

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045455**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.11.27

(21) Номер заявки
202092880

(22) Дата подачи заявки
2019.05.28

(51) Int. Cl. **C25B 1/04** (2006.01)
C25B 15/08 (2006.01)
C07D 307/46 (2006.01)

(54) **ПОЛУЧЕНИЕ НМФ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ФРАКЦИЕЙ АНОЛИТА**

(31) **10 2018 208 507.2**

(32) **2018.05.29**

(33) **DE**

(43) **2021.02.18**

(86) **PCT/EP2019/063851**

(87) **WO 2019/229077 2019.12.05**

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

(72) Изобретатель:
**Хаджи Бегли Алиреза, Крёнер
Кристине, Чилингири Вальдемар,
Рименшниттер Ральф, Мантик Кай
(DE)**

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

(56) **US-A1-2014315262
US-A-4395316
US-A1-2011272291**

(57) Изобретение относится к способу получения 5-гидрокси-метилфурфура (НМФ), в соответствии с которым проводят конверсию фруктозосодержащего компонента с использованием каталитически активной фракции анолита, которая была получена электролизом воды, причем данный электролиз воды проводят в электролизной ячейке, в которой катод отделен от анода, при этом фракция анолита после проведения электролиза удаляется из анодного пространства электролизной ячейки, и при этом а) вода для электролиза содержит соль, выбранную из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов, галогенидов щелочноземельных металлов, нитратов щелочных металлов, нитратов щелочноземельных металлов и их смесей, или б) данная каталитически активная фракция анолита имеет содержание кислорода выше концентрации насыщения, путем смешения фруктозосодержащего компонента и каталитически активной фракции анолита с получением реакционного раствора, и превращения содержащейся в реакционном растворе фруктозы в НМФ при температуре 90-200°C с получением жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси. При этом предпочтительно достигается высокая селективность по НМФ при одновременно заметно более низком образовании побочных продуктов.

045455
B1

045455
B1

Настоящее изобретение относится к способу получения 5-гидроксиметилфурфурола (НМФ), в соответствии с которым проводят конверсию фруктозосодержащего компонента с использованием каталитически активной фракции анолита, полученной электролизом воды, при температуре 90-200°C и получают НМФ-содержащую продуктовую смесь, при этом предпочтительно достигается высокая селективность по НМФ при одновременно заметно более низком образовании побочных продуктов.

5-гидроксиметилфурфурол (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 левулиновой и муравьиной кислоты, причем, в частности, левулиновая 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 левулиновой 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 НМФ, если рассматривать чисто химическую реакцию, однако для удаления растворителя часто требуются высокие температуры, при которых может происходить термическое разложение НМФ, что, в свою очередь, значительно снижает чистоту и выход НМФ. 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 НМФ гексозы, в частности, фруктоза и/или глюкоза, плохо растворяются во многих распространенных органических растворителях.

В двухфазных реакционных системах реакция гексозы с образованием НМФ проводится в водной фазе, и образованный НМФ непрерывно экстрагируют органическим растворителем. При этом растворитель не должен смешиваться с водой и должен иметь достаточно высокий коэффициент распределения НМФ между водной и органической фазами, чтобы гарантировать эффективную экстракцию НМФ. 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 (МИБК), 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-гидроксиметилфурфурола, в том числе кристаллического продукта, с использованием только воды в качестве растворителя. В описанном периодическом процессе сахарады в водном растворе при температуре выше 100°C разлагают с помощью кислотного катализатора с получением смеси гексоз и НМФ и затем образованный НМФ отделяют от побочных продуктов в ионообменной колонке при температуре 35-85°C таким образом, чтобы помимо фракции НМФ можно было извлечь фракцию сахарады, которую можно снова использовать для синтеза НМФ описанным способом. Описанное в указанном документе превращение в периодическом режиме сопровождается высокой конверсией фруктозы и, как следствие, высокой концентрацией НМФ в реакционном растворе, что в используемых условиях приводит к повышенному образованию побочных продуктов и продуктов разложения, что приводит к пониженному выходу НМФ 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. Рекомендуются 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.

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, в частности, предложить экономически выгодный и эффективный способ высокоселективного превращения фруктозы в HMF, 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-гидроксиметилфурфурола (HMF), включающему стадии:

а) подготовка фруктозосодержащего компонента и каталитически активной фракции анолита, которая была получена электролизом воды, причем данный электролиз воды проводят в электролизной ячейке, в которой катод отделен от анода, при этом фракция анолита после проведения электролиза удаляется из анодного пространства электролизной ячейки, и при этом а) вода для электролиза содержит соль, выбранную из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов, галогенидов щелочноземельных металлов, нитратов щелочных металлов, нитратов щелочноземельных металлов и их смесей, или б) данная каталитически активная фракция анолита имеет содержание кислорода выше концентрации насыщения,

б) смешение фруктозосодержащего компонента и каталитически активной фракции анолита для получения реакционного раствора,

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

д) получение жидкой HMF-содержащей продуктовой смеси.

Таким образом, изобретение предлагает способ, в соответствии с которым 5-гидроксиметилфурфурол (HMF) получают путем селективной, предпочтительно высокоселективной конверсии фруктозы фруктозосодержащего компонента. Согласно изобретению, для конверсии фруктозы используется каталитически активная фракция анолита, которая была получена электролизом воды. Таким образом, настоящее изобретение предпочтительно предусматривает смешение фруктозосодержащего компонента с каталитически активной фракцией анолита и затем превращение содержащейся в реакционном растворе фруктозы в HMF. Применение каталитически активной фракции анолита для превращения содержащейся во фруктозосодержащем компоненте фруктозы в HMF выгодно тем, что по сравнению с обычными способами получения HMF, в которых в качестве катализатора используется, например, только серная кислота, достигается значительно более высокая селективность по HMF при одновременно значительном меньшем образовании 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 фракции анолита 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 каталитически активной фракции анолита ведет к очень высокой селективности по НМФ без необходимости, в более предпочтительном варианте осуществления, использования других катализаторов в гомогенной или гетерогенной форме. Неожиданно оказалось, что при использовании каталитически активной фракции анолита в качестве катализатора для превращения фруктозы в НМФ в предпочтительном варианте осуществления существует обратная зависимость между чистой фруктозой и селективностью по НМФ, то есть при снижении доли фруктозы в углеводной композиции селективность по НМФ увеличивается. Кроме того, использование каталитически активной фракции анолита 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 каталитически активной фракции анолита, которая содержит кислород, приводит, в частности, к значительно более высоким конверсиям фруктозы при приемлемой с экономической точки зрения селективности по НМФ. Этот эффект является особенно удивительным в свете вышеупомянутого документа WO 2014/158554, поскольку в описанном там способе, в частности, условия пониженного содержания кислорода и/или присутствие антиоксидантов приводят к повышенной стабильности НМФ и должны предотвращать возможные реакции разложения.

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 уменьшению регидратации НМФ с образованием левулиновой кислоты и муравьиной кислоты.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления селективность по левулиновой кислоте в способе согласно изобретению, в частности, на стадиях а)-d) способа, составляет $\leq 5\%$, предпочтительно $\leq 4\%$, предпочтительно $\leq 3\%$, особенно предпочтительно $\leq 2\%$ (в расчете на прореагировавшую фракцию фруктозы).

В связи с настоящим изобретением под каталитически активной фракцией анолита следует понимать водную фракцию, полученную на аноде в ходе и в результате электролиза воды. Согласно изобретению, раствор, находящийся в анодном пространстве после электролиза воды, используется в качестве каталитически активной фракции анолита в настоящем способе. Эта "каталитически активная фракция анолита" называется также в настоящем документе анолитом, кислой активированной водой, электролизованной окислительной водой, кислой электроактивированной водой или кислой электрохимически активированной водой.

