно предпочтительно, неорганическая кислота выбрана из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, азотной кислоты и фосфорной кислоты, а органическая кислота выбрана из группы, состоящей из уксусной кислоты, лимонной кислоты, винной кислоты, щавелевой кислоты, гликолевой кислоты и глюконовой кислоты. Особенно предпочтительно, соль неорганической кислоты выбрана из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов, галогенидов щелочноземельных металлов, нитратов щелочных металлов, нитратов щелочноземельных металлов, сульфатов щелочных металлов, сульфатов щелочноземельных металлов, фосфатов щелочных металлов, фосфатов щелочноземельных металлов и их смесей, а соль органической кислоты выбрана из группы, состоящей из ацетатов, цитратов, тартратов, оксалатов, гликолятов, глюконатов и их смесей.

В предпочтительном варианте осуществления кислота, содержащаяся в каталитической системе согласно изобретению, является неорганической кислотой. Особенно предпочтительно, неорганическая кислота выбрана из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, азотной кислоты и фосфорной кислоты. Особенно

предпочтительно, неорганическая кислота представляет собой соляную кислоту или азотную кислоту. В следующем предпочтительном варианте осуществления кислота, содержащаяся в каталитической системе согласно изобретению, является органической кислотой. Особенно предпочтительно, органическая кислота выбрана из группы, состоящей из уксусной кислоты, лимонной кислоты, винной кислоты, щавелевой кислоты, гликолевой кислоты и глюконовой кислоты.

В предпочтительном варианте осуществления соль, содержащаяся в каталитической системе согласно изобретению, является солью неорганической кислоты. Особенно предпочтительно, соль выбрана из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов, галогенидов щелочноземельных металлов, нитратов щелочных металлов, нитратов щелочноземельных металлов, сульфатов щелочных металлов, сульфатов щелочноземельных металлов, фосфатов щелочных металлов, фосфатов щелочноземельных металлов и их смесей. Особенно предпочтительно, соль представляет собой хлорид натрия, нитрат натрия, хлорид кальция, хлорид магния или их смеси. В следующем предпочтительном варианте осуществления соль, содержащаяся в каталитической системе согласно изобретению, является солью органической кислоты. Особенно предпочтительно, соль выбрана из группы, состоящей из ацетатов, цитратов, тартратов, оксалатов, гликолятов, глюконатов и их смесей.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления раствор кислотно-солевой смеси является водным раствором. Согласно изобретению, предпочтительно реализовать способ в однофазной системе. Осуществление способа в двухфазной системе предпочтительно исключить. Предпочтительно не предусматривать никакого разделения фаз, в частности, никакого индуцированного разделения фаз. Каталитическая система согласно изобретению содержит, в частности, состоит из водного раствора кислотно-солевой смеси, причем кислота является неорганической кислотой, предпочтительно выбранной из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, азотной кислоты и фосфорной кислоты, а соль представляет собой соль неорганической кислоты, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из хлорида натрия, нитрата натрия, хлорида кальция и хлорида магния.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления каталитическая система согласно изобретению содержит в качестве соли хлорид натрия и соляную кислоту в качестве неорганической кислоты.

В следующем предпочтительном варианте осуществления каталитическая система согласно изобретению содержит в качестве соли нитрат натрия и азотную кислоту в качестве неорганической кислоты.

В следующем предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения каталитическая система согласно изобретению содержит соляную кислоту в качестве неорганической кислоты и хлорид кальция в качестве соли.

В следующем предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения каталитическая система согласно изобретению содержит соляную кислоту в качестве

неорганической кислоты и хлорид магния в качестве соли.

В следующем предпочтительном варианте осуществления соль является солью щелочного или щелочноземельного металла, в частности, солью щелочного металла, в частности, солью щелочноземельного металла.

Неожиданно оказалось, что со смесью азотной кислоты и нитрата натрия в качестве каталитической системы в способе по изобретению достигаются хорошие результаты в отношении селективности по НМФ, хотя нитраты до сих пор считались неподходящим катализатором для образования НМФ (см. примеры 4 и 6; Tao et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 357, 2012, 11-18; Tyrlik et al., *Starch/Stärke*, 47(5), 1995, 171-174).

В следующем варианте осуществления каталитическая система содержит, в частности, состоит из водного раствора кислотно-солевой смеси, причем кислота является органической кислотой, предпочтительно выбранной из группы, состоящей из уксусной кислоты, лимонной кислоты, винной кислоты, щавелевой кислоты, гликолевой кислоты и глюконовой кислоты, а соль представляет собой соль органической кислоты, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из ацетатов, цитратов, тартратов, оксалатов, гликолятов и глюконатов.

Концентрация кислотно-солевой смеси, то есть каталитической системы, в способе согласно изобретению предпочтительно составляет от 0,01 до 2,00 вес.%, предпочтительно от 0,05 до 1,75 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 1,5 вес.%, предпочтительно от 0,2 до 1,4 вес.%, предпочтительно от 0,3 до 1,3 вес.%, предпочтительно от 0,4 до 1,2 вес.%, предпочтительно от 0,5 до 1,1 вес.%, предпочтительно от 0,6 до 1,0 вес.%, предпочтительно от 0,75 до 0,9 вес.% (всегда в расчете на полный вес реакционного раствора, полученного на технологической стадии b)). Предпочтительно использовать каталитическую систему в концентрации не выше 2,0 вес.%, предпочтительно не выше 1,75 вес.%, предпочтительно не выше 1,5 вес.%, предпочтительно не выше 1,3 вес.%, предпочтительно не выше 1,0 вес.%, предпочтительно не выше 0,75 вес.%, предпочтительно не выше 0,5 вес.% (всегда в расчете на полный вес реакционного раствора, полученного на технологической стадии b)). Эти концентрации лежат заметно ниже концентраций, использовавшихся в предшествующем уровне техники. Однако неожиданно оказалось, что именно для этих низких концентраций кислотно-солевой смеси получается особенно высокая селективность по НМФ в сочетании с низким образованием побочных продуктов.

В предпочтительном варианте осуществления концентрация соли в реакционном растворе на стадии b) способа согласно изобретению составляет от  $1 \times 10^{-5}$  до 0,45 моль/л, предпочтительно от  $5 \times 10^{-5}$  до 0,4 моль/л, предпочтительно от  $1 \times 10^{-4}$  до 0,35 моль/л, предпочтительно от  $1 \times 10^{-3}$  до 0,3 моль/л, особенно предпочтительно от 0,01 до 0,25 моль/л.

В предпочтительном варианте осуществления концентрация кислоты в реакционном растворе на стадии b) способа согласно изобретению составляет от  $1 \times 10^{-6}$  до 0,35 моль/л, предпочтительно от  $8 \times 10^{-6}$  до 0,3 моль/л, предпочтительно от  $1 \times 10^{-5}$  до 0,25

моль/л, предпочтительно от  $1 \times 10^{-4}$  до 0,2 моль/л, особенно предпочтительно от  $1 \times 10^{-3}$  до 0,15 моль/л.

В каталитической системе согласно изобретению отношение соли к свободной кислоте в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), составляет от 0,8 до 10, предпочтительно от 1 до 9, предпочтительно от 1,2 до 8, предпочтительно от 1,5 до 7, предпочтительно от 2 до 6, предпочтительно от 2,3 до 5, предпочтительно от 2,5 до 4 (всякий раз в моль/моль).

При этом особенно предпочтительно, чтобы отношение анионов кислотно-солевой смеси к катионам соли кислотно-солевой смеси в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), составляло от 0,55 до 4, предпочтительно от 1,0 до 3,5, предпочтительно от 1,1 до 2,0, предпочтительно от 1,5 до 3, предпочтительно от 1,75 до 2,75, предпочтительно от 2 до 2,5 (всякий раз в моль/моль).

Согласно изобретению, концентрация анионов в каталитической системе в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), предпочтительно составляет от  $1 \times 10^{-5}$  до 0,6 моль/л, предпочтительно от  $8 \times 10^{-5}$  до 0,55 моль/л, предпочтительно от  $1 \times 10^{-4}$  до 0,53 моль/л, предпочтительно от  $1 \times 10^{-3}$  до 0,45 моль/л, предпочтительно от 0,01 до 0,35 моль/л, предпочтительно от 0,05 до 0,5 моль/л, предпочтительно от 0,1 до 0,4 моль/л, предпочтительно от 0,2 до 0,3 моль/л.

Согласно изобретению, концентрация катионов в каталитической системе в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), предпочтительно составляет от  $1 \times 10^{-5}$  до 0,45 моль/л, предпочтительно от  $5 \times 10^{-5}$  до 0,4 моль/л, предпочтительно от  $1 \times 10^{-4}$  до 0,35 моль/л, предпочтительно от  $1 \times 10^{-3}$  до 0,3 моль/л, особенно предпочтительно от 0,01 до 0,25 моль/л.

Использование каталитической системы согласно изобретению в вышеописанных предпочтительных концентрациях с успехом приводит к значению pH в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), от 1,2 до 4,5, предпочтительно от 1,3 до 4, предпочтительно от 1,4 до 3,5, предпочтительно от 1,5 до 3, предпочтительно от 1,7 до 2,5, предпочтительно от 2 до 2,2. Таким образом, величина pH в реакционном растворе, полученном на стадии b), в результате использования соли в каталитической системе согласно изобретению чаще всего выше, чем в способе, катализируемом чистой кислотой, тем не менее, в результате неожиданно удается достичь более высокой селективности по NMF (смотри примеры).

В способе согласно изобретению, в частности, на стадиях a)-d) способа, в частности, на стадиях a)-c), помимо кислотно-солевой смеси, предпочтительно не используется никаких дополнительных каталитически активных компонентов.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления предусмотрено не использовать в способе согласно изобретению органического растворителя, в частности, на стадиях a) - d) способа, в частности, на стадиях a)-c). В частности, на стадиях a)-d), в частности, a)-c) не используется органический растворитель, который смешивается или не смешивается с водой.

В частности, технологические стадии а)-d) проводят в водном растворе.

Помимо кислотно-солевой смеси, на стадии а) способа согласно изобретению подготавливается фруктозосодержащий компонент. Он предпочтительно представляет собой твердый фруктозосодержащий компонент, в частности, фруктозу, или жидкий фруктозосодержащий компонент, в частности, сироп фруктозы, сироп фруктозы с глюкозой или раствор фруктозы, в частности, водный раствор фруктозы. Поэтому фруктозосодержащий компонент в настоящем документе называется также исходным фруктозосодержащим раствором. Согласно изобретению, фруктозосодержащий компонент может быть также получен из сахарозы или крахмала, или глюкоза, полученная из биомассы, может быть изомеризована до фруктозы. Предпочтительно, фруктозосодержащий компонент имеет содержание сухих веществ (сух.в.) фруктозы 40-100 вес.%, предпочтительно 50-90 вес.%, предпочтительно 60-85 вес.%.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения компоненты, подготовленные на стадии а), смешиваются на стадии b) для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 вес.% до 50 вес.% (содержание углеводов в пересчете на сухое вещество, далее также сух.в., от полного веса реакционного раствора) и преобразуются в соответствии с технологической стадией с). Особенно предпочтительно, содержание углеводов в реакционном растворе на стадии b) составляет от 10 вес.% до 45 вес.%, предпочтительно от 15 вес.% до 40 вес.%, предпочтительно от 25 вес.% до 35 вес.%, предпочтительно составляет 20 вес.%, 30 вес.% или 40 вес.% (всякий раз содержание углеводов в сух.в. от полного веса реакционного раствора).

В одном предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению содержание фруктозы в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), составляет от 40 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 70 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 80 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 90 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 95 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 40 вес.% до 99 вес.%, предпочтительно от 45 вес.% до 99 вес.%, предпочтительно от 50 вес.% до 95 вес.%, предпочтительно от 45 вес.% до 90 вес.%, предпочтительно от 55 вес.% до 85 вес.% (всякий раз сух.в. фруктозы по отношению к сухому веществу во фракции углеводов, то есть всех присутствующих в реакционном растворе углеводов).

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения компоненты, подготовленные на стадии а), смешиваются на стадии b) для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 вес.% до 50 вес.%, предпочтительно от 10 вес.% до 45 вес.%, предпочтительно от 15 вес.% до 40 вес.%, предпочтительно от 25 вес.% до 35 вес.%, предпочтительно 20 вес.%, 30 вес.% или 40 вес.% (всякий раз сух.в. углеводов от полного веса реакционного раствора) и с содержанием фруктозы от 40 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 70 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 80 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 90 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 95 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 40 вес.% до 99

вес.%, предпочтительно от 45 вес.% до 99 вес.%, предпочтительно от 50 вес.% до 95 вес.%, предпочтительно от 45 вес.% до 90 вес.%, предпочтительно от 55 вес.% до 85 вес.% (всякий раз сух.в. фруктозы по отношению к сухому веществу во фракции углеводов, то есть всех присутствующих в реакционном растворе углеводов) и преобразуются согласно технологической стадии с).

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления стадия b) способа согласно изобретению, то есть смешение компонентов, используемых для получения реакционного раствора, в частности, фруктозосодержащего компонента и каталитической системы проводится в смесительном устройстве и/или в технологической линии. Смесительное устройство, соответственно линия и реакторная система, в которой происходит превращение, то есть стадия с) способа по изобретению, могут представлять собой пространственно отделенные модули, которые соединены друг с другом по меньшей мере одной линией, они могут также быть отдельными, но составными компонентами одного устройства. Предпочтительно, реакционный раствор вводится реакторную систему с помощью насоса, в частности, насоса высокого давления.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения подготавливаемые на стадии а) фруктозосодержащий компонент, каталитическую систему или то и другое перед стадией b) доводят до температуры от 90°C до 200°C. Таким образом, перед стадией b) по меньшей мере один, а предпочтительно все подготавливаемые на стадии а) компоненты, то есть фруктозосодержащий компонент и каталитическую систему, предпочтительно подогревают по отдельности до температуры от 90°C до 200°C, предпочтительно от 100°C до 175°C, предпочтительно от 150°C до 175°C. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения перед стадией b) по меньшей мере один, а предпочтительно все подготавливаемые на стадии а) компоненты, подогревают до температуры от 120°C до 180°C, предпочтительно от 130°C до 180°C, предпочтительно от 140°C до 180°C. В частности, перед стадией b) по меньшей мере один, а предпочтительно все подготавливаемые на стадии а) компоненты подогревают отдельно друг от друга до температуры 160°C, 165°C, 170°C или 175°C.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученный на стадии b) реакционный раствор доводят до температуры от 90°C до 200°C. Таким образом, реакционный раствор, полученный на стадии b) путем смешения компонентов, подготовленных на стадии а), предпочтительно после стадии b) и перед стадией с), нагревают предпочтительно до температуры от 90°C до 200°C, предпочтительно от 100°C до 175°C, предпочтительно от 150°C до 175°C. Предпочтительно, реакционный раствор, полученный на стадии b), предпочтительно после стадии b) и перед стадией с), нагревают до температуры от 120°C до 180°C, предпочтительно от 130°C до 180°C, предпочтительно от 140°C до 180°C. В частности, реакционный раствор, полученный на стадии b), нагревают до температуры 160°C, 165°C, 170°C или 175°C.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления следующую стадию

с) способа по настоящему изобретению, а именно превращение содержащейся в реакционном растворе фруктозы в НМФ, проводят при температуре 90-200°C, в частности, 120-195°C, в частности, 140-190°C, в частности, 150-180°C, в частности, 160-175°C, в частности, 165-170°C, в частности, 165-175°C, в частности, 170-175°C, в частности, 160-165°C, в частности, при 165°C, в частности, при 170°C, в частности, при 175°C.

Согласно изобретению, температура, используемая для осуществления способа по изобретению, в предпочтительном варианте осуществления в каждый момент времени не превышает 200°C, предпочтительно составляет не более 175°C, в частности, не более 165°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения превращение содержащейся в реакционном растворе фруктозы в НМФ на стадии с) проводится в течение периода 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 5 до 6 мин. Предпочтительно конверсия фруктозы в НМФ на стадии с) происходит за период 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 минут.

В предпочтительном варианте осуществления изобретением предусматривается, что на стадии с) достигается конверсия фруктозы от 1 моль% до 50 моль%. В одном предпочтительном варианте осуществления превращение фруктозы в НМФ на стадии с) проводится при установлении конверсии фруктозы в интервале от 1 моль% до 50 моль%, предпочтительно от 5 моль% до 40 моль%, предпочтительно от 10 моль% до 30 моль%, предпочтительно от 15 моль% до 25 моль%, предпочтительно от 20 моль% до 25 моль%. Предпочтительно, превращение фруктозы в НМФ на стадии с) происходит при установлении конверсии фруктозы не выше 50 моль%, предпочтительно не выше 40 моль%, предпочтительно не выше 30 моль%, предпочтительно не выше 25 моль%, предпочтительно не выше 20 моль%. Согласно изобретению, это реализуется при температуре от 90°C до 200°C.

