

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ _____	5
ГЛАВА 1. КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ _____	10
1.1. Гомогенный катализ _____	10
1.1.1. Интерконверсия и инверсия углеводов _____	10
1.1.2. Конверсия углеводов в 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту _____	12
1.1.3. Конверсия растительных карбогидратов в промышленности _____	19
1.2. Гетерогенный катализ _____	24
1.3. Методы выделения левулиновой кислоты _____	26
1.4. Конверсия углеводов в присутствии органических экстрагентов _____	31
1.5. Механизмы конверсии углеводов в 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту _____	34
1.5.1. Механизмы образования 5-гидроксиметилфурфуrolа из гексоз _____	34
1.5.2. Механизмы конверсии 5-гидроксиметилфурфуrolа в левулиновую кислоту _____	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ _____	43
2.1. Исходные вещества _____	43
2.2. Методика кинетических измерений _____	43
2.2.1. Эксперименты в водной фазе _____	43
2.2.2. Эксперименты в двухфазных водно-органических системах в статических условиях _____	45
2.2.3. Эксперименты в двухфазных водно-органических системах в проточных условиях _____	46

2.3. Методики исследования состава продуктов _____	47
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕ- ВОДОВ В ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 95 – 98 °С _____	49
3.1. Влияние природы углеводов на образование левулиновой кислоты _____	49
3.2. Влияние температуры на конверсию глюкозы в левулиновую кислоту в присутствии соляной кислоты _____	51
3.3. Влияние концентрации соляной кислоты на конверсию глюкозы в левулиновую кислоту при 95 ⁰ С _____	54
3.4. Влияние природы кислот на конверсию глюкозы в левулиновую кислоту при 98 ⁰ С _____	58
3.5. Поиск и исследование регенерируемого катализатора получения левулиновой кислоты из углеводов _____	61
ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИСЛОТНО- КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОВ В СТАТИЧЕСКОЙ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА – АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ _____	63
4.1. Состав продуктов конверсии сахарозы в системе бутанол – вода – бисульфат натрия в статических условиях _____	63
4.2. Влияние концентрации бисульфата натрия на превращения сахарозы _____	72
4.3. Влияние природы углеводов на выход эфиров 5- гидроксиметилфурфуrolа и левулиновой кислоты _____	77
4.4. Конверсия сахарозы в присутствии различных алифатических спиртов _____	79

ГЛАВА 5. КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОВ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА – БУТАНОЛ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ	85
5.1. Межфазное распределение продуктов конверсии сахарозы	85
5.2. Влияние кислотности на конверсию сахарозы в проточном реакторе	88
5.3. Влияние скорости потока бутанола на конверсию сахарозы в проточном реакторе	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
ВЫВОДЫ	110
ЛИТЕРАТУРА	112

ВВЕДЕНИЕ

Основными продуктами промышленных крупнотоннажных процессов химической переработки растительного сырья являются целлюлоза, ее производные, а также продукты гидролиза карбогидратов древесины: моноуглеводы, этанол, фурфурол. Актуальной задачей является расширение ассортимента веществ, получаемых переработкой возобновляемого растительного сырья, прежде всего – дорогостоящих малотоннажных продуктов.

Среди них – продукты кислотно-каталитической конверсии целлюлозы и других гексозных углеводов – левулиновая кислота (ЛК, 4-кетопентановая кислота) и 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), которые применяются для производства современных полимеров, в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности [1, 2]. Известные методы получения этих веществ из растительных углеводов требуют использования повышенных температур и характеризуются невысокими выходами конечных продуктов. Производство их синтетическими методами возможно, но значительно более трудоемко и менее экономично [3]. В СССР левулиновую кислоту в небольших масштабах (около 10 тонн в год) производил Славгородский химкомбинат имени Верещагина гидролизом сахарозы концентрированной соляной кислотой. Установка на Славгородском химкомбинате была закрыта в 60-х годах в связи с запретом использования пищевых продуктов в промышленных целях. В этот же период технологию промышленного производства ЛК высокотемпературным гидролизом древесины 6 – 8 %-ными растворами серной кислоты разрабатывал ВНИИгидролиз (Ленинград). Процесс был отработан на опытной установке ВНИИгидролиз, и выход товарного продукта составлял 8 – 12 % от абсолютно сухой древесины [4].