Получение каталитически активной фракции анолита происходит, согласно изобретению, в электролизной ячейке, в которой катод отделен от анода, предпочтительно мембраной или диафрагмой. После проведения электролиза каталитически активная фракция анолита удаляется из анодного пространства электролизной ячейки и используется в способе согласно изобретению. Вода, используемая для получения каталитически активной фракции анолита, предпочтительно является обессоленной водой (деминерализованная вода), дистиллированной водой, питьевой водой или водопроводной водой. Однако можно также предусмотреть, что вода для электролиза содержит соль. Эту соль предпочтительно выбирают из группы, состоящей из LiCl, NaCl, KCl, NaF или других галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов, в частности, хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов или фторидов щелочных или щелочноземельных металлов, NaNO₃ или других нитратов щелочных или щелочноземельных металлов, или из их смесей. Особенно предпочтительно, вода для электролиза содержит соль, выбранную из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов, галогенидов щелочноземельных металлов, нитратов щелочных металлов, нитратов щелочноземельных металлов, и их смесей. Особенно предпочтительно, вода для электролиза содержит соль, выбранную из группы, состоящей из NaCl, NaNO₃, LiCl и KCl. В частности, вода предпочтительно содержит NaCl. Соль, содержащуюся в воде для электролиза, в настоящем документе называется также электролитом.

Согласно изобретению, вода для электролиза содержит от 0,01 до 2,5 вес.%, предпочтительно от 0,05 до 2,2 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 2,0 вес.%, предпочтительно от 0,5 до 1,5 вес.%, особенно предпочтительно от 0,1 до 1 вес.% соли, в частности, 0,05 вес.%, 0,1 вес.%, 0,18 вес.%, 0,25 вес.%, 0,625 вес.% или 1,0 вес.% соли (в расчете на полный вес воды).

В результате электролиза чистой воды, например, деминерализованной воды или водопроводной воды, то есть без добавления электролита, то есть соли, в анодной и катодном пространствах, которые предпочтительно отделены друг от друга мембраной или диафрагмой, образуются два разных раствора. На аноде из гидроксильных ионов и H₂O образуются оксониевые ионы (H₃O⁺), электроны и кислород. В результате побочных реакций на электродах в небольших количествах могут образовываться и другие химически активные частицы, такие как озон (O₃), а также различные радикалы, как, например, HO₂^{*}, OH^{*} или же H₂O^{*}. При этом каталитически активная фракция анолита, полученная электролизом деми-

нерализованной воды, характеризуется, в частности, наличием O_2 и оксониевых ионов (H_3O^+). На катоде из воды образуются гидроксильные ионы (OH^-) и водород. Здесь также в результате побочных реакций могут образовываться другие активные частицы, как, например, пероксид и радикалы. Так как чистая вода плохо проводит электрический ток, вышеуказанные реакции протекают медленно. Для ускорения реакций добавляют водорастворимые электролиты, то есть соли, чтобы повысить электропроводность воды. Эти электролиты также могут вступать затем в электрохимические реакции. В результате электролиза воды, например, содержащей $NaCl$, в электролизной ячейке в анодном и катодном пространствах, которые предпочтительно отделены друг от друга мембраной или диафрагмой, образуется два разных раствора. Отрицательно заряженные ионы (OH^- , Cl^-) мигрируют к аноду и реагируют там с образованием хлора (Cl_2), кислорода (O_2), хлорноватистой кислоты ($HClO$) и очень разбавленной соляной кислоты (HCl), так что образуется раствор с низким pH и высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Из хлорида, помимо $HClO$, могут образовываться также $HClO_2$, ClO_2 , ClO_3^- или же ClO_4^- . Положительно заряженные ионы (Na^+) мигрируют к катоду и реагируют с образованием натриевого щелока ($NaOH$) и водорода (H_2), так что возникает раствор с высоким pH и низким окислительно-восстановительным потенциалом.

Если каталитически активная фракция анолита была получена из деминерализованной воды, то она содержит, в частности, состоит из H_2O и H_3O^+ , а также, возможно, растворенного кислорода и, в низкой концентрации, OH^- . Если же в одном особенно предпочтительном варианте осуществления каталитически активная фракция анолита была получена из воды, содержащей по меньшей мере одну соль, то каталитически активная фракция анолита содержит, в частности, состоит из H_2O , H_3O^+ , растворенного кислорода, а также аниона указанной, по меньшей мере одной, соли. Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления каталитически активная фракция анолита не содержит или содержит лишь небольшое количество катионов соли.

В предпочтительном варианте осуществления каталитически активная фракция анолита, полученная из деминерализованной воды, имеет содержание кислорода выше концентрации насыщения. В частности, полученная из деминерализованной воды каталитически активная фракция анолита имеет содержание кислорода от 15 до 25 мг/л, предпочтительно от 17 до 23 мг/л, предпочтительно от 19 до 21 мг/л, особенно предпочтительно от 19,5 до 20 мг/л.

В предпочтительном варианте осуществления каталитически активная фракция анолита, полученная из воды, содержащей по меньшей мере одну соль, имеет содержание кислорода выше концентрация насыщения. В предпочтительном варианте осуществления каталитически активная фракция анолита, полученная из воды, содержащей по меньшей мере одну соль, имеет содержание кислорода от 15 до 30 мг/л, предпочтительно от 17 до 27 мг/л, предпочтительно от 19 до 25 мг/л, особенно предпочтительно от 20 до 22 мг/л.

Используемая согласно изобретению каталитически активная фракция анолита имеет в предпочтительных вариантах осуществления величину pH, которая выше величины pH гомогенных кислот, используемых в качестве катализатора в известных способах, в частности, неорганических кислот. Соответственно, значение pH, преобладающее в способе согласно изобретению, также заметно выше значений pH, преобладающих в катализируемых кислотой способах предшествующего уровня техники. Способ согласно изобретению можно с успехом проводить без добавления катализатора в гомогенной или гетерогенной форме, в частности, без добавления гомогенных кислот или неорганических кислот. Поэтому в способе согласно изобретению, в частности, на технологических стадиях a)-d), в частности, a)-c), кроме каталитически активной фракции анолита не используется никакой дополнительный каталитически активный компонент.

Согласно изобретению, значение pH каталитически активной фракции анолита составляет от 1,5 до 4,5, предпочтительно от 2 до 4, предпочтительно от 2,5 до 3,5, особенно предпочтительно от 2 до 3, в частности, от 2 до 2,5.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления каталитически активная фракция анолита представляет собой водный раствор. Согласно изобретению, предпочтительно реализовать способ в однофазной системе. Осуществление способа в двухфазном режиме предпочтительно исключить. Предпочтительно не предусматривается никакого разделения фаз, в частности, никакого индуцированного разделения фаз.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления предусмотрено не использовать органического растворителя в способе согласно изобретению, 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 a)-d) проводят в водном растворе.

Помимо каталитически активной фракции анолита, на стадии a) способа согласно изобретению подготавливают 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 ис-