В контексте настоящего изобретения под "установкой конверсии фруктозы" понимается, что реакционные параметры, используемые для превращения фруктозы в НМФ, в частности, реакционная температура и продолжительность реакции в реакторе выбираются так, чтобы происходило лишь ограниченное превращение фруктозы, максимум 50 моль%, благодаря чему можно достичь высокой селективности по НМФ и связанного с этим низкого образования побочных продуктов.

Таким образом, в рамках указанных параметров можно с успехом обеспечивать целенаправленно заданную конверсию фруктозы, в частности, используя на стадии с) реакционную температуру, предпочтительную согласно изобретению, а в предпочтительном варианте осуществления также продолжительность реакции. Исходя из

этих параметров, можно также устанавливать предпочтительную согласно изобретению селективность по НМФ. Предпочтительным образом, согласно изобретению установка желаемой конверсии фруктозы и, возможно, селективности по НМФ, может производиться путем отбора проб во время процесса, анализа пробы и последующего расчета параметров, которые необходимо поддерживать или корректировать для достижения желаемых значений конверсии фруктозы и, возможно, желаемой селективности по НМФ.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления превращение фруктозы, содержащейся во фруктозосодержащем компоненте, на стадии с) проводится при температуре 90-200°C, предпочтительно 150-190°C, в частности, при 160°C, 165°C, 170°C или 175°C в течение периода от 4 до 7 мин, предпочтительно от 5 до 6 мин, в частности, 5,6 минут. Это предпочтительно приводит к конверсии фруктозы от 1 до 50 моль%.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ настраивается так, чтобы получить на стадии с) селективность по НМФ от 60 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 65 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 70 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 75 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 80 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 85 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 90 моль% до 100 моль%. Предпочтительно, селективность по НМФ на стадии с) составляет по меньшей мере 60 моль%, предпочтительно по меньшей мере 65 моль%, предпочтительно по меньшей мере 70 моль%, предпочтительно по меньшей мере 75 моль%, предпочтительно по меньшей мере 80 моль%, предпочтительно по меньшей мере 85 моль%, предпочтительно по меньшей мере 90 моль%, предпочтительно по меньшей мере 95 моль%.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ настраивается так, чтобы на стадии с) селективность по НМФ составляла от 60 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 65 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 70 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 75 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 80 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 85 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 90 моль% до 100 моль%, предпочтительно по меньшей мере 60 моль%, предпочтительно по меньшей мере 65 моль%, предпочтительно по меньшей мере 70 моль%, предпочтительно по меньшей мере 75 моль%, предпочтительно по меньшей мере 80 моль%, предпочтительно по меньшей мере 85 моль%, предпочтительно по меньшей мере 90 моль%, предпочтительно по меньшей мере 95 моль%, и чтобы получить конверсию фруктозы от 1 моль% до 50 моль%, предпочтительно от 5 моль% до 40 моль%, предпочтительно от 10 моль% до 30 моль%, предпочтительно от 15 моль% до 25 моль%, предпочтительно от 20 моль% до 25 моль%, предпочтительно не более 50 моль%, предпочтительно не более 40 моль%, предпочтительно не более 30 моль%, предпочтительно не более 25 моль%, предпочтительно не более 20 моль%.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ настроен так, чтобы на стадии с) получить селективность по НМФ от

60 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 65 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 70 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 75 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 80 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 85 моль% до 100 моль%, предпочтительно от 90 моль% до 100 моль%, предпочтительно по меньшей мере 60 моль%, предпочтительно по меньшей мере 65 моль%, предпочтительно по меньшей мере 70 моль%, предпочтительно по меньшей мере 75 моль%, предпочтительно по меньшей мере 80 моль%, предпочтительно по меньшей мере 85 моль%, предпочтительно по меньшей мере 90 моль%, предпочтительно по меньшей мере 95 моль% и чтобы получить конверсию фруктозы от 1 моль% до 50 моль%, предпочтительно от 5 моль% до 40 моль%, предпочтительно от 10 моль% до 30 моль%, предпочтительно от 15 моль% до 25 моль%, предпочтительно от 20 моль% до 25 моль%, предпочтительно не более 50 моль%, предпочтительно не более 40 моль%, предпочтительно не более 30 моль%, предпочтительно не более 25 моль%, предпочтительно не более 20 моль%, причем это достигается путем использования температуры в интервале 90-200°C, в частности, 140-190°C, в частности, 150-180°C, в частности, 160-175°C, в частности, 165-170°C, в частности, 165-175°C, в частности, 170-175°C, в частности, 160-165°C, в частности, при 165°C, в частности, 170°C, в частности, 175°C и продолжительности 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 5 до 6 мин.

В контексте настоящего изобретения селективность по НМФ рассчитывается на долю преобразованной фруктозы, при этом фракции других углеводов, в частности, глюкозы, не учитываются.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения выход НМФ составляет 3-50 моль%, предпочтительно 5-45 моль%, предпочтительно 10-40 моль%, предпочтительно 15-35 моль%, особенно предпочтительно 20-30 моль%.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на стадии с) давление для превращения фруктозы, содержащейся в реакционном растворе, в НМФ устанавливают так, чтобы предотвратить кипение реакционного раствора и, таким образом, появления пузырьков пара. Предпочтительно, давление в реакторной системе для превращения фруктозы, содержащейся в реакционном растворе, в НМФ составляет от 0,1 до 2 МПа, предпочтительно от 0,2 до 1,5 МПа, особенно предпочтительно составляет 1 МПа.

В соответствии с изобретением предусматривается, что фруктозу, содержащуюся в реакционном растворе, на стадии с) превращают в НМФ путем установки различных параметров, таких как температура, время реакции, рН, концентрация катализатора, отношение кислота/соль и/или давление, и на стадии d) получают жидкую продуктивную смесь, содержащую НМФ. Предпочтительно проводить процесс так, чтобы в результате установления температуры, а предпочтительно также продолжительности реакции,

целенаправленно достигалась ограниченная конверсия фруктозы, в интервале от 1 моль% до 50 моль%, что позволяет достичь неожиданно высокой селективности по НМФ, предпочтительно от 60 моль% до 100 моль%.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления предусмотренное согласно изобретению превращение фруктозы, содержащейся в реакционном растворе, в НМФ и получение НМФ в соответствии с технологическими стадиями с) и d) представляет собой одноступенчатый процесс. В частности, согласно изобретению режим осуществления стадий с) и d) предпочтительно не является двухступенчатым режимом.

В одном предпочтительном варианте осуществления способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает стадию:

е) охлаждение жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси, полученной на стадии d), до температуры от 20°C до 80°C, предпочтительно от 25°C до 70°C, предпочтительно от 30°C до 60°C, предпочтительно от 30°C до 55°C, предпочтительно от 30°C до 50°C, предпочтительно от 30°C до 45°C, предпочтительно от 30°C до 40°C, предпочтительно до 80°C, предпочтительно до 70°C, предпочтительно до 60°C, предпочтительно до 55°C, предпочтительно до 50°C, предпочтительно до 45°C, предпочтительно до 40°C, предпочтительно до 35°C, предпочтительно до 30°C. Предпочтительно, жидкую НМФ-содержащую продуктовую смесь охлаждают на стадии е) до температуры 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. Согласно изобретению, это может быть реализовано в одну или две ступени.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения температуру жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси на стадии е) устанавливают, то есть смесь охлаждают, за период 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. Установление температуры продуктовой смеси на стадии е), то есть охлаждение, предпочтительно происходит за период 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.

Таким образом, полученную на стадии d) НМФ-содержащую продуктовую смесь после достижения предельной конверсии фруктозы максимум 50 моль% охлаждают на стадии е) до температуры от 20°C до 80°C. Это по существу предотвращает образование нежелательных побочных продуктов, а также разложение образованного НМФ, что является преимуществом.

Предлагаемый изобретением способ получения НМФ предпочтительно проводится в подходящей реакторной системе. Согласно изобретению, речь предпочтительно идет о

реакторной системе непрерывного действия.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления применяемая реакторная система непрерывного действия выполнена как трубчатая реакторная система. Такая реакторная система непрерывного действия представляет собой реакторную систему, известную специалисту в данной области. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления можно также использовать реакторную систему непрерывного действия, в частности, систему непрерывного действия с малым обратным перемешиванием. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления в качестве непрерывной реакторной системы можно использовать реактор идеального вытеснения (plug-flow reactor, PFR). В предпочтительном варианте осуществления реакторная система непрерывного действия может быть выполнена также как нагнетательная труба, аппарат с мешалкой или каскад реакторов смешения. В контексте настоящего изобретения под plug-flow reactor (PFR) понимается так называемая труба идеального вытеснения (IR), то есть трубчатый реактор, в котором имеет место поршневое течение. Такой реактор отличается, в частности, также тем, что в нем отсутствует перемешивание, обратное течение или турбулизация текущего через него реакционного раствора, напротив, имеет место однородное течение с одновременно происходящим превращением веществ. Реактор идеального вытеснения гарантирует, в частности, что каждое вещество, подаваемое в такой реактор, в частности, каждый подаваемый компонент, непрерывно подвергается превращению в идентичных условиях, то есть все компоненты подвергаются процессу преобразования в течение одного и того же периода времени.

В одном предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению факультативно включает также стадию:

f) фильтрацию, осветление и/или очистку жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси.

Таким образом, в следующем предпочтительном варианте осуществления проводится фильтрация НМФ-содержащей продуктовой смеси, предпочтительно через подходящий фильтр или подходящую фильтрующую систему, а также осветление и/или очистка продуктовой смеси, предпочтительно осветление и/или очистка через активированный уголь. Фильтрация продуктовой смеси через подходящий фильтр или подходящую фильтрующую систему, а также осветление и/или очистка продуктовой смеси, например, через активированный уголь, предпочтительно проводится после стадии e). Фильтрация продуктовой смеси через подходящий фильтр или подходящую фильтрующую систему, а также осветление и/или очистка продуктовой смеси, например, через активированный уголь, предпочтительно проводится перед стадией g) или h). В одном особенно предпочтительном варианте осуществления после технологической стадии e) и/или технологической стадии g) в произвольном порядке проводится фильтрация через подходящий фильтр или подходящую фильтрующую систему, осветление и/или очистка продуктовой смеси, в частности, через активированный уголь, и

при необходимости после стадии g) проводится повторная фильтрация через подходящий фильтр или подходящую фильтрующую систему. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления после стадии e) и/или стадии g) способа сначала проводится фильтрация через подходящий фильтр или подходящую фильтрующую систему, а затем осветление и/или очистка, в частности, через активированный уголь и, при необходимости, после стадии g) повторная фильтрация через подходящий фильтр или подходящую фильтрующую систему в указанном порядке. Согласно изобретению, для фильтрации предпочтительно использовать металлокерамический фильтр.

В результате фильтрации продуктовой смеси через подходящий фильтр или подходящую фильтрующую систему и осветления и/или очистки, например, активированным углем, из продуктовой смеси с успехом удаляются нежелательные побочные продукты, в частности, растворимые и нерастворимые гуминовые вещества.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения продуктовая смесь, полученная на стадии e) или, возможно, стадии f), имеет содержание сухих веществ 5-50 вес.%, предпочтительно 10-40 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 5 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 10 вес.%, предпочтительно не более 40 вес.%, предпочтительно не более 60 вес.%.

Если содержание сухих веществ в продуктовой смеси, полученной на стадии e) или, возможно, стадии f), должно быть очень низким, согласно изобретению можно предусмотреть, чтобы способ по изобретению включал в себя также стадию:

g) доведение содержания сухих веществ в жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси до 20-70 вес.%, предпочтительно 25-50 вес.%, предпочтительно 25-45 вес.%, предпочтительно 30-45 вес.%, предпочтительно 30-40 вес.%.

В следующем предпочтительном варианте осуществления продуктовую смесь, полученную на стадии e) или, возможно, стадии f), доводят до содержания сухих веществ 20-70 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 20 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 30 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 40 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 50 вес.%, предпочтительно не выше 70 вес.%, предпочтительно не выше 60 вес.%, предпочтительно не выше 50 вес.%.

В одном предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению дополнительно включает стадии:

h) очистка жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси путем хроматографии, ультра- и/или нанофильтрации, экстракции подходящим экстрагентом, адсорбции на подходящем материале и последующей целевой десорбции и/или путем электродиализа для выделения по меньшей мере одной фракции НМФ, и

i) получение по меньшей мере одной фракции НМФ.

Таким образом, в результате применения по меньшей мере одного из указанных процессов очистки из жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси с успехом выделяют по меньшей мере одну фракцию НМФ, так что остаются только другие содержащиеся в продуктовой смеси компоненты, как, например, непрореагировавшая фруктоза, глюкоза

или побочные продукты, такие как органические кислоты и гумины. Согласно изобретению можно также предусмотреть применение комбинации по меньшей мере двух или более из указанных процессов очистки для выделения по меньшей мере одной фракции НМФ и/или, необязательно, других фракций, содержащих один или несколько других компонентов продуктовой смеси.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления способ по настоящему изобретению дополнительно включает стадии:

h) очистка жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси путем хроматографии, ультра- и/или нанофильтрации, экстракции подходящим экстрагентом, адсорбции на подходящем материале и последующей целевой десорбции и/или путем электродиализа для выделения по меньшей мере одной фракции, выбранной из группы, состоящей из фракции НМФ, фракции глюкозы, фракции фруктозы и фракции органических кислот, и

i) получение по меньшей мере одной фракции, выбранной из группы, состоящей из фракции НМФ, фракции глюкозы, фракции фруктозы и фракции органических кислот.

Кроме того, можно предусмотреть дополнительную обработку по меньшей мере одной фракции, полученной на стадии i), путем процесса очистки, выбранного из группы, состоящей из хроматографии, ультра- и/или нанофильтрации, экстракции подходящим экстрагентом, адсорбции на подходящем материале и последующей целевой десорбции и/или путем электродиализа.

Одним из процессов очистки, предусматриваемых способом по изобретению, является ультра- и/или нанофильтрация. При этом можно, во-первых, с помощью подходящих мембран осуществить концентрирование жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси, а во-вторых, также удаление растворимых и/или нерастворимых гуминов или, в случае нанофильтрации, также выделение НМФ и/или органических кислот из продуктовой смеси. Таким образом, с помощью ультра- и/или нанофильтрации можно с успехом получить концентрированную продуктовую смесь, избавленную от растворимых и/или нерастворимых гуминов, фракцию НМФ и не содержащую НМФ продуктовую смесь, фракцию НМФ и/или фракцию органических кислот и продуктовую смесь, не содержащую НМФ и/или органических кислот, или фракцию глюкозы и/или фруктозы и продуктовую смесь, не содержащую гуминов и/или глюкозы и/или фруктозы.

Следующим предусмотренным в способе по изобретению процессом очистки является экстракция подходящим экстрагентом. Для экстракции НМФ из НМФ-содержащей продуктовой смеси предпочтительно использовать растворитель, который не смешивается или почти не смешивается с водой и который имеет достаточно высокое сродство к НМФ. В идеале точка кипения органического растворителя предпочтительно является относительно низкой, а разница плотностей между водой и растворителем достаточно высокой, чтобы можно было достичь разделения фаз. Подходящими растворителями предпочтительно являются метилизобутилкетон, этилацетат, метилэтилкетон, бутанол, диэтиловый эфир, метилбутиловый эфир, изоамиловый спирт, метилтетрагидрофуран и т.п. После стадии экстракции остается водная продуктовая

смесь, которая содержит непрореагировавшую фруктозу и глюкозу, и получают органическую фазу, которая содержит НМФ и, возможно, органические кислоты.

Следующим предусмотренным в способе по изобретению процессом очистки является адсорбция на подходящем материале и последующая десорбция. В принципе адсорбцию НМФ можно реализовать на любом материале, который предпочтительно адсорбирует НМФ их содержащих гексозу растворов. Предпочтительными материалами являются смолы на основе полимеров, такие как сополимеры дивинилбензола со стиролом, адсорбирующие смолы, активированный уголь, цеолиты, оксиды алюминия, нефункционализированные смолы или катионообменные смолы. Продуктовую смесь, полученную на стадии e), f) или g), предпочтительно непрерывно приводят в контакт с материалом, адсорбирующим НМФ, но максимум до тех пор, пока материал не истощится. Затем адсорбированный НМФ десорбируют подходящим десорбентом, как, например, вода или полярные органические растворители, такие как спирты, этилацетат, ТГФ или подобное. Затем подходящими способами можно извлечь НМФ из органического растворителя.

Следующим предусмотренным в способе по изобретению процессом очистки является электродиализ. Он представляет собой электрохимически управляемый мембранный процесс, в котором ионообменные мембраны используются в сочетании с разностью электрических потенциалов для отделения ионных частиц от незаряженных частиц или примесей в растворе. В способе по изобретению электродиализ можно использовать для избавления продуктовой смеси от неорганических и/или органических катионов и анионов, таких, например, как соли из кислотной-солевой смеси, леулиновая и муравьиная кислоты как побочные продукты.