Введение в реакционную массу органических экстрагентов (алифатические спирты и др.) открывает новые возможности для повышения выхода 5-ГМФ и ЛК, которые могут удаляться из реакционной среды, не подвергаясь дальнейшим превращениям. Кроме того, экстракционное извлечение целевых продуктов из реакционной массы позволяет регенерировать катализатор и, следовательно, обеспечивает снижение расхода применяемой кислоты. Данные по влиянию органических экстрагентов на выход и состав продуктов кислотного гидролиза углеводов в литературе практически отсутствуют.

Ежегодно возобновляемая биомасса (200 млрд. тонн в год), представленная главным образом целлюлозой, лишь на 3 % используется как источник углеводного сырья, остальное же количество претерпевает различные превращения в ходе непрерывных природных процессов. Сахароза является единственным низкомолекулярным органическим веществом, производящимся в количествах до 130 млн. тонн в год. Цена последней на мировом рынке ниже, например, стоимости ацетальдегида и равна стоимости ацетона. Поэтому сахароза рассматривается в качестве одного из базовых веществ для современного органического синтеза [5].

Исследованию кинетики и механизма образования 5-ГМФ и ЛК из углеводов в условиях конверсии при умеренных температурах (около 100⁰С) посвящено большое количество работ. В большинстве из них исследована реакция дегидратации фруктозы в присутствии соляной кислоты. Имеется мало сведений об относительной активности различных кислот. Работы, относящиеся к промышленным способам получения ЛК, описывают, в основном, высокотемпературные методы конверсии растительных карбогидратов. Во многих предложенных способах получения ЛК не решены проблемы регенерации катализатора и выделения конечного продукта.

Работа посвящена изучению возможностей повышения выхода леулиновой кислоты, 5-гидроксиметилфурола и расширения ассортимента их производных в процессе кислотно-каталитической конверсии углеводов при умеренных температурах и включает следующие задачи:

- ❖ установление кинетических закономерностей кислотно-каталитических реакций превращения глюкозы, фруктозы, сахарозы в леулиновую кислоту, 5-гидроксиметилфурфурол и в их производные при умеренных температурах (98 – 105⁰С);
- ❖ разработка эффективных способов получения леулиновой кислоты, основанных на каталитической конверсии углеводов при умеренных температурах;
- ❖ получение сведений о влиянии алифатических спиртов на выход и состав продуктов кислотно-каталитической конверсии глюкозы, фруктозы и сахарозы при умеренных температурах в статических условиях и в потоке экстрагента;
- ❖ разработка одностадийного способа получения простых эфиров 5-гидроксиметилфурфурола из углеводов.

Проведенное исследование включало два основных этапа: 1) – исследование закономерностей кислотно-каталитических превращений углеводов в гомогенном водном растворе, 2) – исследование закономерностей кислотно-каталитических превращений углеводов в двухфазной системе вода – алифатический спирт, которое проводили в статических условиях и в потоке бутанола.

На основе выполненных кинетических исследований показано, что при постоянном значении функции кислотности Гаммета ($H^0 = -2,6$) каталитическая активность применяемых кислот в реакциях дегидратации углеводов понижается в ряду $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$. Выход леулиновой кислоты из глюкозы возрастает линейно при увеличении H^0 от -3,0 до -1,7

и резко снижается при переходе от серной кислоты к фосфорной. Предположено, что выход левулиновой кислоты при умеренной кислотности среды определяется, в первую очередь, активностью воды, а не протона: снижение активности воды при уменьшении H^0 увеличивает вклад побочных маршрутов глубокой дегидратации углеводов. Установлены основные закономерности кислотно-каталитической конверсии углеводов (глюкоза, фруктоза, сахароза) в двухфазной системе вода – алифатический спирт при температурах 98 – 102⁰С. Основными продуктами в этих условиях являются соответствующие простые эфиры 5-ГМФ и сложные эфиры ЛК. Предложена кинетическая модель конверсии сахарозы в эфиры 5-ГМФ и ЛК в потоке бутанола.

Предложен новый способ получения левулиновой кислоты из сахарозы в присутствии соляной кислоты. Разработана новая гомогенная регенерируемая каталитическая система для конверсии углеводов в ЛК при умеренных температурах. Разработан одностадийный способ получения простых эфиров 5-гидроксиметилфурфурола непосредственно из углеводов.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИХХТ СО РАН по темам «Разработка научных основ и исследование процессов каталитического превращения твердого органического сырья в химические продукты и углеродные материалы», «Разработка теоретических основ катализа и новых поколений катализаторов и каталитических процессов» программы фундаментальных исследований СО РАН, а также в рамках Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения (подпрограммы «Комплексное использование древесного сырья» и «Экологически безопасные и ресурсосберегающие процессы химии и химической технологии»).