ходным 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 б) для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 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 б) составляет от 10 до 45 вес.%, предпочтительно от 15 до 40 вес.%, предпочтительно от 25 до 35 вес.%, предпочтительно составляет 20, 30 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 б), составляет от 40 до 100 вес.%, предпочтительно от 70 до 100 вес.%, предпочтительно от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 до 100 вес.%, предпочтительно от 40 до 99 вес.%, предпочтительно от 45 до 99 вес.%, предпочтительно от 50 до 95 вес.%, предпочтительно от 45 до 90 вес.%, предпочтительно от 55 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), смешивают на стадии б) для получения реакционного раствора с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.%, предпочтительно от 10 до 45 вес.%, предпочтительно от 15 до 40 вес.%, предпочтительно от 25 до 35 вес.%, предпочтительно 20, 30 или 40 вес.% (всякий раз сух.в. углеводов от полного веса реакционного раствора) и с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.%, предпочтительно от 70 до 100 вес.%, предпочтительно от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 до 100 вес.%, предпочтительно от 40 до 99 вес.%, предпочтительно от 45 до 99 вес.%, предпочтительно от 50 до 95 вес.%, предпочтительно от 45 до 90 вес.%, предпочтительно от 55 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 преобразуют согласно технологической стадии с).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отношение содержания углеводов (сухое вещество) во фруктозосодержащем компоненте к каталитически активной фракции анолита (полный вес) в реакционном растворе составляет от 0,01 до 2,5, предпочтительно от 0,02 до 2,0, предпочтительно от 0,05 до 1,5, предпочтительно от 0,1 до 1,0, предпочтительно от 0,2 до 0,9, особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отношение содержания углеводов (сухое вещество) во фруктозосодержащем компоненте к каталитически активной фракции анолита (полный вес) в реакционном растворе составляет от 0,01 до 2,5, предпочтительно от 0,02 до 2,0, предпочтительно от 0,05 до 1,5, предпочтительно от 0,1 до 1,0, предпочтительно от 0,2 до 0,9, особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8, и содержание углеводов в реакционном растворе в целом составляет от 5 до 50 вес.%, предпочтительно от 10 до 45 вес.%, предпочтительно от 15 до 40 вес.%, предпочтительно от 25 до 35 вес.%, предпочтительно составляет 20, 30 или 40 вес.% (каждый раз сух.в. углевода по отношению к полному весу реакционного раствора).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отношение содержания углеводов (сухое вещество) во фруктозосодержащем компоненте к каталитически активной фракции анолита (полный вес) в реакционном растворе составляет от 0,01 до 2,5, предпочтительно от 0,02 до 2,0, предпочтительно от 0,05 до 1,5, предпочтительно от 0,1 до 1,0, предпочтительно от 0,2 до 0,9, особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8, и содержание углеводов в реакционном растворе в целом составляет от 5 до 50 вес.%, предпочтительно от 10 до 45 вес.%, предпочтительно от 15 до 40 вес.%, предпочтительно от 25 до 35 вес.%, предпочтительно составляет 20, 30 или 40 вес.% (каждый раз сух.в. углевода по отношению к полному весу реакционного раствора), при этом содержание фруктозы составляет от 40 до 100 вес.%, предпочтительно от 70 до 100 вес.%, предпочтительно от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 до 100 вес.%, предпочтительно от 40 до 99 вес.%, предпочтительно от 45 до 99 вес.%, предпочтительно от 50 до 95 вес.%, предпочтительно от 45 вес.% до 90 вес.%, предпочтительно от 55 до 85 вес.% (каждый раз сух.в. фруктозы по отношению к сухому веществу во фракции углеводов, то есть всех содержащихся в реакционном растворе углеводов).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отношение содержания фруктозы (сухое вещество) во фруктозосодержащем компоненте к каталитически активной фракции анолита (полный вес) в реакционном растворе составляет от 0,01 до 2,5, предпочтительно от 0,02 до 2,0, предпочтительно от 0,05 до 1,5, предпочтительно от 0,1 до 1,0, предпочтительно от 0,2 до 0,9, особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отношение содержа-

ния фруктозы (сухое вещество) в фруктозосодержащем компоненте к каталитически активной фракции анолита (полный вес) в реакционном растворе составляет от 0,01 до 2,5, предпочтительно от 0,02 до 2,0, предпочтительно от 0,05 до 1,5, предпочтительно от 0,1 до 1,0, предпочтительно от 0,2 до 0,9, особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8, и содержание углеводов в реакционном растворе в целом составляет от 5 до 50 вес.%, предпочтительно от 10 до 45 вес.%, предпочтительно от 15 до 40 вес.%, предпочтительно от 25 до 35 вес.%, предпочтительно составляет 20, 30 или 40 вес.% (каждый раз сух.в. углеводов от полного веса реакционного раствора).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отношение содержания фруктозы (сухое вещество) в фруктозосодержащем компоненте к каталитически активной фракции анолита (полный вес) в реакционном растворе составляет от 0,01 до 2,5, предпочтительно от 0,02 до 2,0, предпочтительно от 0,05 до 1,5, предпочтительно от 0,1 до 1,0, предпочтительно от 0,2 до 0,9, особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8, и содержание углеводов в реакционном растворе в целом составляет от 5 до 50 вес.%, предпочтительно от 10 до 45 вес.%, предпочтительно от 15 до 40 вес.%, предпочтительно от 25 до 35 вес.%, предпочтительно составляет 20, 30 вес.% или 40 вес.% (каждый раз сух.в. углеводов от полного веса реакционного раствора), при этом содержание фруктозы составляет от 40 до 100 вес.%, предпочтительно от 70 до 100 вес.%, предпочтительно от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 до 100 вес.%, предпочтительно от 40 до 99 вес.%, предпочтительно от 45 до 99 вес.%, предпочтительно от 50 до 95 вес.%, предпочтительно от 45 до 90 вес.%, предпочтительно от 55 до 85 вес.% (каждый раз сух.в. фруктозы по отношению в сухому веществу фракции углеводов, то есть всех содержащихся в реакционном растворе углеводов).

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отношение каталитически активной фракции анолита (полный вес) к содержанию углеводов (сухое вещество) в фруктозосодержащем компоненте в реакционном растворе составляет от 0,4 до 100, предпочтительно от 0,5 до 50, предпочтительно от 0,7 до 20, предпочтительно от 1,0 до 10, особенно предпочтительно от 1,1 до 5, предпочтительно от 1,25 до 3,3.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения отношение каталитически активной фракции анолита (полный вес) к содержанию фруктозы (сухое вещество) в фруктозосодержащем компоненте в реакционном растворе составляет от 0,4 до 100, предпочтительно от 0,5 до 50, предпочтительно от 0,7 до 20, предпочтительно от 1,0 до 10, особенно предпочтительно от 1,1 до 5, предпочтительно от 1,25 до 3,3.

Согласно изобретению, концентрация анионов в каталитически активной фракции анолита в реакционном растворе, полученном на технологической стадии b), предпочтительно составляет от 1×10^{-5} до 0,5 моль/л, предпочтительно от $1,5 \times 10^{-5}$ до 0,45 моль/л, предпочтительно от 1×10^{-4} до 0,4 моль/л, предпочтительно от 1×10^{-3} до 0,35 моль/л, особенно предпочтительно от 0,01 до 0,3 моль/л.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления стадии b) способа согласно изобретению, то есть смешение компонентов, используемых для получения реакционного раствора, в частности, фруктозосодержащего компонента и каталитически активной фракции анолита проводится в смесительном устройстве и/или в технологической линии. Смесительное устройство, соответственно линия и реакторная система, в которой происходит превращение, то есть стадия c) 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 a) фруктозосодержащий компонент, фракцию анолита или то и другое перед стадией b) доводят до температуры от 90 до 200°C. Таким образом, перед стадией b) по меньшей мере один, а предпочтительно все подготавливаемые на стадии a) компоненты, то есть фруктозосодержащий компонент и каталитически активную фракцию анолита, предпочтительно подогревают по отдельности до температуры от 90 до 200°C, предпочтительно от 100 до 175°C, предпочтительно от 150 до 175°C. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения перед стадией b) по меньшей мере один, а предпочтительно все подготавливаемые на стадии a) компоненты, подогревают до температуры от 120 до 180°C, предпочтительно от 130°C до 180°C, предпочтительно от 140 до 180°C. В частности, перед стадией b) по меньшей мере один, а предпочтительно все подготавливаемые на стадии a) компоненты подогревают отдельно друг от друга до температуры 160, 165, 170 или 175°C.

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

180°C. В частности, реакционный раствор, полученный на стадии b), нагревают до температуры 160°C, 165, 170 или 175°C.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления следующую стадию c) 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 c) 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 c) 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.