Следующим предусмотренным в способе по изобретению процессом очистки является хроматография. Этот метод подробнее поясняется ниже.

Все вышеназванные процессы очистки можно использовать по отдельности или в комбинации друг с другом.

Особенно предпочтительно, на стадии h) содержащийся в продуктовой смеси НМФ отделяют от других компонентов продуктовой смеси с использованием хроматографического метода, в частности, путем хроматографии на ионообменных смолах, в частности, катионообменных смолах, в частности, путем одно- или многоступенчатой хроматографии 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.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения жидкую НМФ-содержащую продуктовую смесь разделяют на стадии h) путем хроматографии на по меньшей мере четыре фракции, включающие фракцию НМФ,

фракцию глюкозы, фракцию фруктозы и фракцию органических кислот, и на стадии i) получают по меньшей мере фракцию НМФ, фракцию глюкозы, фракцию фруктозы и фракцию органических кислот.

Особенно предпочтительно, продуктовую смесь, полученную на стадии e), возможно f) или возможно g), очищают на стадии h) путем хроматографии в непрерывном режиме. Под непрерывной хроматографией предпочтительно понимается также псевдопротиточная хроматография, как, например, хроматография с псевдодвижущимся слоем (ПДС-хроматография, по-английски Simulated Moving Bed, SMB).

Непрерывные способы хроматографии специалисту хорошо известны. Например, в заявке US 2011/0137084 A1 описан принцип действия SMB-способа. Другие подходящие методы хроматографии описаны в работе A. Rajendran et al.; J. Chromatogr. A 1216 (2009), 709-738.

Системы с псевдодвижущимся слоем (SMB) или дальнейшие разработки SMB-систем, как, например, последовательный SMB (Sequential SMB, SSMB), прерывистый/улучшенный SMB (Intermittent/Improved SMB, ISMB) или новый MCI (New MCI, NMCI) с успехом позволяют разделять и извлекать четыре описанные фракции в непрерывном режиме.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография, в частности, хроматография на ионообменных смолах, на стадии h) использует метод псевдоподвижного слоя (SMB), последовательного псевдоподвижного слоя (SSMB) или улучшенный метод псевдоподвижного слоя, соответственно улучшенный метод прерывистого псевдоподвижного слоя (ISMB). Предпочтительно, хроматография на стадии h), в частности, хроматография на ионообменных смолах, основана на методе псевдоподвижного слоя (SMB), последовательного псевдоподвижного слоя (SSMB), улучшенного псевдоподвижного слоя (ISMB) или метода New MCI (NMCI). Благодаря применению методов псевдоподвижного слоя (SMB), последовательного псевдоподвижного слоя (SSMB), улучшенного псевдоподвижного слоя (ISMB) или метода New MCI (NMCI) на стадии h) можно с успехом осуществить очистку полученной на стадии e), f) или g) продуктовой смеси для отделения фракции НМФ, фракции глюкозы, фракции фруктозы и фракции органических кислот в непрерывном режиме.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография, в частности, хроматография на ионообменных смолах, в частности, на катионообменных смолах, на стадии h) является одноступенчатым процессом. Предпочтительно, хроматография, в частности, хроматография на ионообменных смолах, в частности, на катионообменных смолах, на стадии h) является многоступенчатым процессом, предпочтительно двухступенчатым процессом.

Предпочтительно, хроматография на стадии h), в частности, хроматография на ионообменных смолах, в частности, на катионообменных смолах, включает в себя несколько ступеней, предпочтительно по меньшей мере две ступени, предпочтительно по меньшей мере три ступени, предпочтительно две ступени, предпочтительно три ступени.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на стадии h) на первой ступени хроматографии происходит отделение по меньшей мере одной фракции, предпочтительно точно одной фракции, в частности, фракции HMF или фракции глюкозы, предпочтительно по меньшей мере двух фракций, предпочтительно точно двух фракций, предпочтительно точно трех фракций.

В следующем предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на стадии h) на второй ступени хроматографии происходит отделение по меньшей мере одной фракции, предпочтительно точно одной фракции, предпочтительно по меньшей мере двух фракций, предпочтительно точно двух фракций, предпочтительно точно трех фракций, в частности, фракции глюкозы, фракции фруктозы и фракции органических кислот или фракции HMF, фракции фруктозы и фракции органических кислот.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения первая ступень хроматографии на стадии h) реализуется способом хроматографии, выбранным из группы, состоящей из способов псевдоподвижного слоя (SMB), последовательного псевдоподвижного слоя (SSMB), улучшенного псевдоподвижного слоя (ISMB) и способа New MCI (NMCI).

Первая ступень хроматографии на стадии h) предпочтительно реализуется улучшенным способом псевдоподвижного слоя (ISMB). Предпочтительно, на стадии h) на первой ступени происходит выделение по меньшей мере одной фракции, предпочтительно точно одной фракции, в частности, фракции HMF или фракции органических кислот, посредством хроматографического способа, выбранного из группы, состоящей из способов псевдоподвижного слоя (SMB), последовательного псевдоподвижного слоя (SSMB), улучшенного псевдоподвижного слоя (ISMB) и способа New MCI (NMCI), предпочтительно способом улучшенного псевдоподвижного слоя (ISMB).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения указанные две ступени хроматографии на стадии h) реализованы способом хроматографии, выбранным из группы, состоящей из способов псевдоподвижного слоя (SMB), последовательного псевдоподвижного слоя (SSMB), улучшенного псевдоподвижного слоя (ISMB) и способа New MCI (NMCI).

Первая ступень хроматографии на стадии h) предпочтительно реализуется способом New MCI (NMCI). Предпочтительно, на стадии h) на второй ступени выделение 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, фракции глюкозы, фракции фруктозы и фракции органических кислот или фракции HMF, фракции фруктозы и фракции органических кислот, реализуется хроматографическим способом, выбранным из группы, состоящей из способов псевдоподвижного слоя (SMB), последовательного псевдоподвижного слоя (SSMB), улучшенного псевдоподвижного слоя (ISMB) и способа New MCI (NMCI), предпочтительно способом New MCI (NMCI).

Предпочтительным является, в частности, по меньшей мере двухступенчатое хроматографическое разделение, при котором на первой ступени отделяют фракцию НМФ. Альтернативно можно также отделить на первой ступени фракцию глюкозы. Предпочтительно, первая ступень по меньшей мере двухступенчатого хроматографического разделения проводится способом псевдоподвижного слоя (ISMB). Вторая ступень по меньшей мере двухступенчатого хроматографического разделения предпочтительно проводится способом New MCI (NMCI).

Особенно предпочтительным является двухступенчатое хроматографическое разделение, при котором на первой ступени отделяется фракция НМФ. Альтернативно можно на первой ступени отделить также фракцию глюкозы. Первая ступень двухступенчатого хроматографического разделения предпочтительно реализуется способом псевдоподвижного слоя (ISMB). Вторая ступень двухступенчатого хроматографического разделения предпочтительно реализуется способом New MCI (NMCI). Предпочтительно, на второй ступени двухступенчатого хроматографического разделения разделяют фракцию органических кислот, фракцию фруктозы и фракцию глюкозы. Альтернативно на второй ступени двухступенчатого хроматографического разделения отделяют друг от друга фракцию органических кислот, фракцию фруктозы и фракцию НМФ.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения хроматография на стадии h), в частности, хроматография на ионообменных смолах, является хроматографией на катионообменных смолах.

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

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

Фракцию фруктозы, возможно полученную на стадии i), предпочтительно непрерывно возвращают на технологическую стадию a). При этом из указанной, возможно полученной на стадии i), фракции фруктозы предпочтительно в основном, предпочтительно полностью удаляют образованную леулиновую кислоту. В следующем предпочтительном варианте осуществления из фракции фруктозы, полученной на стадии i), предпочтительно в основном, предпочтительно полностью удаляют образованные леулиновую и муравьиную кислоты.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления фракцию фруктозы, возможно полученную на стадии i), непрерывно и предпочтительно полностью возвращают на стадию a), при необходимости после концентрирования. В следующем предпочтительном варианте осуществления полученную на стадии i) фракцию фруктозы

непрерывно, при необходимости после концентрирования, по меньшей мере частично, в частности, по меньшей мере на 70%, предпочтительно по меньшей мере на 80%, предпочтительно по меньшей мере на 90%, предпочтительно по меньшей мере на 95%, предпочтительно по меньшей мере на 98%, предпочтительно по меньшей мере на 99%, возвращают на стадию а) (вес.% рециркулируемой фракции фруктозы рассчитаны по отношению к фракции фруктозы, полученной на стадии i)).

Согласно изобретению, под "рециркулируемой фракцией фруктозы" понимается водная фракция непрореагировавшей фруктозы, возможно полученная после очистки, проведенной способом согласно изобретению, то есть на стадии h), из которой были в основном, а предпочтительно полностью удалены образованные при конверсии фруктозы побочные продукты, в частности, леулиновая и муравьиная кислота и гуминовые вещества. При этом полученная водная фракция непрореагировавшей фруктозы имеет такую высокую чистоту, что она, в предпочтительном варианте осуществления напрямую, возможно после концентрирования, то есть без дополнительной очистки, возвращается на технологическую стадию а) и после смешения с фруктозосодержащим компонентом и каталитической системой, то есть после стадии b), доступна для дальнейшего превращения в НМФ на стадии с). Поэтому особенно предпочтительно на стадии а) способа по изобретению предусматривается подготовка фруктозосодержащего компонента, кислотнo-солевой смеси и рециркулируемой фракции фруктозы, которые смешиваются на стадии b) для получения реакционного раствора. Так как в этом предпочтительном варианте осуществления перед запуском способа согласно изобретению сначала никакой рециркулируемой фракции фруктозы не имеется, в этом случае вместо нее предпочтительно используется соответствующее большее количество фруктозосодержащего компонента.

На стадии i) способа согласно изобретению, то есть после проведения очистки, наряду с фракцией НМФ возможно получают, в частности, выделяют фракцию глюкозы, фракцию фруктозы и фракцию органических кислот. Отдельные фракции, полученные используемым способом очистки, предпочтительно имеют такую высокую чистоту, что их можно напрямую, возможно после концентрирования, то есть без дополнительной очистки, использовать в различных последующих процессах.

Согласно изобретению, возможно полученная фракция фруктозы предпочтительно по существу не содержит, в частности, совсем не содержит образовавшейся леулиновой кислоты. Согласно изобретению, полученная фракция фруктозы предпочтительно по существу, в частности, совсем не содержит образующихся органических кислот, в частности леулиновой и муравьиной кислоты.

Леулиновая кислота способствует образованию гуминовых веществ при синтезе НМФ, что является недостатком. Таким образом, повышенное содержание леулиновой кислоты в реакционном растворе, вызванное рециркуляцией фракции фруктозы согласно предпочтительному варианту осуществления, привело бы к повышенному образованию гуминовых веществ из НМФ и углеводов и, тем самым, значительно снизило бы

экономическую эффективность процесса. Однако фракция фруктозы, возможно полученная на стадии i) в способе согласно изобретению, предпочтительно имеет такую высокую чистоту, в частности, она не содержит образовавшейся левоулиновой кислоты, особенно предпочтительно не содержит левоулиновой и муравьиной кислоты, так что в предпочтительном варианте осуществления ее можно сразу, возможно после концентрирования, в частности, без стадий очистки, вернуть в процесс, в частности на стадию a), для дальнейшего преобразования. В частности, благодаря предусмотренной способом по настоящему изобретению ограниченной конверсии фруктозы и связанного с этим уменьшения образования побочных продуктов и продуктов разложения, в частности левоулиновой и муравьиной кислоты и гуминовых веществ, а также благодаря, в предпочтительном варианте осуществления, рециркуляции фракции непрореагировавшей фруктозы, выделенной из продуктовой смеси, приводит к высокой селективности по НМФ и высокому выходу НМФ.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению состоит из технологических стадий a), b), c) и d), в частности, между этими технологическими стадиями не проводится никаких дополнительных стадий.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ по изобретению включает технологические стадии e) a), b), c) и d), причем между технологическими стадиями a), b), c) и d) не проводится никаких дополнительных технологических стадий, однако после осуществления технологической стадии d) факультативно могут проводиться дополнительные стадии.

Согласно изобретению, способ по изобретению включает стадии a)-d), предпочтительно a)-e), предпочтительно a)-f), предпочтительно a)-g), предпочтительно a)-h), в частности, стадии от a) до i). Согласно изобретению, способ по изобретению особенно предпочтительно включает стадии a), b), c), d), e), f), g), h) и i). Однако можно предусмотреть, чтобы способ по изобретению включал стадии a), b), c), d), e), h) и i), или a), b), c), d), e), f), h) и i), или a), b), c), d), e), g) h) и i). В одном особенно предпочтительном варианте осуществления способ по изобретению состоит из технологических стадий a)-d), предпочтительно a)-e), предпочтительно a)-f), предпочтительно a)-g), предпочтительно a)-h), в частности, a)-i). В одном особенно предпочтительном варианте осуществления способ по изобретению состоит из технологических стадий a), b), c), d), e), h) и i), или a), b), c), d), e), f), h) и i), или a), b), c), d), e), g) h) и i). В предпочтительном варианте осуществления способ выполняется в порядке следования технологических стадий a), b), c), d), e), f), g), h) и i). Однако можно предусмотреть осуществление способа по изобретению в порядке следования технологических стадий a), b), c), d), e), h) и i), или a), b), c), d), e), f), h) и i), или a), b), c), d), e), g) h) и i).

Согласно изобретению, в способе получения 5-гидроксиметилфурфуrolа посредством стадий a)-i), превращение содержащейся в реакционной смеси фруктозы в НМФ протекает в реакторной системе непрерывного действия, и последующая очистка

полученной продуктовой смеси для разделения по меньшей мере четырех фракций проводится в непрерывном режиме, то есть при постоянной подаче исходных материалов и отведения продуктов.

Под непрерывным процессом согласно изобретению предпочтительно понимается процесс, при котором не только реакторная система работает в непрерывном режиме, но и разделение продуктовой смеси также является непрерывным.

Настоящее изобретение позволяет предоставить способ получения НМФ, и/или муравьиной кислоты, и/или леулиновой кислоты, в частности, одновременного получения из исходного материала, а именно фруктосодержащего компонента и, возможно, рециркулируемой фракции фруктозы.

Поэтому в предпочтительном варианте осуществления предлагаемый изобретением способ получения НМФ является также способом получения НМФ, муравьиной кислоты и леулиновой кислоты, который включает стадии а)-і) и применяется для целевого получения трех представляющих интерес продуктов.

Поэтому в предпочтительном варианте осуществления предлагаемый изобретением способ получения НМФ является также способом получения НМФ и муравьиной кислоты, который включает стадии а)-і) и применяется для целевого получения двух представляющих интерес перерабатываемых материалов.

Поэтому в предпочтительном варианте осуществления предлагаемый изобретением способ получения НМФ является также способом получения НМФ и леулиновой кислоты, который включает стадии а)-і) и применяется для целевого получения двух представляющих интерес перерабатываемых материалов.

Согласно изобретению, фракция глюкозы, полученная на стадии і), содержит по меньшей мере 20 вес.% глюкозы, содержащейся в продуктовой смеси (в каждом случае сух.в. в расчете на продуктовую смесь).

В следующем предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения фракция глюкозы, возможно полученная на стадии і), имеет достаточно высокую чистоту, в частности, не содержит ингибиторов ферментации, так что ее можно непрямо, возможно после концентрирования, использовать как сырье (загружаемый материал) в ферментативных процессах, в частности, для производства этанола, в частности, при ферментации глюкозы с получением этанола, а также как исходный материал в химических процессах, в частности, окисления глюкозы в глюконовую кислоту.

В следующем предпочтительном варианте осуществления фракция глюкозы, возможно полученная на стадии і), используется для получения этанола, в частности, для ферментации глюкозы в этанол, в частности, для получения биоэтанола и/или для получения глюконовой кислоты.

Таким образом, настоящее изобретение предоставляет также способ получения сырья для ферментативных процессов, в частности, для производства этанола, в частности, ферментации глюкозы в этанол, или для получения исходного материала, то есть эдукта, для химических процессов, в частности, для получения глюконовой кислоты;

в этой связи способ по настоящему изобретению проводится с технологическими стадиями а)-і) с получением фракции глюкозы, которую можно использовать как сырье или эдукт.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления предоставляется способ получения этанола, в частности, способ ферментации глюкозы до этанола, в рамках которого реализуется способ по изобретению, в частности, технологические стадии а)-і), в частности, для получения фракции глюкозы, причем полученная фракция глюкозы используется для производства этанола, в частности, ферментации глюкозы до этанола, в частности, для получения биоэтанола.