В предпочтительном варианте осуществления изобретением предусматривается, что на стадии c) достигается конверсия фруктозы от 1 до 50 мол.%. В одном предпочтительном варианте осуществления превращение фруктозы в НМФ на стадии c) проводится при установлении конверсии фруктозы в интервале от 1 до 50 мол.%, предпочтительно от 5 до 40 мол.%, предпочтительно от 10 до 30 мол.%, предпочтительно от 15 до 25 мол.%, предпочтительно от 20 до 25 мол.%. Предпочтительно, превращение фруктозы в НМФ на стадии c) происходит при установлении конверсии фруктозы не выше 50 мол.%, предпочтительно не выше 40 мол.%, предпочтительно не выше 30 мол.%, предпочтительно не выше 25 мол.%, предпочтительно не выше 20 мол.%. Согласно изобретению, это реализуется при температуре от 90 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 мол.%, 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 c) 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 фруктосодержащем компоненте, на стадии c) проводится при температуре 90-200°C, предпочтительно 150-190°C, в частности, при 160, 165, 170 или 175°C в течение периода от 4 до 7 мин, предпочтительно от 5 до 6 мин, в частности, 5,6 мин. Это предпочтительно приводит к конверсии фруктозы от 1 до 50 мол.%.

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

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ настраивается так, чтобы на стадии c) селективность по НМФ составляла от 60 до 100 мол.%, предпочтительно от 65 до 100 мол.%, предпочтительно от 70 до 100 мол.%, предпочтительно от 75 до 100 мол.%, предпочтительно от 80 до 100 мол.%, предпочтительно от 85 мол.% до 100 мол.%, предпочтительно от 90 до 100 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 60 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 65 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 75 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 85 мол.%, предпочтительно по меньшей мере

ре 90 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мол.%, и чтобы получить конверсию фруктозы от 1 до 50 мол.%, предпочтительно от 5 до 40 мол.%, предпочтительно от 10 до 30 мол.%, предпочтительно от 15 до 25 мол.%, предпочтительно от 20 до 25 мол.%, предпочтительно не более 50 мол.%, предпочтительно не более 40 мол.%, предпочтительно не более 30 мол.%, предпочтительно не более 25 мол.%, предпочтительно не более 20 мол.%.
В одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ настроен так, чтобы на стадии с) получить селективность по НМФ от 60 до 100 мол.%, предпочтительно от 65 до 100 мол.%, предпочтительно от 70 до 100 мол.%, предпочтительно от 75 до 100 мол.%, предпочтительно от 80 до 100 мол.%, предпочтительно от 85 до 100 мол.%, предпочтительно от 90 до 100 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 60 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 65 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 70 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 75 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 85 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% и чтобы получить конверсию фруктозы от 1 до 50 мол.%, предпочтительно от 5 до 40 мол.%, предпочтительно от 10 до 30 мол.%, предпочтительно от 15 до 25 мол.%, предпочтительно от 20 до 25 мол.%, предпочтительно не более 50 мол.%, предпочтительно не более 40 мол.%, предпочтительно не более 30 мол.%, предпочтительно не более 25 мол.%, предпочтительно не более 20 мол.%, 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 мол.%, предпочтительно 5-45 мол.%, предпочтительно 10-40 мол.%, предпочтительно 15-35 мол.%, особенно предпочтительно 20-30 мол.%.
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 и/или давление, и на стадии d) получают жидкую продуктовую 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 до 50 мол.%, что позволяет достичь неожиданно высокой селективности по НМФ, предпочтительно от 60 до 100 мол.%.
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 до 80°C, предпочтительно от 25 до 70°C, предпочтительно от 30 до 60°C, предпочтительно от 30 до 55°C, предпочтительно от 30 до 50°C, предпочтительно от 30 до 45°C, предпочтительно от 30°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 мол.% 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 е). 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 е) 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 е) 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 е) 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 50 вес.%, предпочтительно не более 40 вес.%.

Если содержание сухих веществ в продуктовой смеси, полученной на стадии е) или, возможно, ста-

дии 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 25-60 вес.%, предпочтительно 25-50 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 дивин-

нилбензола 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, как, например, электролиты из фракции анолита, 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 псевдопротивоточная 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 HMF. 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 HMF. 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 HMF.

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 до 80°C, предпочтительно от 40 до 70°C, предпочтительно от 40 до 60°C, предпочтительно от 50 до 80°C, предпочтительно от 50 до 70°C, предпочтительно от 50 до 60°C, предпочтительно от 60 до 80°C, предпочтительно от 60 до 70°C.

Фракцию фруктозы, возможно полученную на стадии i), предпочтительно непрерывно возвращают

на технологическую стадию а). 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 а), 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 кислоты 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 фруктосодержащим компонентом и каталитически активной фракцией анолита, 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 фруктосодержащего компонента, каталитически активной фракции анолита 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 фруктосодержащего 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 леулиновой кислоты, особенно предпочтительно не содержит леулиновой 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 а), 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 леулиновой 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.

Неожиданно оказалось, что при осуществлении способа согласно изобретению существует обратная зависимость между чистотой фруктозы и селективностью по НМФ, то есть селективность по НМФ возрастает по мере уменьшения содержания фруктозы в реакционном растворе.

В одном особенно предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению состоит из технологических стадий а), 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 осуществ-

вления 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-гидроксиметилфурфурола посредством стадий a)-i), превращение содержащейся в реакционной смеси фруктозы в HMF 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 HMF, и/или муравьиной кислоты, и/или левулиновой кислоты, в частности, одновременного получения из исходного материала, а именно фруктозосодержащего компонента и, возможно, рециркулируемой фракции фруктозы.

Поэтому в предпочтительном варианте осуществления предлагаемый изобретением способ получения HMF является также способом получения HMF, муравьиной кислоты и левулиновой кислоты, который включает стадии a)-i) и применяется для целевого получения трех представляющих интерес продуктов.

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

Поэтому в предпочтительном варианте осуществления предлагаемый изобретением способ получения HMF является также способом получения HMF и левулиновой кислоты, который включает стадии a)-i) и применяется для целевого получения двух представляющих интерес перерабатываемых материалов.

Согласно изобретению, фракция глюкозы, полученная на стадии i), 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 i), 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 i), 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 a)-i) 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 a)-i), 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 i), 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 левулиновой и муравьиной кислоты. В следующем предпочтительном варианте осуществления полученная на стадии і) фракция органических кислот используется для выделения левулиновой 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 левулиновой кислоты, муравьиной кислоты или левулиновой кислоты и муравьиной кислоты, при этом осуществляется способ по настоящему изобретению, включающий стадии а)-і), и на стадии і) получают левулиновую кислоту, муравьиную кислоту или левулиновую кислоту и муравьиную кислоту.

В следующем предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полученную на стадии і) фракцию HMF 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 HMF, 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 до 100 вес.% глюкозы, от 0 до 99,2 вес.% фруктозы, не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,5 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.%, левулиновой и муравьиной 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.%, HMF (сух.в. по отношению к сумме анализируемых компонентов, т.е. глюкозы, фруктозы, левулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA)). Согласно изобретению, фракция глюкозы предпочтительно содержит не более 10 вес.%, более предпочтительно не более 5 вес.% HMF.

Согласно изобретению, фракция фруктозы, возможно полученная на стадии і), 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 до 60 вес.% глюкозы, от 40 до 100 вес.% фруктозы, не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,5 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.% левулиновой кислоты, не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1,5 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,5 вес.%, предпочтительно не более 0,25 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.% муравьиной кислоты и не более 2 вес.%, предпочтительно не более 1,5 вес.%, предпочтительно не более 1 вес.%, предпочтительно не более 0,8 вес.%, предпочтительно не более 0,6 вес.%, предпочтительно не более 0,4 вес.%, предпочтительно не более 0,2 вес.%, предпочтительно не более 0,1 вес.% HMF (сух.в. по отношению к сумме анализируемых компонентов, т.е. глюкозы, фруктозы, левулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA)). Согласно изобретению, фракция фруктозы предпочтительно содержит не более 2 вес.%, HMF. Согласно изобретению, фракция фруктозы предпочтительно содержит не более 2 вес.% левулиновой 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 і), 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 левулиновой и муравьиной кислоты (сух.в. в расчете на продуктовую смесь).

Согласно изобретению, возможно полученная фракция органических кислот содержит от 50 до 100 вес.%, предпочтительно от 60 до 100 вес.%, более предпочтительно от 65 до 100 вес.%, предпочтительно от 70 до 100 вес.%, предпочтительно от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 до 100 вес.%, предпочтительно от 98 до 100 вес.%, предпочтительно от 99 до 100 вес.%, предпочтительно от 99,5 до 100 вес.%, предпочтительно от 99,7 до 100 вес.% левулиновой и муравьиной кислоты (сух.в. по отношению к сумме анализируемых компонентов, т.е. глюкозы, фруктозы, левулиновой кислоты, муравьиной кислоты, HMF, ангидрида дифруктозы (DFA)). Согласно изобретению, фракция органических кислот предпочтительно содержит по меньшей мере 50 вес.% левулиновой кислоты,

более предпочтительно по меньшей мере 60 вес.% левоулиновой кислоты, более предпочтительно по меньшей мере 70 вес.% левоулиновой кислоты.

Полученная на стадии i) фракция НМФ 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.% НМФ, содержащегося в продуктовой смеси (сух.в. в расчете на продуктовую смесь).

Согласно изобретению, фракция НМФ содержит от 80 до 100 вес.%, предпочтительно от 85 до 100 вес.%, предпочтительно от 90 до 100 вес.%, предпочтительно от 95 вес.% до 100 вес.%, предпочтительно от 98 до 100 вес.%, предпочтительно от 99 до 100 вес.%, предпочтительно от 99,5 до 100 вес.%, предпочтительно от 99,7 до 100 вес.% НМФ 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.%, левоулиновой 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, левоулиновой кислоты, муравьиной кислоты, НМФ, ангидрида дифруктозы (ДФА)).

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:

фиг. 1 показывает схему реакторной системы, использующейся согласно изобретению;

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

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

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

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

Примеры.

В способе согласно изобретению в качестве исходных материалов используются фруктозосодержащий компонент, который имеет переменное отношение фруктозы к глюкозе, и каталитически активная фракция анолита. Каталитически активная фракция анолита получена в ионизаторе воды (Titanion SE Ultra) из деминерализованной воды, в которую добавлен соответствующий электролит. Фруктозосодер-

жащий компонент смешивают с каталитически активной фракцией анолита, чтобы получить реакционный раствор с содержанием сухих веществ от 20 до 40 вес.% (сух.в. углеводов от полного веса реакционного раствора). Полученный таким способом реакционный раствор перекачивают с помощью ВЭЖХ-насоса в обогреваемую зону нагрева трубчатого реактора (наружный диаметр 8 мм, внутренний диаметр 6 мм, длина 630 мм) и там преобразуют. Трубчатый реактор выполнен как противоточный трубчатый теплообменник с двойными стенками, причем температура регулируется с помощью масла-теплоносителя во внешней рубашке. Температура масла-теплоносителя регулируется с помощью термостата. После зоны нагрева происходит непосредственный переход в зону охлаждения. Она также выполнена как противоточный трубчатый теплообменник с двойными стенками (наружный диаметр продукто-несущей внутренней трубы 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 разными фруктозосодержащими компонентами, по-разному полученными каталитически активными фракциями анолита, при разном содержании сухих веществ и при разных температурах.

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 рассчитывали 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 каталитически активной фракцией анолита на основе 0,18% NaCl при 170°C (MMR 112).

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 95% и содержанием сух.в. 70%. Каталитически активную фракцию анолита получали из раствора электролита, который содержал 0,18 вес.% хлорида натрия и имел pH 2,3. Сироп фруктозы разбавляли каталитически активной фракцией анолита до содержания сухих веществ 20% сух.в. углеводов. Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 170°C (температура масла-теплоносителя).

Конверсия фруктозы: 31,6%;
селективность по НМФ: 81,2%;
селективность по муравьиной кислоте: 4,5%;
селективность по левулиновой кислоте: 2,3%;
баланс: 96%.

Пример 2. Синтез НМФ с каталитически активной фракцией анолита на основе 0,625% NaCl при 170°C (MMR 114).

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 95% и содержанием сух.в. 70%. Каталитически активную фракцию анолита получали из раствора электролита, который содержал 0,625 вес.% хлорида натрия и имел pH 2,3. Сироп фруктозы разбавляли каталитически активной фракцией анолита до содержания сухих веществ 20% сух.в. углеводов. Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 170°C (температура масла-теплоносителя).

Конверсия фруктозы: 35,0%;
селективность по НМФ: 80,6%;
селективность по муравьиной кислоте: 5,2%;
селективность по левулиновой кислоте: 2,3%;
баланс: 95,6%.

Пример 3. Синтез НМФ с каталитически активной фракцией анолита на основе 1% NaNO₂ при 165°C (MMR 117).

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 95% и содержанием сух.в. 70%. Каталитически активную фракцию анолита получали из раствора электролита, который содержал 1,0 вес.% нитрата натрия и имел pH 2,2. Сироп фруктозы разбавляли каталитически активной фракцией анолита до содержания сухих веществ 20% сух.в. углеводов. Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 165°C (температура масла-теплоносителя).

Конверсия фруктозы: 19,97%;
селективность по НМФ: 81,8%;
селективность по муравьиной кислоте: 2,9%;

селективность по леулиновой кислоте: 1,6%;
баланс: 97,23%.

Пример 4. Синтез HMF с каталитически активной фракцией анолита на основе 0,25% NaNO₃ при 165°C (MMR 117/2).

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 95% и содержанием сух.в. 70%. Каталитически активную фракцию анолита получали из раствора электролита, который содержал 0,25 вес.% нитрата натрия и имел pH 2,2. Сироп фруктозы разбавляли каталитически активной фракцией анолита до содержания сухих веществ 20% сух.в. углеводов. Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 165°C (температура масла-теплоносителя).

Конверсия фруктозы: 16,5%;
селективность по HMF: 86,5%;
селективность по муравьиной кислоте: 3,1%;
селективность по леулиновой кислоте: 1,5%;
баланс: 98,6%.

Пример 5. Синтез HMF с каталитически активной фракцией анолита на основе 0,18% NaCl с 30% сух.в. при 165°C (MMR 137).

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Каталитически активную фракцию анолита получали из раствора электролита, который содержал 0,18 вес.% хлорида натрия и имел pH 2,3. Сироп фруктозы разбавляли каталитически активной фракцией анолита до содержания сухих веществ 30% сух.в. углеводов. Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 165°C (температура масла-теплоносителя).

Конверсия фруктозы: 17,6%;
селективность по HMF: 88,2%;
селективность по муравьиной кислоте: 4,7%;
селективность по леулиновой кислоте: 2,1%;
баланс: 97,9%.

Пример 6. Синтез HMF с каталитически активной фракцией анолита на основе 0,18% NaCl с 40% сух.в. при 165°C (MMR 136).

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сух.в. 75%. Каталитически активную фракцию анолита получали из раствора электролита, который содержал 0,18 вес.% хлорида натрия и имел pH 2,3. Сироп фруктозы разбавляли каталитически активной фракцией анолита до содержания сухих веществ 40% сух.в. углеводов. Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 165°C (температура масла-теплоносителя).

Конверсия фруктозы: 15,5%;
селективность по HMF: 89,7%;
селективность по муравьиной кислоте: 5,5%;
селективность по леулиновой кислоте: 1,6%;
баланс: 98,2%.

Пример 7. Влияние чистоты фруктозы на селективность по HMF в синтезе HMF с каталитически активной фракцией анолита.

В качестве фруктозосодержащего компонента готовили растворы фруктозы с различной чистотой фруктозы (62, 70, 80, 85, 90 и 100%) и содержанием сухих веществ 30% в каталитически активной фракции анолита. Каталитически активную фракцию анолита получали из раствора электролита, который содержал 0,18 вес.% хлорида натрия и имел pH 2,3. Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 165°C (температура масла-теплоносителя).