В следующем предпочтительном варианте осуществления фракция глюкозы, полученная на факультативной стадии і), используется для получения глюконовой кислоты, при необходимости после концентрирования.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления предоставляется способ получения глюконовой кислоты, который включает способ согласно изобретению, в частности, технологические стадии а)-і), в частности, для получения фракции глюкозы, которая используется для получения глюкозы и последующего окисления глюкозы до глюконовой кислоты.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения фракция органических кислот, полученная на факультативной стадии і), используется для выделения леулиновой и муравьиной кислоты. В следующем предпочтительном варианте осуществления полученная на стадии і) фракция органических кислот используется для выделения леулиновой кислоты. В следующем предпочтительном варианте осуществления полученная на стадии і) фракция органических кислот используется для выделения муравьиной кислоты.

Таким образом, настоящее изобретение относится также к способу получения леулиновой кислоты, муравьиной кислоты или леулиновой кислоты и муравьиной кислоты, при этом осуществляется способ по настоящему изобретению, включающий стадии а)-і), и на стадии і) получают леулиновую кислоту, муравьиновую кислоту или леулиновую кислоту и муравьиновую кислоту.

В следующем предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученную на стадии і) фракцию НМF напрямую, возможно после концентрирования, то есть без необходимости дорогостоящей дальнейшей очистки, окисляют на дополнительной стадии до 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA).

Таким образом, настоящее изобретение относится также к способу получения FDCA, включающему стадии а)-і) согласно настоящему изобретению, причем полученную на стадии і) фракцию НМF, предпочтительно сразу же, возможно после концентрирования и без необходимости дорогостоящей дальнейшей очистки, окисляют до FDCA.

Согласно изобретению, возможно полученная фракция глюкозы содержит от 0,8 вес.% до 100 вес.% глюкозы, от 0 вес.% 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.%, леулиновой и муравьиной кислоты 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.%, НМФ (сух.в. по отношению к сумме анализируемых компонентов, т.е. глюкозы, фруктозы, леулиновой кислоты, муравьиной кислоты, НМФ, ангидрида дифруктозы (DFA)). Согласно изобретению, фракция глюкозы предпочтительно содержит не более 10 вес.%, более предпочтительно не более 5 вес.% НМФ.

Согласно изобретению, фракция фруктозы, возможно полученная на стадии i), содержит по меньшей мере 70 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 80 вес.% фруктозы, содержащейся в продуктовой смеси (сух.в. в расчете на продуктовую смесь).

Согласно изобретению, возможно полученная фракция фруктозы содержит от 0 вес.% до 60 вес.% глюкозы, от 40 вес.% 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.% НМФ (сух.в. по отношению к сумме анализируемых компонентов, т.е. глюкозы, фруктозы, леулиновой кислоты, муравьиной кислоты, НМФ, ангидрида дифруктозы (DFA)). Согласно изобретению, фракция фруктозы предпочтительно содержит не более 2 вес.%, НМФ. Согласно изобретению, фракция фруктозы предпочтительно содержит не более 2 вес.% леулиновой кислоты. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления отношение фруктозы к глюкозе во фракции фруктозы не меньше, чем во фруктозосодержащем компоненте, подготавливаемом на стадии а).

Согласно изобретению, фракция органических кислот, возможно полученная на стадии i), 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.% содержащейся в продуктовой смеси леулиновой и муравьиной кислоты (сух.в. в расчете на продуктовую смесь).

Согласно изобретению, возможно полученная фракция органических кислот содержит от 50 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 60 вес.% до 100 вес.%, более предпочтительно от 65 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 70 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 80 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 90 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 95 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 98 вес.% до 100 вес.%,

предпочтительно от 99 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 99,5 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 99,7 вес.% до 100 вес.% леулиновой и муравьиной кислоты (сух.в. по отношению к сумме анализируемых компонентов, т.е. глюкозы, фруктозы, леулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA)). Согласно изобретению, фракция органических 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.

Полученная на стадии i) фракция HMF содержит, согласно изобретению, 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.% HMF, содержащегося в продуктовой смеси (сух.в. в расчете на продуктовую смесь).

Согласно изобретению, фракция HMF содержит от 80 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 85 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 90 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 95 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 98 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 99 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 99,5 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 99,7 вес.% 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 кислоты, 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 (сух.в. по отношению к сумме анализируемых компонентов, т.е. глюкозы, фруктозы, леулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA)).

В одном предпочтительном варианте осуществления в способе согласно изобретению, в частности, на стадиях а)-g), возможно а)-i), не используется никакого органического растворителя, в частности, никакой ионной жидкости.

В одном предпочтительном варианте осуществления в способе согласно изобретению, в частности, на стадиях а)-i) не применяются условия пониженного содержания кислорода.

Под выражением "и/или" в контексте настоящего изобретения понимается, что описываются все члены группы, связанные термином "и/или", как альтернатива друг другу, так и в совокупности друг с другом в любой комбинации. Для выражения "А, В

и/или С" это означает, что подразумевается 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 контексте настоящего изобретения под термином "содержащий" понимается, что в дополнение к элементам, явно охватываемым этим термином, могут прибавляться дополнительные, явно не упомянутые элементы. В связи с настоящим изобретением этот термин следует также понимать как охватывающий только явно указанные элементы, и никаких дополнительных элементов не имеется. В этом особом варианте осуществления значение термина "содержащий" равнозначно термину "состоящий из". Кроме того, термин "содержащий" включает в себя также совокупности, которые помимо явно названных элементов содержат также дополнительные неназванные элементы, но которые функционально и качестве имеют подчиненный характер. В этом варианте осуществления понятие "содержащий" равнозначно понятию "по существу состоящий из".

Другие предпочтительные варианты осуществления указаны в зависимых пунктах формулы изобретения.

Изобретение подробнее поясняется на следующих примерах осуществления и относящимся к ним чертежам.

На чертежах:

Фигура 1 показывает схему реакторной системы, использующейся согласно изобретению.

Фигура 2 показывает схему способа согласно изобретению, в соответствии с которой подготовленные на стадии а) компоненты сначала смешивают на стадии б) и полученный реакционный раствор затем нагревают и после стадии очистки h) получают фракцию НМФ (стадия i)).

Фигура 3 показывает схему способа согласно изобретению, аналогичную фигуре 2, причем на стадии h) проводится разделение на хроматографической колонке, и получают фракцию НМФ, фракцию глюкозы, фракцию фруктозы и фракцию органических кислот (стадия i)).

Фигура 4 показывает схему способа согласно изобретению, причем подготовленные на стадии а) компоненты нагревают отдельно друг от друга и только затем смешивают на стадии б) для получения реакционного раствора и после стадии очистки h) получают фракцию НМФ (стадия i)).

Фигура 5 показывает схему способа согласно изобретению, аналогичную фигуре 4, причем на стадии h) проводится разделение на хроматографической колонке, и получают фракцию НМФ, фракцию глюкозы, фракцию фруктозы и фракцию органических кислот (стадия i)).

Фигура 6 показывает результаты синтеза НМФ с 20% сух.в. КН (чистота фруктозы 85%) и 0,08 вес.% HCl без добавления соли при температурах 145-152°C. Показаны конверсия фруктозы, селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также баланс.

Фигура 7 показывает результаты синтеза НМФ с 20% сух.в. КН (чистота фруктозы

85%) и 0,18 вес.%  $\text{HNO}_3$  без добавления соли при температурах 145-152°C. Показаны конверсия фруктозы, селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также баланс.

Фигура 8 показывает реакционные температуры, необходимые для получения конверсии фруктозы ~18%, в зависимости от содержания натрия при постоянном содержании хлорида, а также селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте и баланс в этой точке.

Фигура 9 показывает реакционные температуры, необходимые для получения конверсии фруктозы ~20%, в зависимости от содержания натрия при постоянном содержании нитрата, а также селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте и баланс в этой точке.

Фигура 10 показывает реакционные температуры, необходимые для получения конверсии фруктозы ~20%, в зависимости от концентрации кислотно-солевой смеси при постоянном отношении хлорид/натрий, а также селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте и баланс в этой точке.

Фигура 11 показывает реакционные температуры, необходимые для получения конверсии фруктозы ~27%, в зависимости от концентрации кислотно-солевой смеси при постоянном отношении нитрат/натрий, а также селективность по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте и баланс в этой точке.

Фигура 12 показывает синтез НМФ с 20% сух.в. КН (чистота фруктозы 85%) и 0,12 вес.%  $\text{HCl}/\text{CaCl}_2$  при температурах 165-169°C. Показаны конверсия фруктозы, селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также баланс.

Фигура 13 показывает синтез НМФ с 20% сух.в. КН (чистота фруктозы 85%) и 0,12 вес.%  $\text{HCl}/\text{MgCl}_2$  при температурах 162-169°C. Показаны конверсия фруктозы, селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также баланс.

### **Примеры**

В способе согласно изобретению в качестве исходных материалов используются фруктозосодержащий компонент, который имеет переменное отношение фруктозы к глюкозе, и водный раствор кислотно-солевой смеси. Фруктозосодержащий компонент смешивают с водным раствором кислотно-солевой смеси, так чтобы получить реакционный раствор с содержанием сухих веществ  $\geq 20\%$  сух.в. Полученный таким способом реакционный раствор перекачивают с помощью ВЭЖХ-насоса в обогреваемый трубчатый реактор (наружный диаметр 8 мм, внутренний диаметр 6 мм, длина 630 мм). Трубчатый реактор выполнен как противоточный трубчатый теплообменник с двойными стенками, температура регулируется с помощью масла-теплоносителя во внешней рубашке теплообменника, а температура масла-теплоносителя регулируется с помощью термостата. После так называемой зоны нагрева трубчатого реактора происходит непосредственный переход в зону охлаждения. Она также выполнена как противоточный трубчатый теплообменник с двойными стенками (размеры продуктоносущей внутренней трубы: наружный диаметр 8 мм, внутренний диаметр 6 мм, длина 125 мм). В зоне

охлаждения реакционный раствор охлаждается до комнатной температуры, и превращение прекращается. После этого продуктовую смесь фильтруют через металлокерамический фильтр (размер пор 7 мкм) и избавляют от нерастворимых гуминовых веществ, которые могли образоваться. Давление в реакторной системе устанавливается с помощью клапана постоянного давления таким образом, чтобы избежать кипения реакционного раствора и, тем самым, появления пузырьков пара (примерно 1 МПа при 180°C).

Следующие примеры иллюстрируют осуществление способа согласно изобретению с различными солями и кислотами, при разных концентрациях кислоты или соли, а также при различных температурах. Кроме того, проводились сравнительные эксперименты без добавления соли.

Во всех экспериментах во время опытов отбирали образцы и анализировали с помощью ВЭЖХ (BIORAD Aminex 87-H, 5 ммоль/л серная кислота, 50°C). Из результатов анализа определяли затем конверсию фруктозы, селективность по НМФ и баланс (баланс = (суммарное количество непрореагировавшего сахара, НМФ и муравьиной кислоты (в молях)\*100/использованный сахар (в молях)). Левулиновая кислота в балансе не учитывалась, так как из одной молекулы НМФ образуется по одной молекуле муравьиной кислоты и левулиновой кислоты.

**Пример 1:** Синтез НМФ с 0,08 вес.% соляной кислоты (сравнительный эксперимент без добавления соли)

В качестве исходного материала использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Сироп фруктозы разбавляли деминерализованной водой и соединяли с соляной кислотой, так чтобы полученный раствор имел содержание сухих веществ 20% сух.в. и содержание соляной кислоты 0,08 вес.% в расчете на весь раствор (соответственно 0,025 моль/л). Величина pH реакционного раствора составляла 1,52. Затем проводили конверсию этого реакционного раствора при времени пребывания 5,6 мин в зоне нагрева при температуре 145°C-152°C (температура масла-теплоносителя). После каждого повышения температуры систему выдерживали 2 часа для достижения стационарного состояния. Результаты по конверсии фруктозы, селективности по НМФ, левулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также балансу представлены на фигуре 6 и в таблице 1.

**Таблица 1.** Конверсия фруктозы, селективность по НМФ, левулиновой кислоте и муравьиной кислоте и баланс в зависимости от реакционной температуры при использовании 0,08 вес.% HCl.

температура [°C]	конверсия фруктозы [%]	селективность по НМФ [%]	селективность по левулиновой кислоте [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	баланс [%]
145	13,7	83,0	2,7	5,0	99,6

148	16,9	84,1	3,2	6,8	99,7
150	19,6	85,2	4,6	8,2	98,5
152	23,8	83,3	5,3	8,2	97,8

**Пример 2:** Синтез НМФ с 0,18 вес.% азотной кислоты (сравнительный эксперимент без добавления соли)

В качестве исходного материала использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Сироп фруктозы разбавляли деминерализованной водой и соединяли с азотной кислотой, так чтобы полученный раствор имел содержание сухих веществ 20% сух.в. и содержание азотной кислоты 0,18 вес.% в расчете на весь раствор (соответственно 0,03 моль/л). Величина рН реакционного раствора составляла 1,44. Затем проводили конверсию этого реакционного раствора при времени пребывания 5,6 мин в зоне нагрева при температуре 145°C-150°C (температура масла-теплоносителя). После каждого повышения температуры систему выдерживали 2 часа для достижения стационарного состояния. Результаты по конверсии фруктозы, селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также балансу представлены на фигуре 7 и в таблице 2.

**Таблица 2.** Конверсия фруктозы, селективность по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте и баланс в зависимости от реакционной температуры при использовании 0,18 вес.% HNO<sub>3</sub>.

температура [°C]	конверсия фруктозы [%]	селективность по НМФ [%]	селективность по леулиновой кислоте [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	баланс [%]
145	15,0	85,4	3,6	6,1	98,7
148	19,7	86,3	4,2	7,0	98,0
150	21,1	88,4	5,2	9,8	97,8

**Пример 3:** Синтез НМФ со смесью хлорид натрия/соляная кислота - влияние соотношения хлорид натрия/соляная кислота

В качестве исходного материала использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Сироп фруктозы разбавляли деминерализованной водой и соединяли с соляной кислотой и хлоридом натрия в желаемом соотношении, так чтобы полученный раствор имел содержание сухих веществ 20% сух.в. и содержание хлорида 0,09 вес.% в расчете на весь раствор (соответственно 0,03 моль/л). Отношение хлорид/натрий, отношение соль/кислота и полученное значение рН приведены в таблице 3.

**Таблица 3.** Содержание хлорида, отношение хлорид/натрий, отношение соль/кислота, значение рН реакционных растворов, используемых в примере 3, а также реакционные температуры

опы т	содержание хлорида [мг/л]	содержание натрия [мг/л]	отношение хлорид/натрий [моль/моль]	отношение соль/кислота [моль/моль]	рН	реакционны е температуры [°С]
1	890	0	/	/	1,52	145-152
2	890	330	1,75	1,34	1,95	160-168
3	890	400	1,44	2,26	2,24	165-172
4	890	490	1,15	6,48	2,52	169-176

Затем проводили конверсию этих реакционных растворов при времени пребывания 5,6 мин в зоне нагрева при реакционных температурах, указанных в таблице 3 (температура масла-теплоносителя). После каждого повышения температуры систему выдерживали 2 часа для достижения стационарного состояния.

На фигуре 8 и в таблице 4 представлены необходимые реакционные температуры, а также полученные селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте и балансы при конверсии фруктозы ~18%.

**Таблица 4.** Селективность по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также баланс при реакционной температуре, необходимой для конверсии фруктозы 18%, в зависимости от содержания натрия (при постоянной концентрации хлорида)

содержан ие натрия [мг/л]	температур а [°С]	конверси я фруктоз ы [%]	селективност ь по НМФ [%]	селективност ь по леулиновой кислоте [%]	селективност ь по муравьиной кислоте [%]	балан с [%]
0 (рН 1,52)	145	13,7	83,0	2,7	5,0	99,6
	148	16,9	84,1	3,2	6,8	99,7
	150	19,6	85,2	4,6	8,2	98,5
	152	23,8	83,3	5,3	8,2	97,8
330 (рН 1,95)	160	17,6	89,9	2,6	5,2	98,6
	162	20,7	90,3	2,7	5,6	98,5
	165	25,0	92,3	3,3	5,8	98,3
	168	32,5	90,1	4,0	6,4	97,9
400 (рН 2,24)	165	15,1	88,3	1,2	1,5	98,9
	167	17,5	89,3	1,6	2,6	98,7
	169	19,9	91,7	1,8	3,5	98,5
	172	24,8	91,1	2,6	3,7	98,0

500 (рН 2,52)	169	11,52	89,5	0,8	2,0	99,1
	172	15,98	90,3	1,0	2,4	98,9
	174	18,91	94,1	1,1	2,9	98,7
	176	22,63	92,5	1,2	4,1	98,5

Оказалось, что хотя с увеличением содержания натрия и, таким образом, с повышением рН требуется более высокая температура для достижения такой же конверсии (смотри фиг. 6), но одновременно повышается также целевая селективность по НМФ с 85% без натрия до 94% при 500 мг/л натрия.