чистота фруктозы [%]	конверсия фруктозы [%]	селективность по НМФ [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	селективность по левулиновой кислоте [%]	баланс [%]
62	17,8	89,3	5,8	1,5	96,2
70	18,3	89,0	3,9	1,4	97,5
80	18,2	88,5	3,0	1,6	98,4
85	17,9	88,3	4,7	2,0	97,9
90	17,8	83,8	2,4	1,1	97,9
95	18,0	81,2	2,8	1,4	97,9
100	18,1	80,1	3,1	1,7	97,6

По мере увеличения чистоты фруктозы селективность по НМФ ухудшается при той же конверсии.

Пример 8. Влияние катиона, использовавшегося при получении каталитически активной фракции анолита, на селективность НМФ в синтезе НМФ.

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сухих веществ 75%. Этот сироп разбавляли каталитически активной фракцией анолита на основе различных хлоридных солей (хлорида лития, натрия, калия, всегда 0,18 вес.%) до содержания сухих веществ 30% углеводов.

Затем каждый из этих реакционных растворов преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 165°C (температура масла-теплоносителя).

электролит	рН каталитически активной фракции анолита	содержание хлорида в каталитически активной фракции анолита [мг/л]	конверсия фруктозы [%]	селективность по НМФ [%]	селективность по муравьиной кислоте [%]	селективность по левулиновой кислоте [%]	баланс [%]
LiCl	2,2	1101	17,9	87,9	4,7	2,0	97,7
NaCl	2,3	793	17,6	88,2	4,7	2,1	97,9
KCl	2,3	645	17,2	86,8	2,9	1,1	97,9

Пример 9. Сравнительный эксперимент с 0,75% H₂SO₄. (без каталитически активной фракции анолита, уровень техники) при 135°C и 30% сух.в. (MMR 149).

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 85% и содержанием сухих веществ 75%. Этот сироп разбавляли деминерализованной водой до содержания сухих веществ 30% углеводов и смешивали с 0,75% серной кислоты.

Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 135°C (температура масла-теплоносителя).

Конверсия фруктозы: 20,0%;

селективность по НМФ: 73,2%;

селективность по муравьиной кислоте: 9,15%;

баланс: 96,1%.

Пример 10. Влияние концентрации хлорида на конверсию и селективность по НМФ

В качестве фруктозосодержащего компонента использовали сироп фруктозы с чистотой фруктозы 95% и содержанием сухих веществ 75%. Этот сироп разбавляли каталитически активной фракцией анолита на основе разных концентраций хлорида натрия при электролизе (1,0, 0,625, 0,25, 0,18, 0,10 и 0,05 вес.%) до содержания сухих веществ 20% углеводов.

Затем этот реакционный раствор преобразовывали при времени пребывания в зоне нагревания 5,6 мин при температуре 165°C (температура масла-теплоносителя).

концентрация NaCl при электролизе [%]	концентрация хлорида в реакционном растворе при синтезе HMF [мг/л]	конверсия фруктозы [%]	селективность по HMF [%]	баланс [%]
1,0	4683	29,6	86,3	97,3
0,625	3272	30,5	85,1	97,2
0,25	1203	30	86,7	97,3
0,18	993	29,7	84,1	96,0
0,10	408	30,4	79,9	95,2
0,05	326	29,0	80,6	96,1

Конверсия фруктозы и селективность по HMF во всем указанном диапазоне по существу не зависят от концентрации хлорида.

Пример 11. Эффект электролиза при использовании деминерализованной и водопроводной воды

В рамках этих экспериментов был получен реакционный раствор с содержанием сухих веществ 20% на основе сиропа фруктозы с чистотой фруктозы 85% и исходным содержанием сухих веществ 75% (F85/75). Для разбавления использовалась, с одной стороны, чистая деминерализованная вода или чистая водопроводная вода, а с другой стороны, каталитически активная фракция анолита, образовавшаяся при электролизе деминерализованной или водопроводной воды. Затем полученные реакционные растворы преобразовывали в зоне нагревания при времени пребывания 5,6 мин и температуре 169°C. Конверсию и селективность отслеживали путем регулярного отбора проб и анализа проб методом ВЭЖХ и рассчитывали баланс по углероду. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Опыт	2018MMR2	2018MMR4	2018MMR2	2017MMR166
вода для разбавления	деминерал. вода	фракция анолита от электролиза деминерализ. воды	водопроводная вода	фракция анолита от электролиза водопроводной воды
pH реакционного раствора	4,38 (чистая деминерал. вода 6,24)	4,2	7,62	2,4
конверсия фруктозы	2,8	3,2	5,3	9,3
селективность по HMF [%]	76,3	84,6	29,2	82,8
селективность по леволиновой кислоте [%]	0	0	0	0,98
селективность по муравьиной кислоте	0	0	4,45	2,47
баланс [%]	99,4	99,5	98,0	98,5

Результаты показывают заметное улучшение как с точки зрения конверсии фруктозы, так и с точки зрения селективности по HMF и побочным продуктам при использовании фракции анолита, полученной как из деминерализованной воды, так и водопроводной воды, по сравнению с чистой деминерализованной или водопроводной водой.

Пример 12. Эффект концентрации фракции анолита на конверсию HMF.

В рамках этой серии опытов сначала получали каталитически активную фракцию анолита на основе 0,18%-ного раствора хлорида натрия. Исходя из этой фракции анолита (фракция анолита 100%), затем проводили различные разбавления чистой деминерализованной водой (75% фракция анолита/25% деминерализованная вода, 50% фракция анолита/50% деминерализованная вода и 25% фракция анолита/75% деминерализованная вода). Затем эти смеси использовали для приготовления реакционного раствора с содержанием сухих веществ 20% на основе сиропа фруктозы с чистотой фруктозы 85% и исходным со-

держанием сухих веществ 75%, этот раствор затем преобразовывали в одинаковых реакционных условиях (время пребывания 5,6 мин в зоне нагревания, температура 169°C). Конверсию и селективность отслеживали путем регулярного отбора проб и анализа проб методом ВЭЖХ и рассчитывали баланс по углероду. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Опыт	1	2	3	4
вода для разбавления	100% фракция анолита	75% фракция анолита/25% деминерал. вода	50% фракция анолита/50% деминерал. вода	25% фракция анолита/75% деминерал. вода
pH реакционного раствора	2,2	2,4	2,6	2,9
конверсия фруктозы	20,1	14,4	10,4	5,2
селективность по НМФ [%]	87,9	89,0	91,9	100
селективность по левулиновой кислоте [%]	1,7	1,3	0,9	0
селективность по муравьиной кислоте	3,3	1,6	2,2	0
баланс [%]	97,7	98,1	99,6	100

Эти результаты показывают значительную зависимость как конверсии фруктозы, так и селективностей по НМФ и побочным продуктам, а также баланса по углероду от концентрации фракции анолита. По сравнению с чистой деминерализованной водой или фракцией анолита, образованной из деминерализованной воды (см. таблицу 1), все опыты показывают явное улучшение, особенно в отношении селективности.

Пример 13. Содержание кислорода в различных фракциях анолита.

Были приготовлены различные фракции анолита и исследованы на содержание в них кислорода и значение pH с помощью анализатора кислорода 4100e Mettler Toledo. Для сравнения определяли содержание кислорода в деминерализованной воде.

раствор	pH	температура	содержание O ₂ (мг/л)
деминерализованная вода	6,24	21,3	9,3
фракция анолита из деминерализ. воды	3,0	23,1	19,4
фракция анолита из 0,3 вес.% NaNO ₃	2,31	21,2	20,6
фракция анолита из 0,5 вес.% NaNO ₃	1,98	21,5	27,5
фракция анолита из 1,0 вес.% NaNO ₃	1,92	21,2	25,8
фракция анолита из 2,0 вес.% NaNO ₃	1,87	22,2	25,6
фракция анолита из 0,2 вес.% NaCl	2,14	21,5	19,4
фракция анолита из 0,5 вес.% NaCl	1,98	21,6	26,81
фракция анолита из 1,0 вес.% NaCl	2,02	21,4	24,2

Результаты, представленные в таблице, показывают, что все фракции анолита имеют значительно

более высокое содержание кислорода, чем неэлектролизованная деминерализованная вода.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения смеси продуктов, содержащей 5-гидрокси-метилфурфурол (НМФ), включающий стадии:

а) подготовка фруктозосодержащего компонента и каталитически активной фракции анолита, которая была получена электролизом воды, причем данный электролиз воды проводят в электролизной ячейке, в которой катод отделен от анода, при этом фракция анолита после проведения электролиза удаляется из анодного пространства электролизной ячейки, и при этом а) вода для электролиза содержит соль, выбранную из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов, галогенидов щелочноземельных металлов, нитратов щелочных металлов, нитратов щелочноземельных металлов и их смесей, или б) данная каталитически активная фракция анолита имеет содержание кислорода выше концентрации насыщения,

б) смешение фруктозосодержащего компонента и каталитически активной фракции анолита для получения реакционного раствора,

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

д) получение жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси.

2. Способ по п.1, где вода для электролиза является деминерализованной водой.

3. Способ по п.1, где вода для электролиза содержит соль, которая представляет собой галогенид щелочного металла или щелочноземельного металла.

4. Способ по п.3, где вода для электролиза содержит от 0,01 до 2,5 вес.% соли в расчете на полный вес воды.

5. Способ по одному из пп.1, 3 или 4, где величина рН каталитически активной фракции анолита составляет от 1,5 до 4,5, предпочтительно от 2 до 3.

6. 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.

7. Способ по одному из предыдущих пунктов, где на технологической стадии б) получают реакционный раствор с содержанием углеводов от 5 до 50 вес.% (сухих веществ углеводов от полного веса реакционного раствора), который используют на технологической стадии с).

8. Способ по одному из предыдущих пунктов, где на технологической стадии б) получают реакционный раствор с содержанием фруктозы от 40 до 100 вес.% (сухих веществ фруктозы от сухих веществ фракции углеводов в реакционном растворе), который используют на технологической стадии с).

9. Способ по одному из предыдущих пунктов, где отношение содержания углеводов (сухое вещество) во фруктозосодержащем компоненте к каталитически активной фракции анолита (полный вес) в реакционном растворе составляет 0,01-2,5.

10. Способ по одному из предыдущих пунктов, где отношение содержания фруктозы (сухое вещество) во фруктозосодержащем компоненте к каталитически активной фракции анолита (полный вес) в реакционном растворе составляет 0,01-2,5.

11. Способ по одному из предыдущих пунктов, в котором подготовленные на стадии а) фруктозосодержащий компонент, фракцию анолита или то и другое перед стадией б) доводят до температуры от 90 до 200°C, или где реакционный раствор, полученный на стадии б), доводят до температуры от 90 до 200°C.

12. Способ по одному из предыдущих пунктов, где на технологической стадии с) конверсия фруктозы достигает 1-50 мол.%.

13. Способ по одному из предыдущих пунктов, где на технологической стадии с) селективность по НМФ составляет от 60 до 100 мол.%.

14. Способ по одному из предыдущих пунктов, где способ осуществляют в непрерывном режиме.

15. Способ по одному из предыдущих пунктов, где в способе, помимо каталитически активной фракции анолита, не используются никаких дополнительных каталитически активных компонентов.

16. Способ по одному из предыдущих пунктов, дополнительно включающий стадию:

е) охлаждения жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси, полученной на стадии д), до температуры 20-80°C.

17. Способ по п.16, дополнительно включающий стадию:

ф) фильтрации, осветления и/или очистки жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси, полученной на стадии е).

18. Способ по п.17, дополнительно включающий стадию:

г) доведения содержания сухих веществ в жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси, полученной на стадии ф), до 20-70 вес.%.

19. Способ по п.18, дополнительно включающий стадию:

h) очистки жидкой НМФ-содержащей продуктовой смеси путем хроматографии, ультра- и/или на-

нофльтрации, экстракции подходящим экстрагентом, адсорбции на подходящем материале и последующей целевой десорбции и/или путем электродиализа для отделения по меньшей мере одной фракции НМФ, и

i) получения по меньшей мере одной фракции НМФ.

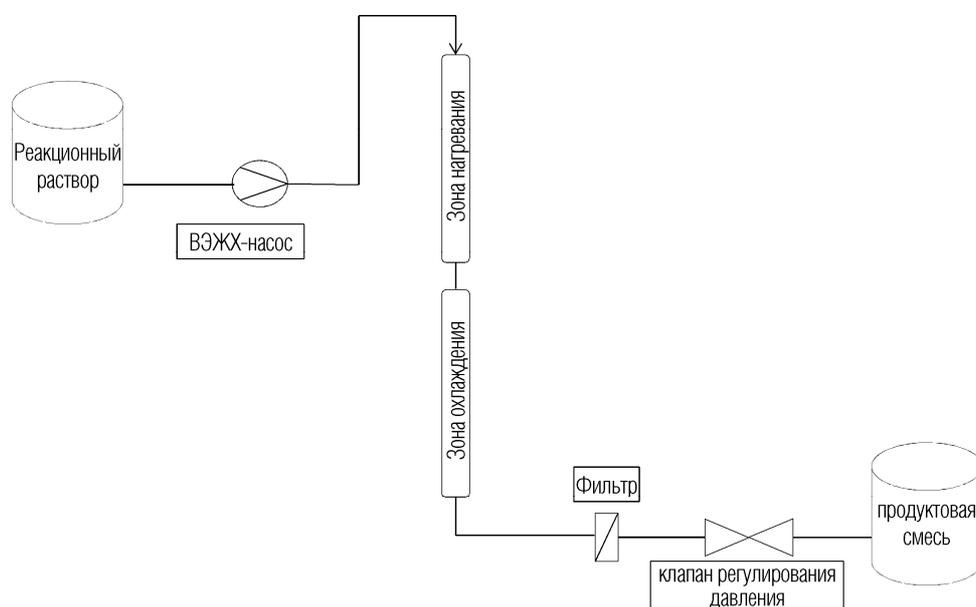
20. Способ по п.19, в котором жидкую НМФ-содержащую продуктовую смесь на стадии h) разделяют посредством хроматографии на по меньшей мере четыре фракции, включая фракцию НМФ, фракцию глюкозы, фракцию фруктозы и фракцию органических кислот, и на стадии i) получают по меньшей мере фракцию НМФ, фракцию глюкозы, фракцию фруктозы и фракцию органических кислот.

21. Способ по п.20, в котором фракцию фруктозы, полученную на стадии i) способа, возвращают на стадию a).

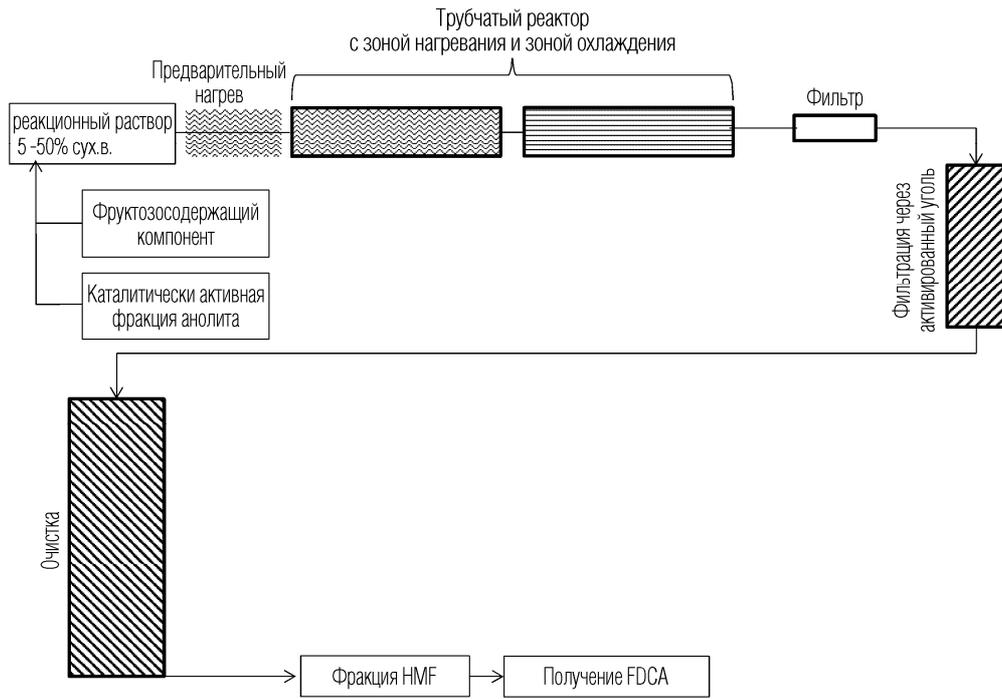
22. Способ по одному из предыдущих пп.20, 21, в котором фракцию глюкозы, полученную на стадии i) способа, используют для получения этанола.