**Пример 4:** Синтез НМФ со смесями нитрат натрия/азотная кислота - влияние отношения нитрат натрия/азотная кислота

В качестве исходного материала использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Сироп фруктозы разбавляли деминерализованной водой и соединяли с азотной кислотой и нитратом натрия в желаемом соотношении, так чтобы полученный раствор имел содержание сухих веществ 20% сух.в. и содержание нитрата 0,09 вес.% в расчете на весь раствор (соответственно 0,03 моль/л). Отношения нитрат/натрий, отношение соль/кислота и полученное значение рН приведены в таблице 5.

**Таблица 5.** Содержание нитрата, отношение нитрат/натрий, отношение соль/кислота и значение рН реакционных растворов, использовавшихся в примере 4, а также реакционные температуры

опыт	содержание нитрата [мг/л]	содержание натрия [мг/л]	отношение нитрат/натрий [моль/моль]	отношение соль/кислота [моль/моль]	рН	реакционные температуры [°C]
1	1900	0	/	/	1,44	145-155
2	1900	320	2,23	0,83	1,71	155-160
3	1900	450	1,57	1,77	1,86	155-165
4	1900	510	1,38	2,62	2,05	162-172
5	1900	600	1,17	5,74	2,50	160-178

Затем проводили конверсию этих реакционных растворов при времени пребывания 5,6 мин в зоне нагрева при реакционных температурах, указанных в таблице 5 (температура масла-теплоносителя). После каждого повышения температуры систему выдерживали 2 часа для достижения стационарного состояния.

На фигуре 9 и в таблице 6 представлены необходимые реакционные температуры, а также полученные селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте и балансы при конверсии фруктозы ~20%.

Здесь также можно видеть, что при повышении содержания натрия и, тем самым, повышении рН требуется более высокая температура для достижения такой же конверсии, но в то же время селективность по НМФ значительно увеличивается с 86,3% (при

конверсии 19,7%) без натрия до 93,1% (при конверсии 17,6%) при 600 мг/л натрия. Селективность по побочным продуктам левоулиновой и муравьиной кислоте в присутствии натрия также ниже, если сравнивать при одинаковых конверсиях.

**Таблица 6.** Селективность по HMF, левоулиновой кислоте и муравьиной кислоте и баланс по С при реакционной температуре, необходимой для конверсии фруктозы 18%, в зависимости от содержания натрия (при постоянной концентрации нитрата)

содержание натрия [мг/л]	температура [°C]	конверсия фруктозы [%]	селективность по HMF [%]	селективность по левоулиновой кислоте [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	баланс [%]
0 (pH 1,4)	145	15,0	85,4	3,6	6,1	98,7
	148	19,7	86,3	4,2	7,0	98,0
	150	21,1	88,4	5,2	9,8	97,8
320 (pH 1,7)	155	19,1	88,3	2,9	4,9	98,6
	157	21,8	88,9	3,4	5,3	98,7
	160	26,8	90,0	4,5	7,8	98,8
450 (pH 1,9)	155	14,3	86,9	1,9	3,2	98,5
	157	16,1	90,7	2,8	4,3	98,7
	160	19,7	92,9	3,2	6,7	98,9
	162	22,0	94,7	3,7	7,3	98,8
	165	30,5	89,1	4,5	6,8	98,4
510 (pH 2,1)	162	15,4	89,7	1,7	2,9	98,7
	165	19,9	92,5	2,3	4,5	98,8
	169	25,7	92,8	3,1	5,3	98,8
	172	33,7	89,4	3,5	6,0	97,9
600 (pH 2,50)	160	4,4	87,6	0,00	0,00	99,3
	165	8,0	88,0	1,2	2,9	99,6
	169	10,8	93,0	1,5	2,2	99,4
	174	17,6	93,1	1,9	4,0	99,4
	178	24,0	93,0	2,1	5,9	99,1

**Пример 5:** Синтез HMF со смесями соляная кислота/хлорид натрия - влияние концентрации кислотно-солевой смеси

В качестве исходного материала использовали сироп фруктозы с чистой фруктозой 85% и содержанием сух.в. 75%. Сироп фруктозы разбавляли деминерализованной водой и соединяли со смесью соляной кислоты и хлоридом натрия, имеющей отношение хлорид/натрий 1,3. В результате получали различные реакционные

растворы, которые все имели содержание сухих веществ 20% сух.в. и переменную концентрация кислотно-солевой смеси в интервале от 0,01 до 0,75 в расчете на весь раствор.

Затем проводили конверсию этих реакционных растворов при времени пребывания 5,6 мин в зоне нагрева при реакционных температурах, указанных в таблице 7 (температура масла-теплоносителя). После каждого повышения температуры систему выдерживали 2 часа для достижения стационарного состояния.

**Таблица 7.** Концентрация смеси соляная кислота/хлорид натрия, значение pH и реакционные температуры реакционных растворов, использовавшихся в примере 5.

опыт	концентрация кислотно-солевой смеси (HCl/NaCl) [вес.%]	pH	реакционная температура [°C]
1	0,01	3,34	169-180
2	0,12	2,29	165-172
3	0,45	1,72	153-159
4	0,75	1,51	150-152

На фигуре 10 и в таблице 8 приведены необходимые реакционные температуры, а также полученные селективности по HMF, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также балансы при конверсии фруктозы ~20%.

**Таблица 8.** Селективность по HMF, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также баланс при разных реакционных температурах в зависимости от концентрации кислотно-солевой смеси при постоянном отношении хлорид/натрий

концентрация смеси HCl/NaCl [вес.%]	температура [°C]	конверсия фруктозы [%]	селективность по HMF [%]	селективность по леулиновой кислоте [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	баланс [%]
0,01 (pH 3,34)	169	4,6	91,4	0,0	0,0	99,5
	172	4,9	91,5	0,0	0,0	99,4
	176	7,8	92,5	0,0	3,0	99,4
	180	12,7	92,3	0,0	1,8	99,3
0,12 (pH 2,29)	165	13,7	89,2	1,3	1,7	98,8
	169	19,3	90,4	1,4	3,6	98,4
	172	24,9	90,1	1,8	3,7	98,3
0,45 (pH 1,72)	153	18,3	91,9	3,0	5,1	98,6
	155	21,4	91,9	3,4	5,4	98,7

концентрация смеси HCl/NaCl [вес. %]	температура [°C]	конверсия фруктозы [%]	селективность по HMF [%]	селективность по левулиновой кислоте [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	баланс [%]
	157	25,2	91,3	3,7	5,5	98,4
	159	29,6	90,3	4,3	6,3	98,0
0,75 (рН 1,51)	150	23,6	91,7	4,3	6,8	98,3
	152	31,3	89,7	5,2	8,1	97,9

С повышением концентрации соли для достижения одинаковой конверсии требуются заметно более низкие температуры. Можно также видеть, что высокая селективность по HMF, ~90%, еще достигается и при высоких конверсиях фруктозы более >30%.

**Пример 6:** Синтез HMF со смесями азотная кислота/нитрат натрия - влияние концентрации кислотно-солевой смеси

В качестве исходного материала использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Сироп фруктозы разбавляли деминерализованной водой и соединяли со смесью азотной кислоты и нитрата натрия, в которой отношение нитрат/натрий составляло 1,2. В результате получали различные реакционные растворы, которые все имели содержание сухих веществ 20% сух.в. и переменную концентрацию кислотно-солевой смеси в интервале от 0,01 до 1,5 в расчете на весь раствор. Затем проводили конверсию этих реакционных растворов при времени пребывания 5,6 мин в зоне нагрева при реакционных температурах, указанных в таблице 9 (температура масла-теплоносителя). После каждого повышения температуры систему выдерживали 2 часа для достижения стационарного состояния.

**Таблица 9.** Концентрация смеси азотная кислота/нитрат натрия, значение рН и реакционная температура растворов, использовавшихся в примере 5

опыт	концентрация кислотно-солевой смеси (HNO <sub>3</sub> /NaNO <sub>3</sub> ) [вес. %]	рН	реакционная температура [°C]
1	0,01	3,34	169-180
2	0,22	2,29	165-172
3	0,75	1,93	150-152
4	1,5	1,62	155-165

На фигуре 11 и в таблице 10 приведены необходимые реакционные температуры, а также полученные селективности по HMF, левулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а

также балансы при конверсии фруктозы ~27%.

**Таблица 10.** Селективность по НМФ, левулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также баланс при различных реакционных температурах в зависимости от концентрации кислотно-солевой смеси при постоянном отношении нитрат/натрий.

концентрация смеси HNO <sub>3</sub> /NaNO <sub>3</sub> [вес. %]	температура [°C]	конверсия фруктозы [%]	селективность по НМФ [%]	селективность по левулиновой кислоте [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	баланс [%]
0,01 (рН 3,34)	165	2,2	86,1	0,0	0,0	99,7
	172	4,9	87,6	0,0	0,0	99,8
	176	7,5	91,6	0,0	1,5	99,5
	180	12,2	91,0	0,0	1,9	99,6
0,22 (рН 2,29)	169	14,2	91,1	1,7	3,6	99,4
	172	18,3	91,6	1,3	2,4	99,5
	174	21,8	92,6	1,0	2,5	99,3
	174	24,1	94,8	1,4	3,2	98,4
	178	27,6	93,2	1,7	3,2	97,9
0,75 (рН 1,93)	165	27,5	93,8	3,2	5,5	98,3
	169	37,9	90,1	4,1	7,3	97,4
1,5 (рН 1,62)	155	24,6	93,2	4,1	6,6	98,0
	157	28,4	93,2	4,7	7,7	97,9
	165	46,7	88,9	6,3	9,8	97,1

С повышением концентрации соли для достижения одинаковой конверсии требуются заметно более низкие температуры. Также можно видеть, что высокая селективность по НМФ, ~90%, еще достигается и при высоких конверсиях фруктозы более >37%. Высокая селективность по НМФ, ~89%, достигается даже при конверсии фруктозы ~47%.

**Пример 7:** Синтез НМФ с 0,11 вес.% смеси соляной кислоты и хлорида кальция

В качестве исходного материала использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Сироп фруктозы разбавляли деминерализованной водой и соединяли со смесью соляной кислоты и хлорида кальция, которая приводила к такому же количеству свободной кислоты, что и в примере 5, с 0,12 вес.% HCl/NaCl (таблица 7, опыт 2). Величина рН реакционного раствора составляла 2,08. Затем проводили конверсию этого реакционного раствора при времени пребывания 5,6 мин в зоне нагрева при температуре 165°C-169°C (температура масла-теплоносителя). После каждого повышения температуры систему выдерживали 2 часа для достижения

стационарного состояния. Результаты по конверсии фруктозы, селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также балансу представлены на фигуре 12 и в таблице 11.

**Таблица 11.** Конверсия фруктозы, селективность по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте и баланс по С в зависимости от реакционной температуры при использовании 0,12 вес.% HCl/CaCl<sub>2</sub>

температура [°C]	конверсия фруктозы [%]	селективность по НМФ [%]	селективность по леулиновой кислоте [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	баланс [%]
165	21,2	92,5	1,7	3,3	98,5
167	23,8	93,4	2,3	3,9	98,2
169	27,2	93,5	2,7	5,1	98,2

**Пример 8:** Синтез НМФ с 0,12 вес.% смеси соляная кислота/хлорид магния

В качестве исходного материала использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Сироп фруктозы разбавляли деминерализованной водой и соединяли со смесью соляной кислоты и хлорида магния, которая приводила к такому же количеству свободной кислоты, как в примере 5 с 0,12 вес.% HCl/NaCl (таблица 7, опыт 2). Величина рН реакционного раствора составляла 2,09. Затем проводили конверсию этого реакционного раствора при времени пребывания 5,6 мин в зоне нагрева при температуре 162°C-169°C (температура масла-теплоносителя). После каждого повышения температуры систему выдерживали 2 часа для достижения стационарного состояния. Результаты по конверсии фруктозы, селективности по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также балансу представлены на фигуре 13 и в таблице 12.

**Таблица 12.** Конверсия фруктозы, селективность по НМФ, леулиновой кислоте и муравьиной кислоте, а также баланс в зависимости от реакционной температуры при использовании 0,12 вес.% HCl/MgCl<sub>2</sub>.

температура [°C]	конверсия фруктозы [%]	селективность по НМФ [%]	селективность по леулиновой кислоте, [%]	селективность по муравьиной кислоте, [%]	баланс [%]
162	15,7	91,3	1,7	2,9	98,6
164	18,6	91,4	2,0	3,7	98,5
167	23,1	91,8	2,4	5,0	98,4
169	27,8	90,5	3,0	5,0	97,9

Примеры 7 и 8 показывают, что и при использовании других катионов (в данном случае кальция и магния) достигается положительный эффект в отношении высокой селективности по НМФ.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 5-гидроксиметилфурфузола (HMF), включающий стадии:
  - a) подготовка фруктозосодержащего компонента и каталитической системы, содержащей раствор кислотно-солевой смеси,
  - b) смешение фруктозосодержащего компонента с каталитической системой для получения реакционного раствора,
  - c) превращение содержащейся в реакционном растворе фруктозы в HMF при температуре от 90°C до 200°C для получения жидкой HMF-содержащей продуктовой смеси и
  - d) получение жидкой HMF-содержащей продуктовой смеси.
2. Способ по п. 1, где кислота является неорганической кислотой и/или органической кислотой, а соль является солью неорганической кислоты и/или органической кислоты.
3. Способ по п. 1 или 2, где неорганическая кислота выбрана, в частности, из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, азотной кислоты и фосфорной кислоты, а органическая кислота выбрана, в частности, из группы, состоящей из уксусной кислоты, лимонной кислоты, винной кислоты, щавелевой кислоты, гликолевой кислоты и глюконовой кислоты.
4. Способ по одному из предыдущих пунктов, где соль неорганической кислоты выбрана, в частности, из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов, галогенидов щелочноземельных металлов, нитратов щелочных металлов, нитратов щелочноземельных металлов, сульфатов щелочных металлов, сульфатов щелочноземельных металлов, фосфатов щелочных металлов, фосфатов щелочноземельных металлов и их смесей, а соль органической кислоты выбрана, в частности, из группы, состоящей из ацетатов, цитратов, тартратов, оксалатов, гликолятов, глюконатов и их смесей.
5. Способ по одному из предыдущих пунктов, где концентрация кислотно-солевой смеси составляет от 0,01 до 2,00 вес.% в расчете на полный вес реакционного раствора, полученного на технологической стадии b).
6. Способ по одному из предыдущих пунктов, где величина pH реакционного раствора, полученного на технологической стадии b), составляет от 1,2 до 4,5, предпочтительно от 1,5 до 3.
7. Способ по одному из предыдущих пунктов, где на технологической стадии b) получают реакционный раствор с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.% (содержание углеводов в сухом веществе по отношению к общему весу реакционного раствора), который используют на технологической стадии c).
8. Способ по одному из предыдущих пунктов, где на технологической стадии b) получают реакционный раствор с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (сухих веществ фруктозы от сухих веществ углеводов), который используют на технологической стадии c).

9. Способ по одному из предыдущих пунктов, где фруктозосодержащий компонент является твердым фруктозосодержащим компонентом, в частности, фруктозой, или жидким фруктозосодержащим компонентом, в частности, сиропом фруктозы или раствором фруктозы.

10. Способ по одному из предыдущих пунктов, где отношение соли к свободной кислоте в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), составляет от 0,8 до 10 (моль/моль).

11. Способ по одному из предыдущих пунктов, где отношение анионов в кислотно-солевой смеси к катионам солей в кислотно-солевой смеси в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), составляет от 0,5 до 4 (моль/моль).

12. Способ по одному из предыдущих пунктов, где концентрация анионов в каталитической системе в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), составляет от  $1 \times 10^{-5}$  до 0,6 моль/л.

13. Способ по одному из предыдущих пунктов, где подготовленные на стадии a) способа фруктозосодержащий компонент, каталитическую систему или то и другое перед стадией b) способа доводят до температуры от 90°C до 200°C, или где реакционный раствор, полученный на стадии b), доводят до температуры от 90°C до 200°C.

14. Способ по одному из предыдущих пунктов, где способ осуществляют так, чтобы на технологической стадии c) конверсия фруктозы достигала 1-50 моль%.

15. Способ по одному из предыдущих пунктов, где способ настраивают так, чтобы на технологической стадии c) получить селективность по HMF от 60 до 100 моль%.

16. Способ по одному из предыдущих пунктов, где в способе, помимо имеющейся каталитической системы, не используют никаких дополнительных каталитически активных компонентов.

17. Способ по одному из предыдущих пунктов, включающий стадию:

e) охлаждения жидкой HMF-содержащей продуктовой смеси до температуры 20-80°C.

18. Способ по одному из предыдущих пунктов, включающий стадию:

f) фильтрования, осветления и/или очистки жидкой HMF-содержащей продуктовой смеси.

19. Способ по одному из предыдущих пунктов, включающий стадию:

g) доведения содержания сухих веществ в жидкой HMF-содержащей продуктовой смеси до 20-70 вес.%.