23. Способ по одному из предыдущих пп.20-22, в котором фракцию органических кислот, полученную на стадии i) способа, используют для выделения леволиновой и муравьиной кислоты.

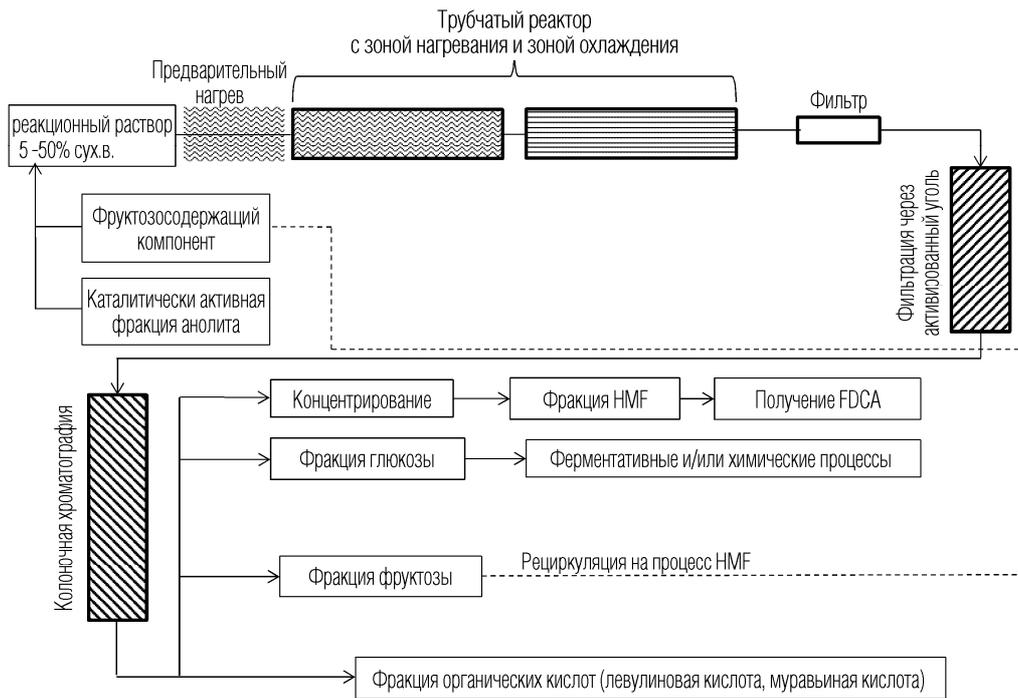
24. Способ по одному из предыдущих пп.19-23, причем фракцию НМФ, полученную на стадии i) способа, сразу же, без необходимости дополнительной очистки, окисляют на следующей стадии с получением 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA).



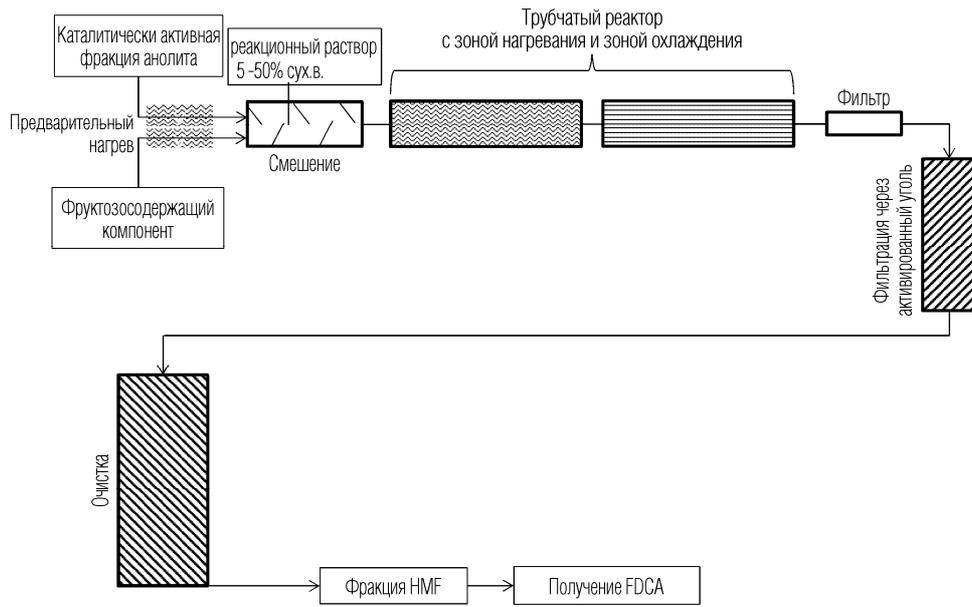
Фиг. 1



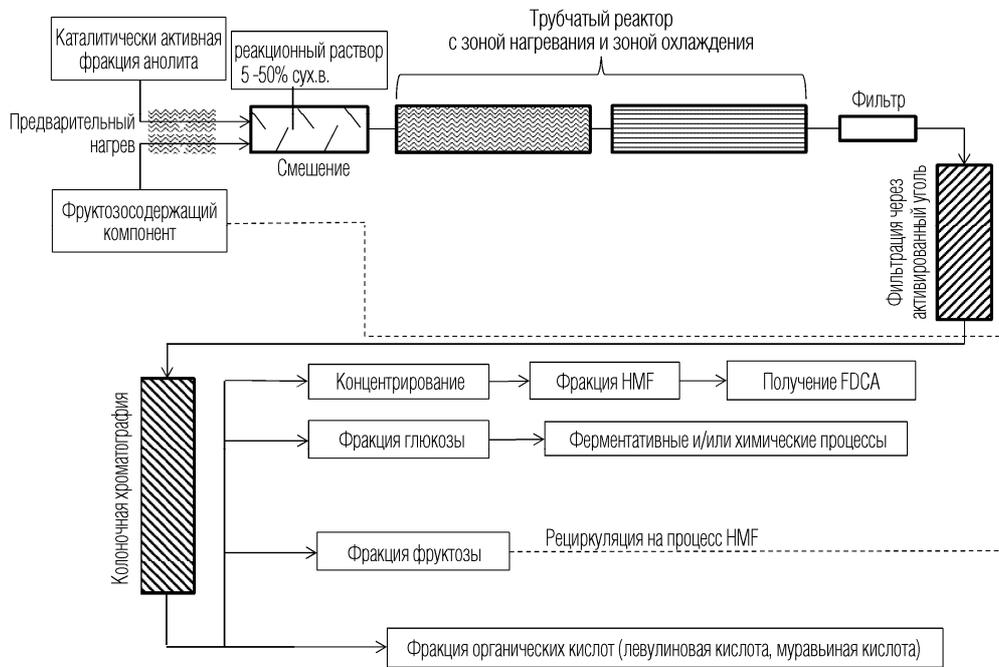
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5