20. Способ по одному из предыдущих пунктов, включающий стадии:

h) очистки жидкой HMF-содержащей продуктовой смеси путем хроматографии, ультра- и/или нанофильтрации, экстракции подходящим экстрагентом, адсорбции на подходящем материале и последующей целевой десорбции и/или путем электродиализа для отделения по меньшей мере одной фракции HMF, и

i) получения по меньшей мере одной фракции HMF.

21. Способ по п. 20, в котором жидкую HMF-содержащую продуктовую смесь на

стадии h) разделяют посредством хроматографии на по меньшей мере четыре фракции, включая фракцию НМФ, фракцию глюкозы, фракцию фруктозы и фракцию органических кислот, и на стадии i) получают по меньшей мере фракцию НМФ, фракцию глюкозы, фракцию фруктозу и фракцию органических кислот.

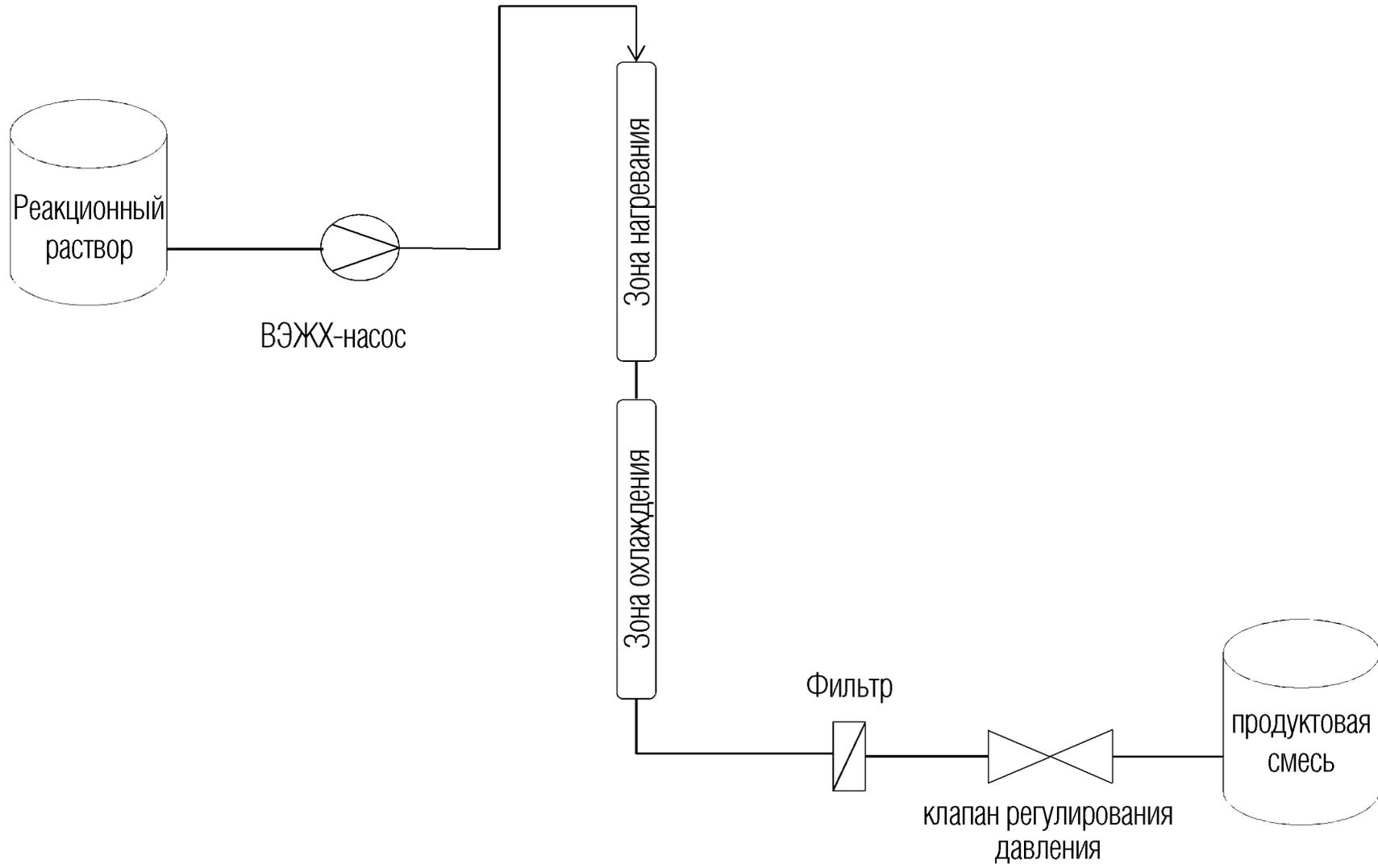
22. Способ по п. 21, в котором фракцию фруктозы, полученную на стадии i) способа, возвращают на стадию a).

23. Способ по одному из предыдущих пунктов 21-22, в котором фракцию глюкозы, полученную на стадии i) способа, используют для получения этанола.

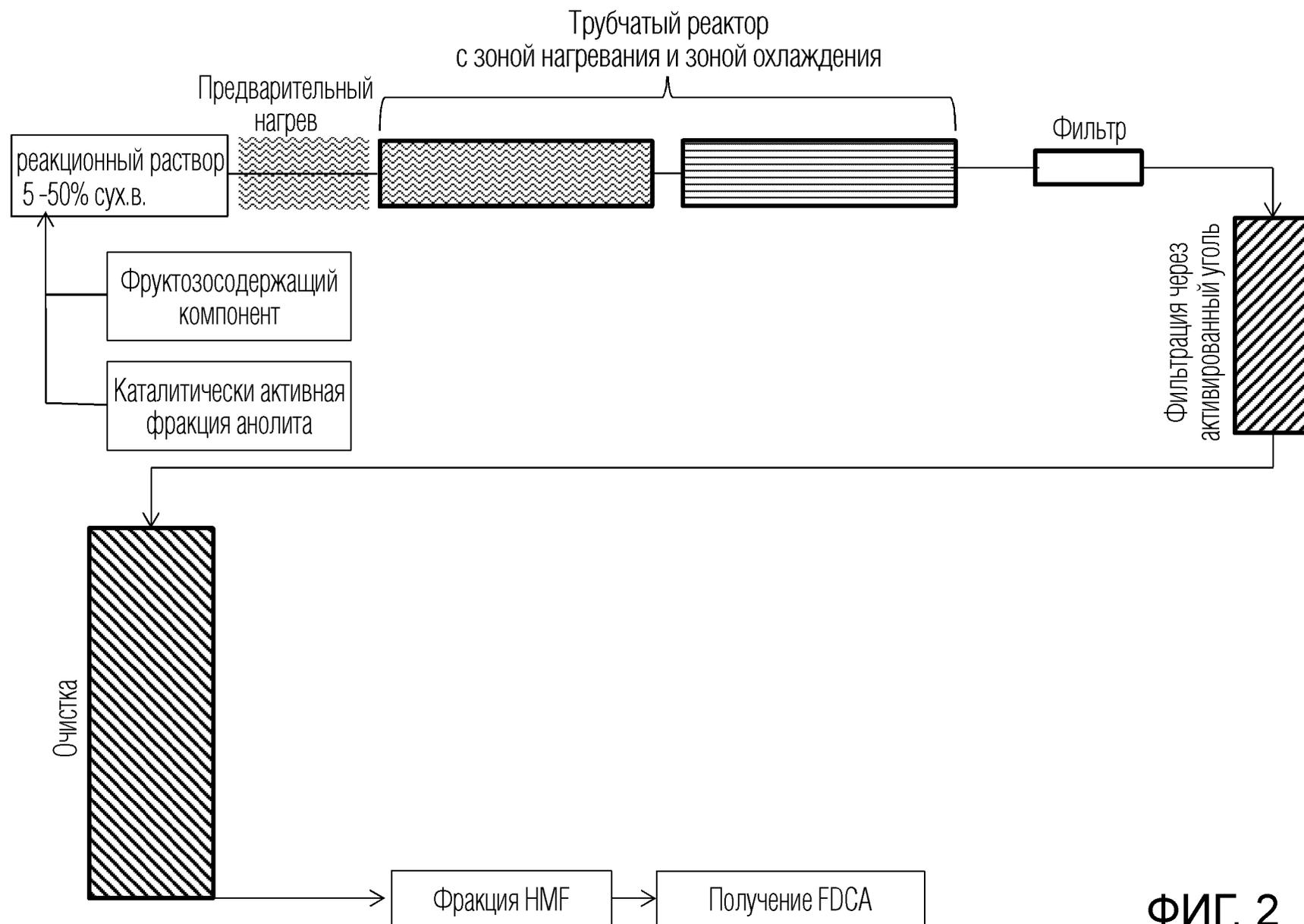
24. Способ по одному из предыдущих пунктов 21-23, в котором фракцию органических кислот, полученную на стадии i) способа, используют для выделения леулиновой и муравьиной кислоты.

25. Способ по одному из предыдущих пунктов 20-24, в котором фракцию НМФ, полученную на стадии i) способа, сразу же окисляют на следующей стадии с получением 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) без необходимости дополнительной очистки.

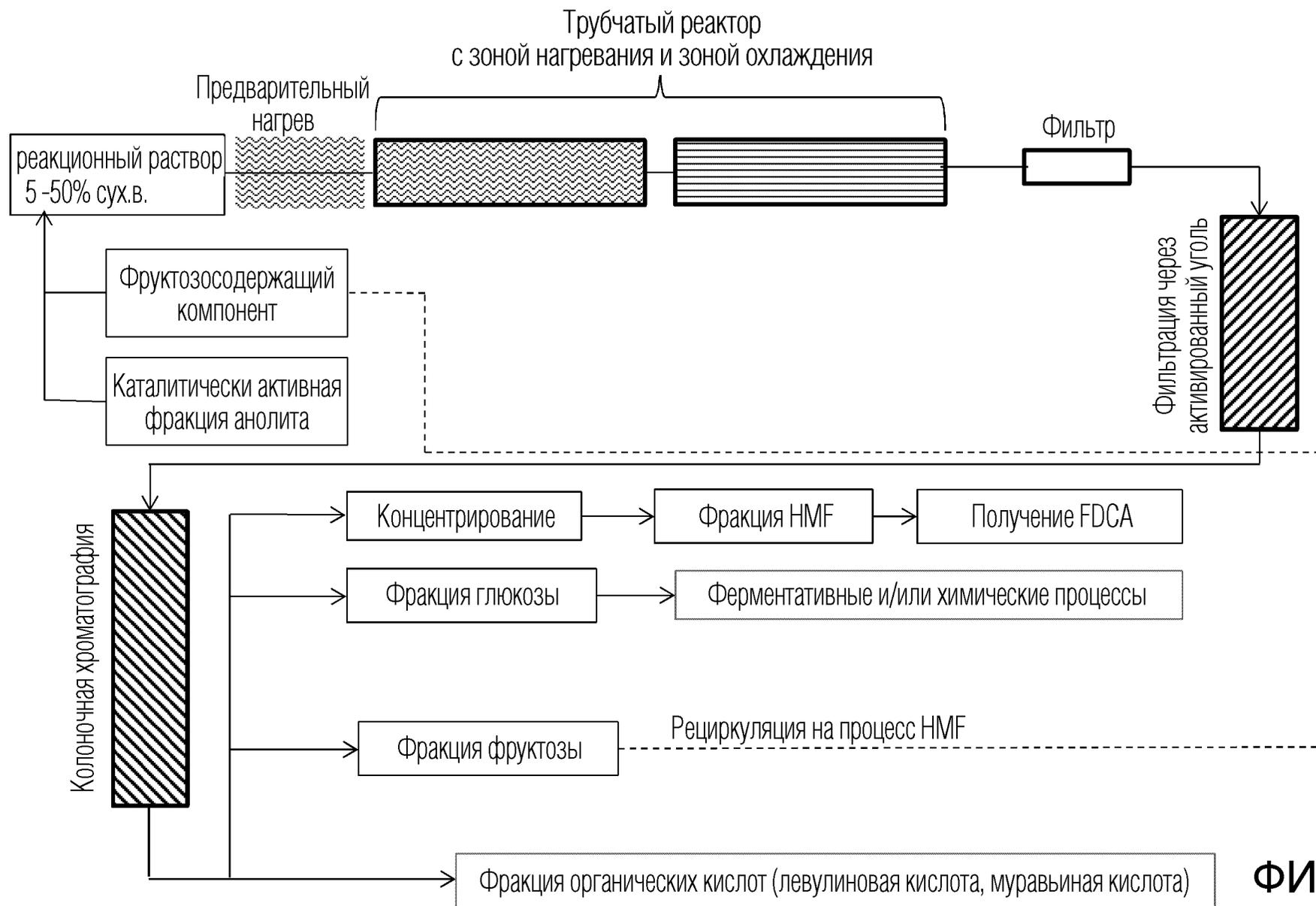
По доверенности



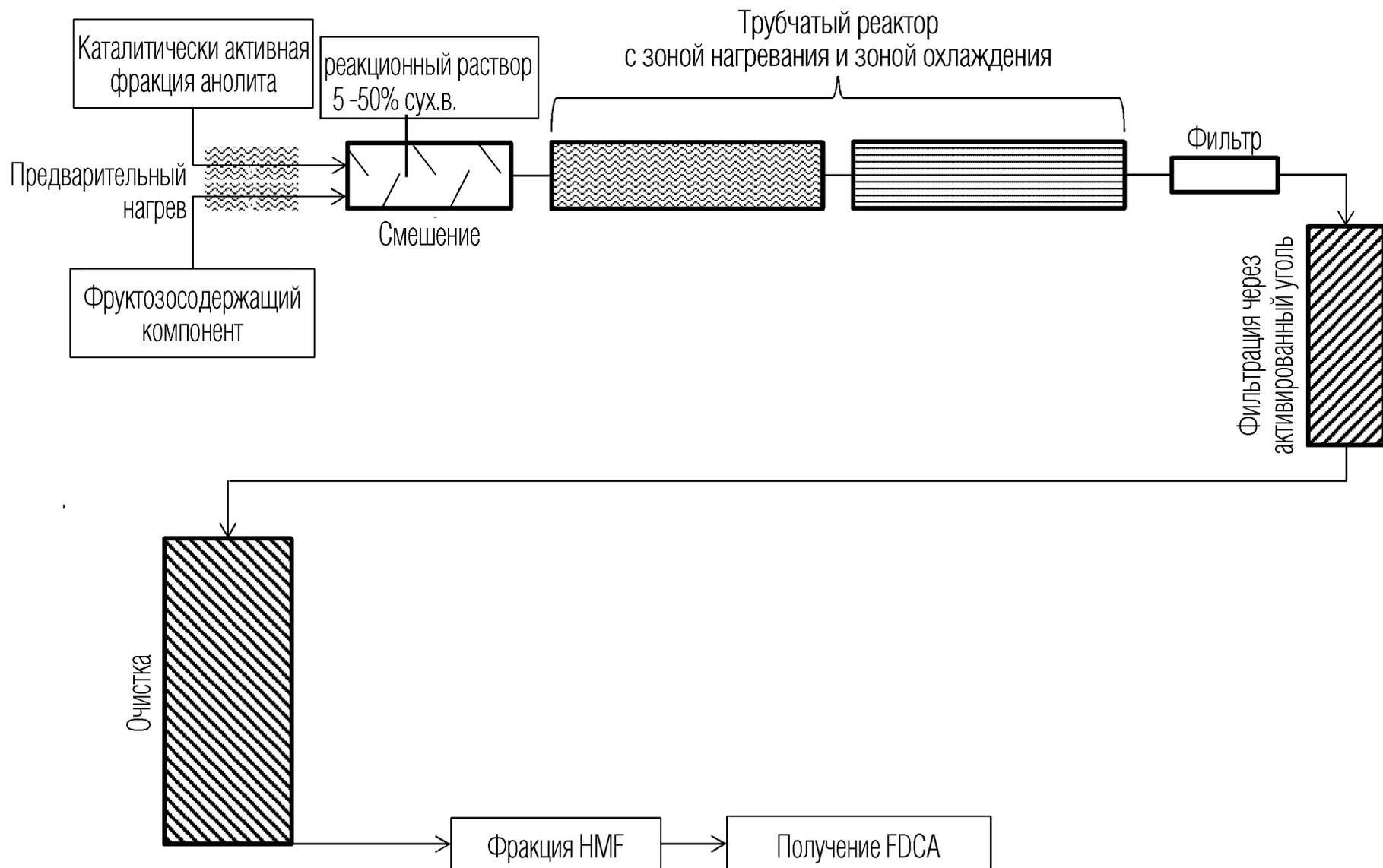
ФИГ. 1



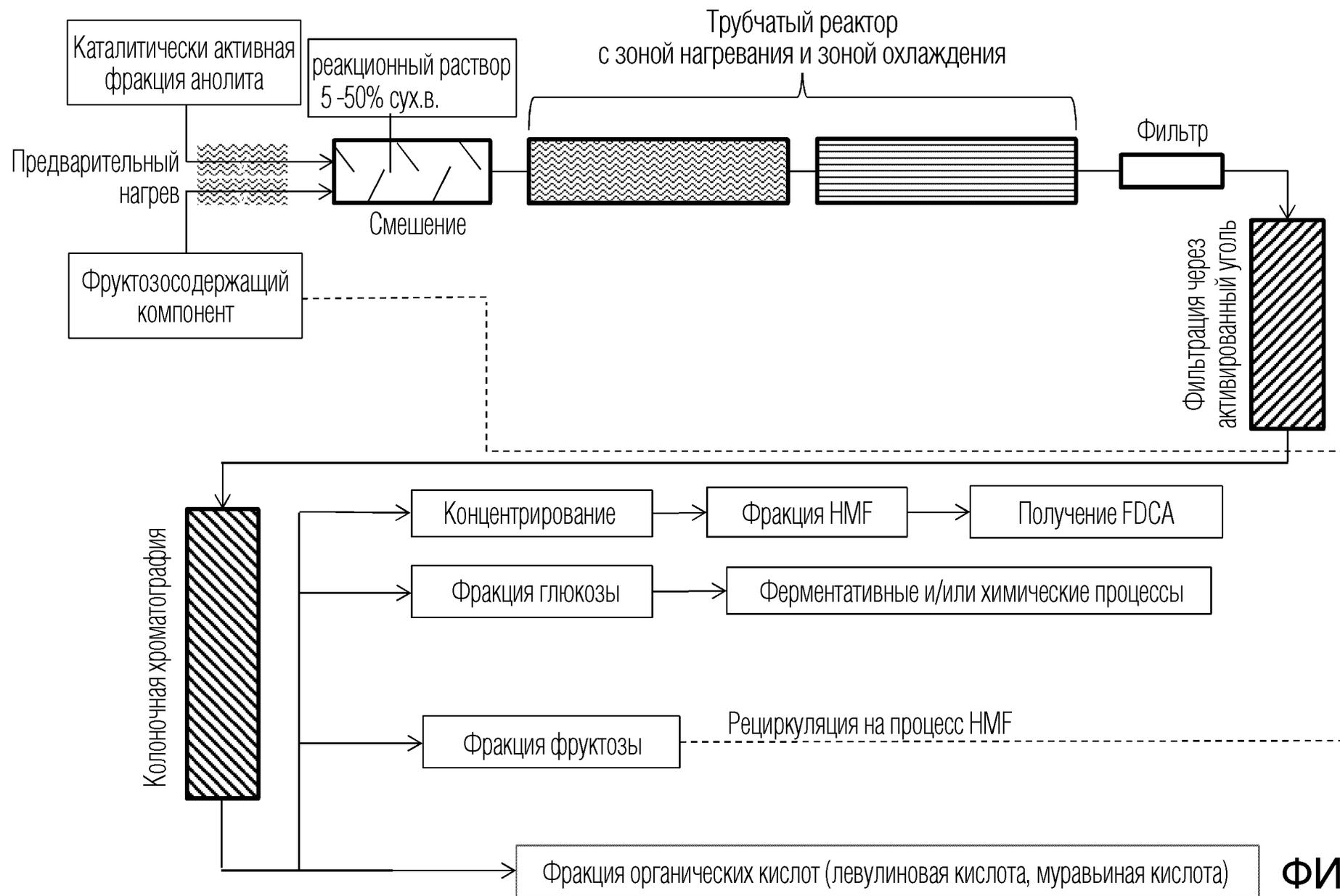
ФИГ. 2



ФИГ. 3

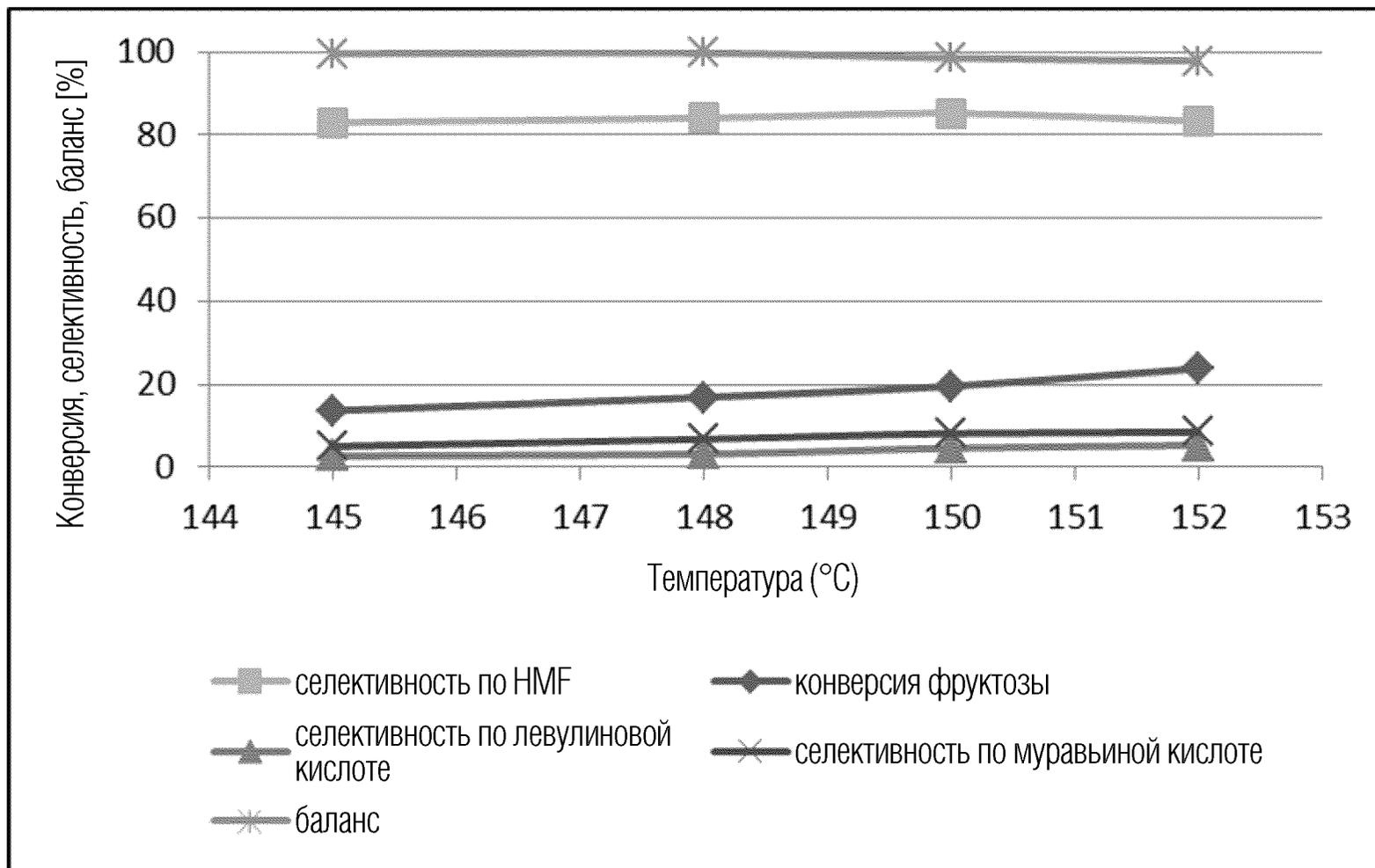


ФИГ. 4

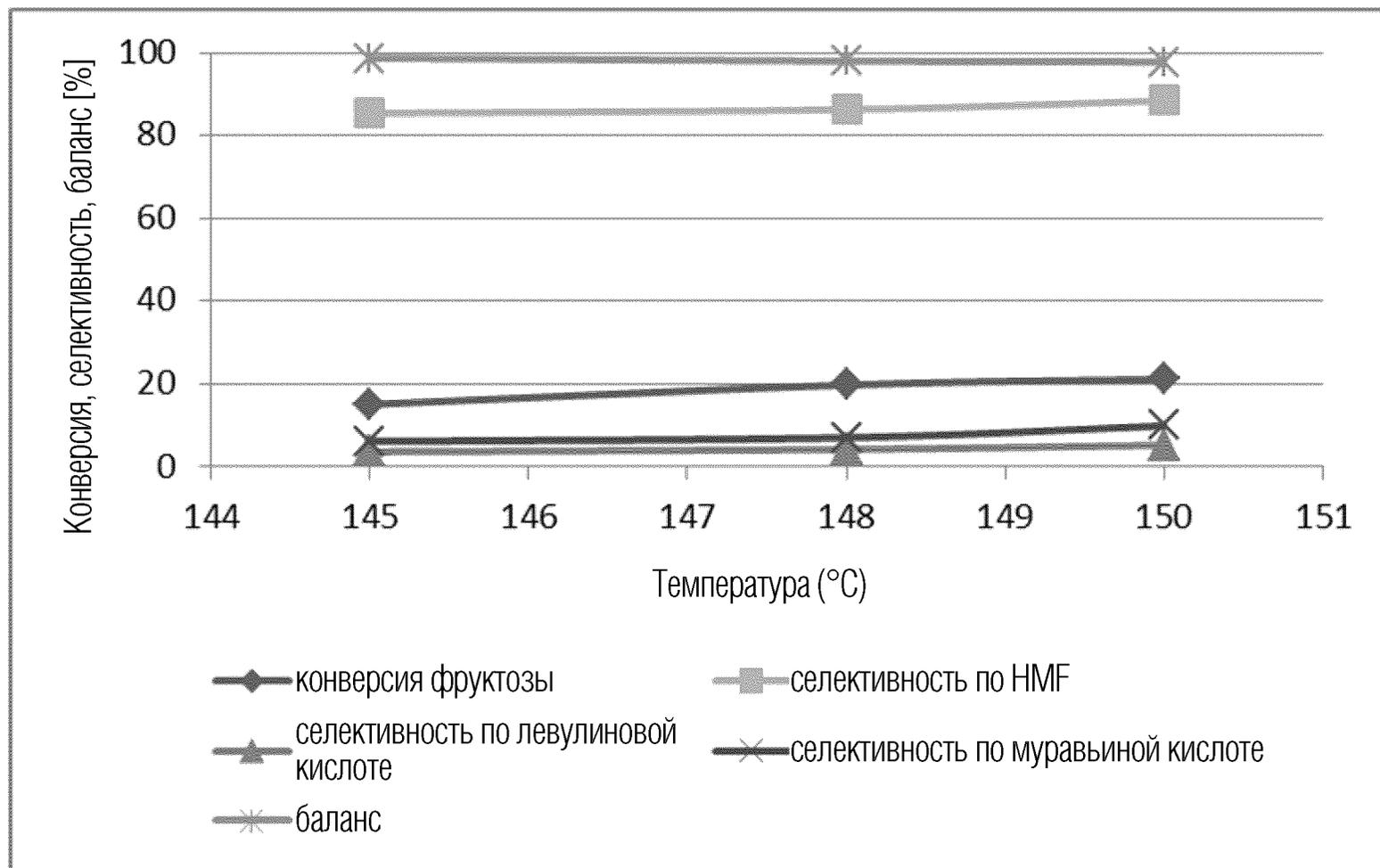


5/13

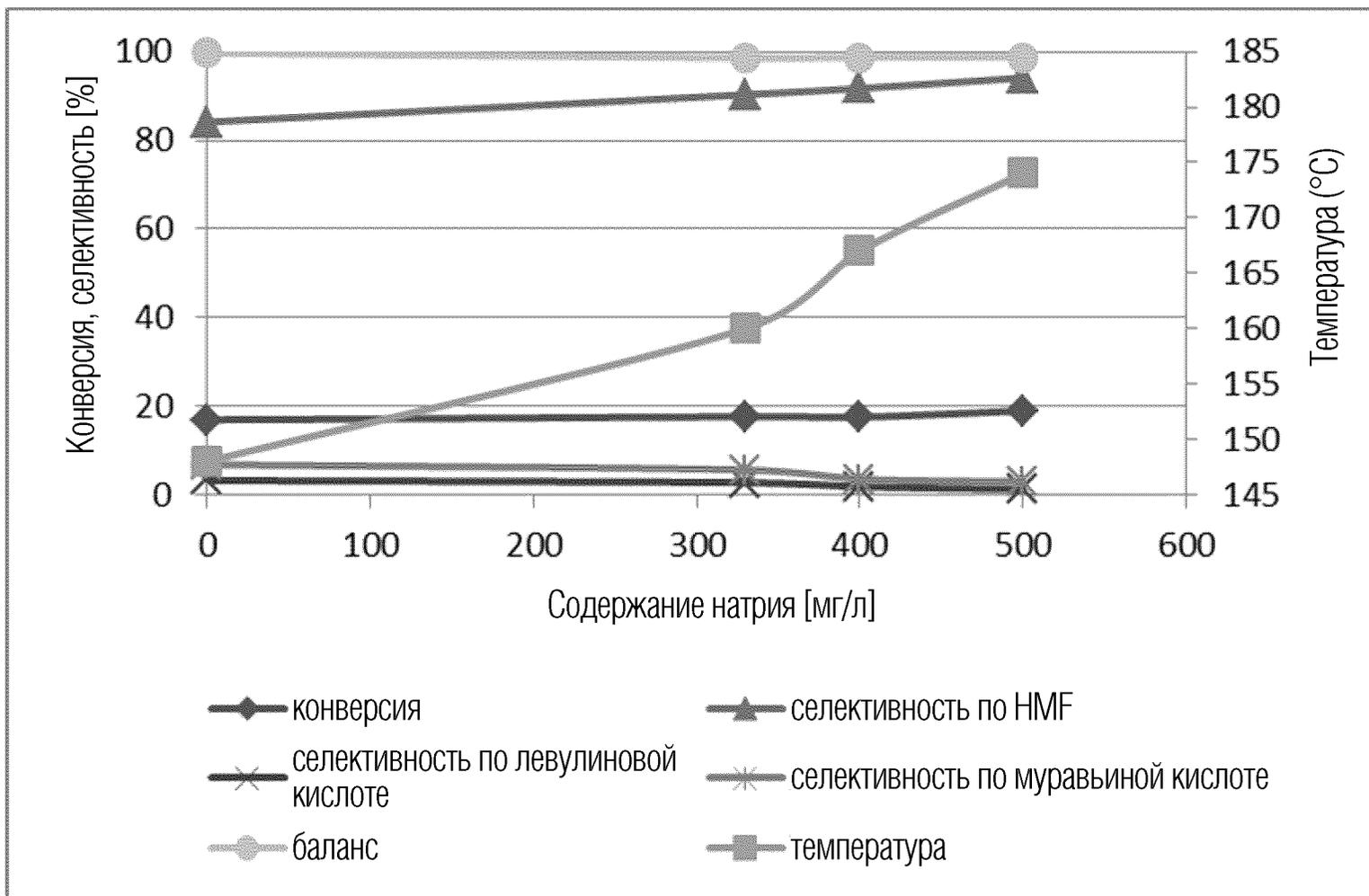
ФИГ. 5



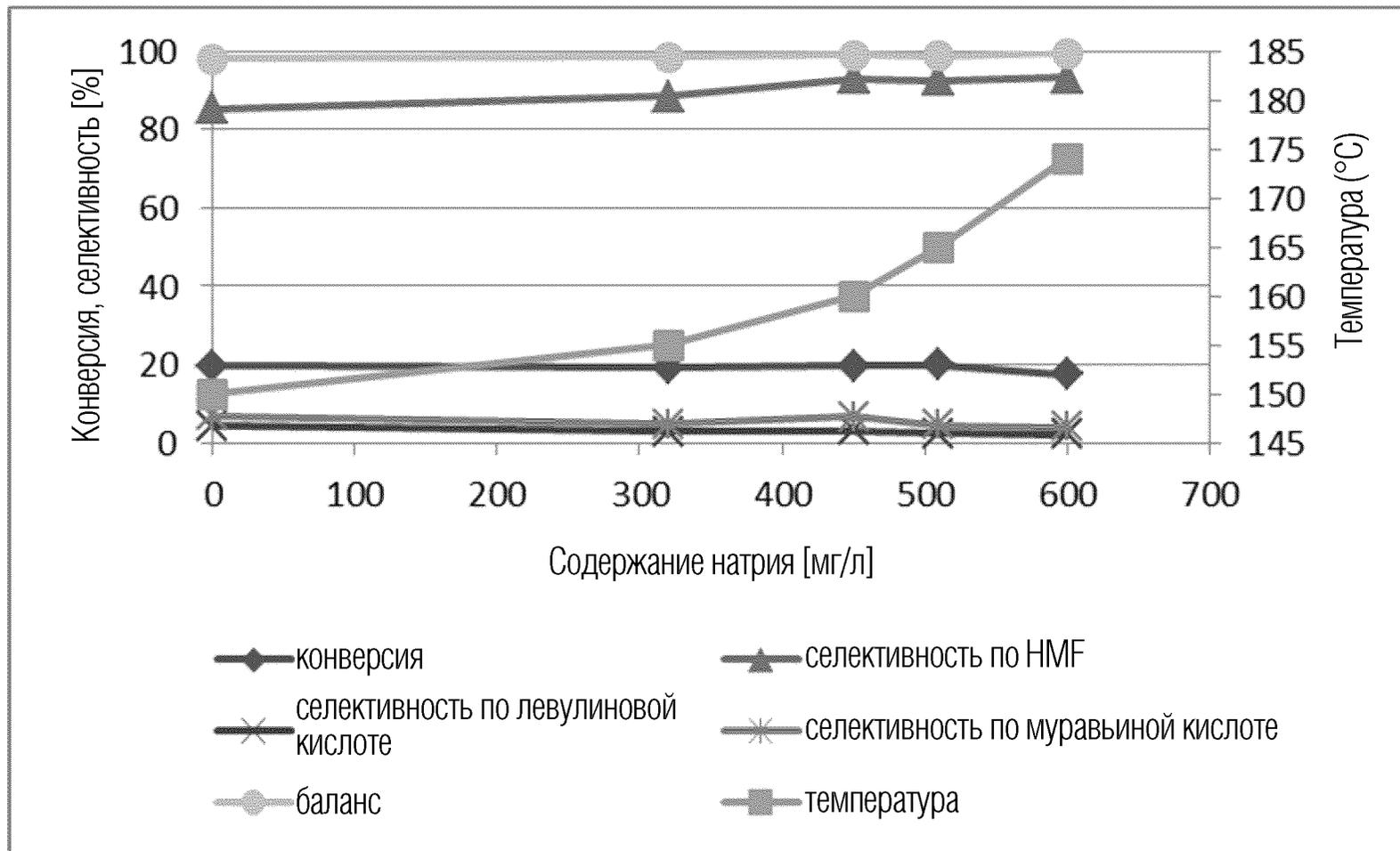
ФИГ. 6



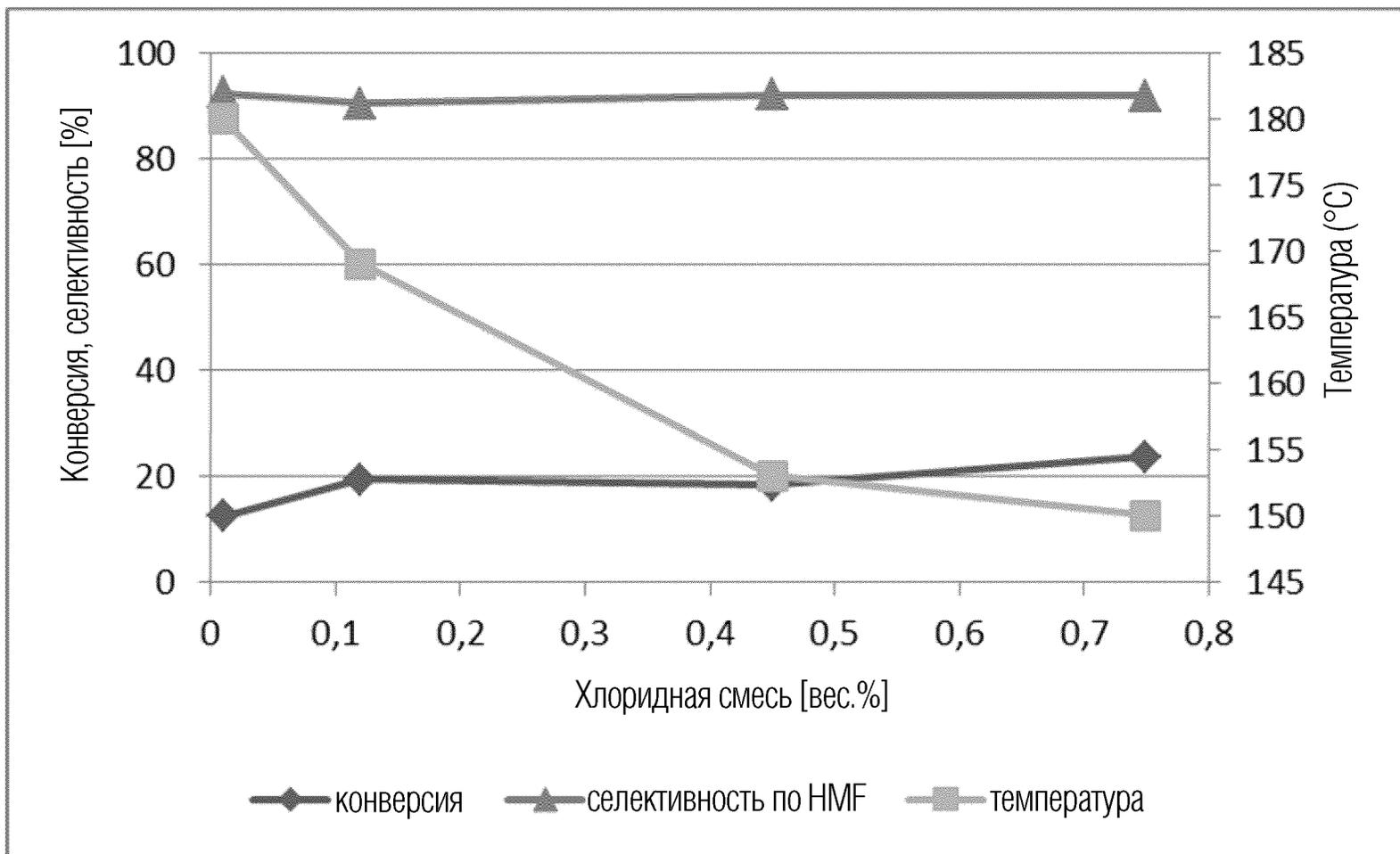
ФИГ. 7



ФИГ. 8

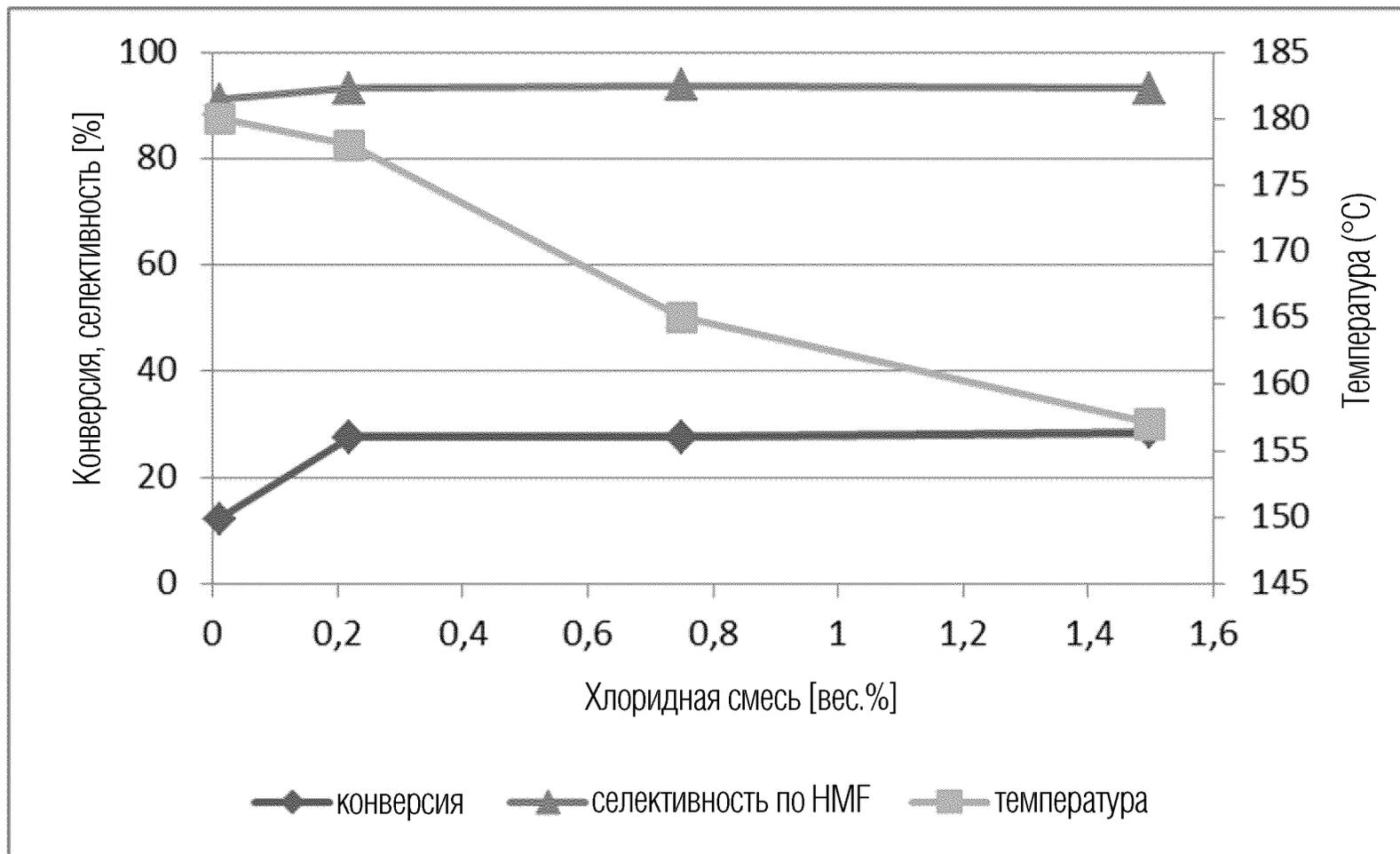


ФИГ. 9

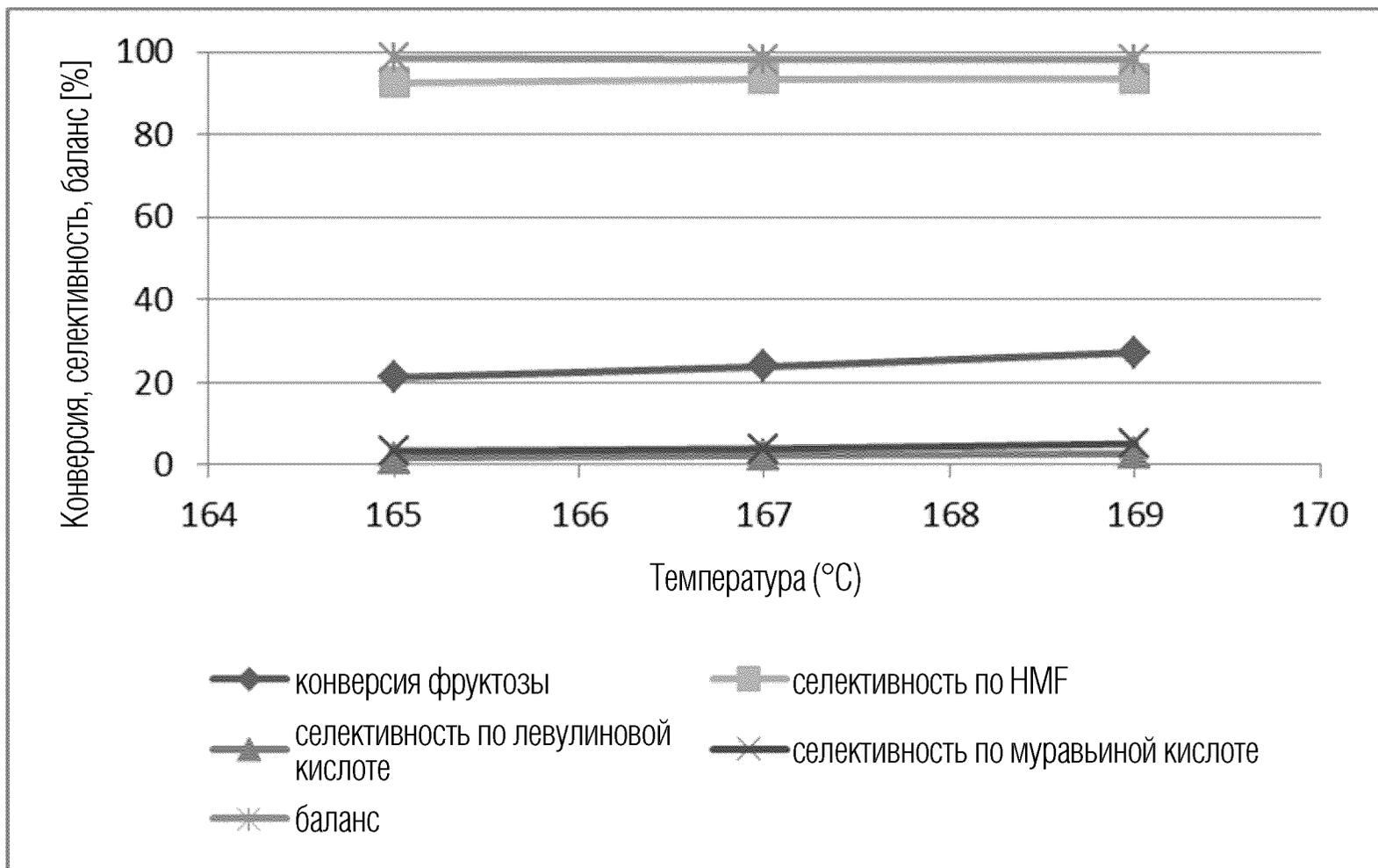


10/13

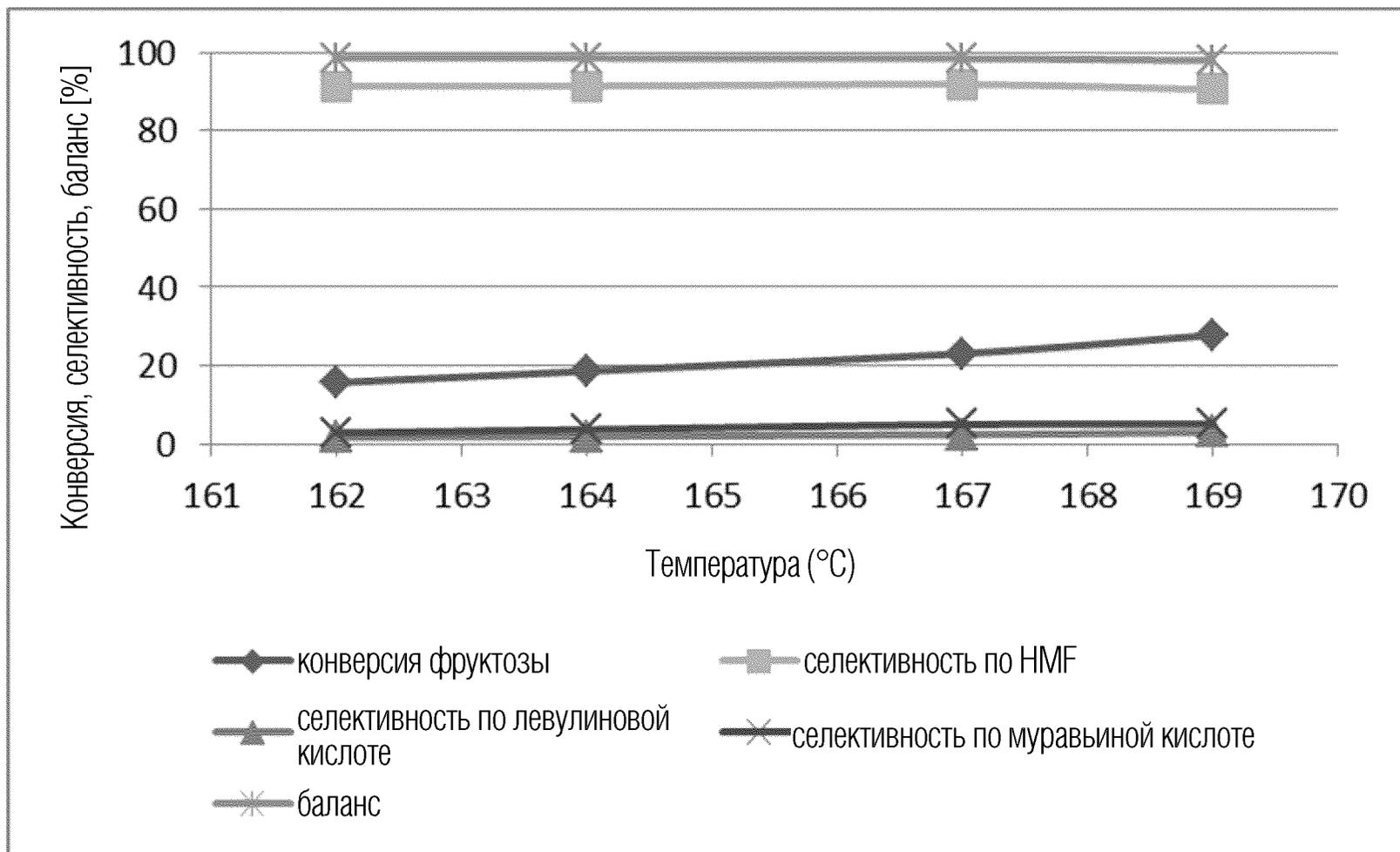
ФИГ. 10



ФИГ. 11



ФИГ. 12



ФИГ. 13