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах:

Конференция «Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов» (Красноярск, 16 – 18 марта 2000 г); Fourth International Symposium «Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers» (May 30 – June 3, 2000, Krasnoyarsk, Russia.); Всероссийская конференция «Материаловедение, технология и экология на рубеже веков» (Томск, 5 – 8 декабря 2000 г); Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 25 – 30 сентября 2000 г); II Межрегиональная научно-практическая конференция «Продукция Красноярья – история, настоящее, перспективы» (Красноярск, 20 – 21 апреля 2001 г); Конференция «Инновационный потенциал лесопромышленного комплекса Красноярского края» (Лесосибирск, 5 сентября 2001 г); Конференция – конкурс КНЦ СО РАН (Красноярск, 6 апреля 2001 г); Конференция молодых ученых СО РАН, посвященная М.А. Лаврентьеву (Новосибирск, 2 – 5 декабря 2001 г); II Региональная научно-практическая конференция с международным участием «Научные основы и методы комплексного использования растительных ресурсов лесных экосистем Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 21 – 22 марта 2002 г); Всероссийская научно-практическая конференция «Химико-лесной комплекс – проблемы и решения» (Красноярск, 11 – 12 апреля 2002 г).

ГЛАВА 1. КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Гомогенный катализ

Еще в конце 19-го столетия (1840 – 1870 гг.) было показано, что углеводы при нагревании в кислой среде переходят в соединения фуранового ряда [6]. С тех пор кислотнo-каталитическим превращениям углеводов посвящено большое количество работ, основная часть которых рассматривает вопросы гомогенного катализа с участием минеральных и органических кислот, наиболее дешевых и доступных катализаторов.

1.1.1. Интерконверсия и инверсия углеводов

При обычной температуре (20 – 25⁰С) в присутствии минеральных кислот моноуглеводы претерпевают превращения, связанные с изомеризацией молекул. В зависимости от рН раствора или концентрации кислоты интерконверсия углеводов протекает в течение нескольких часов, дней и даже месяцев. Интерконверсия (перегруппировка Лабри де Брайан – Альберда Ванэкенштейна) впервые была изучена в щелочных средах, где она протекает наиболее эффективно [7]. В дальнейшем была подтверждена возможность протекания данного процесса и при низких значениях рН.

Интерконверсия D-фруктозы протекает в среде 2 N серной кислоты при свободном кипении водного раствора в течение 16 часов с образованием смеси D-глюкозы и D-маннозы. D-глюкоза в автоклавном режиме (110 – 130⁰С) конвертируется в смесь D-фруктозы и D-маннозы за 10 часов [8]. Авторами [8] использован радиометрический метод измерения характера распределения трития в молекулах углеводов. На

основе проведенных экспериментов сделан вывод о том, что внутримолекулярный перенос протона $C1 \rightarrow C2$ является ключевой стадией изомеризации кетозы в альдозу, а перенос $C2 \rightarrow C1$ принципиален для обратной реакции. Кроме трех сахаров, в реакционной массе регистрируются продукты дегидратации гексоз: 5-ГМФ, 2-гидроксиацетилфуран, ЛК и ряд не идентифицированных продуктов, которые образуются в незначительных количествах. Отмечается, что отдельные детали механизма изомеризации посредством кислотного или энзимного катализа до сих пор не выяснены [8].

При 100°C D-глюкоза конвертируется в D-фруктозу в среде 0,1 – 0,5 N серной кислоты [9], D-манноза регистрируется в небольших количествах. D-фруктоза и D-манноза в аналогичных условиях подвергаются изомеризации альдоза – кетоза. Начальная концентрация глюкозы в области 15 – 100 г/л практически не влияет на выход D-фруктозы. Аналогичные трансформации наблюдались при использовании разбавленных растворов соляной кислоты.

Ди- и олигосахариды в таких условиях претерпевают так называемые процессы инверсии, применяемые в промышленном масштабе. Так, из 5 млн. тонн производимого в США крахмала (1982 г.) около 2 млн. израсходовано на получение глюкозного сиропа [10]. Зависимость константы скорости инверсии сахарозы от молярности хлорной, тиоциановой, метилсерной, метансульфоновой кислот, используемых в качестве катализатора, выражается уравнением [11]:

$$K = Zc \cdot 10^{ViC} \quad (1)$$

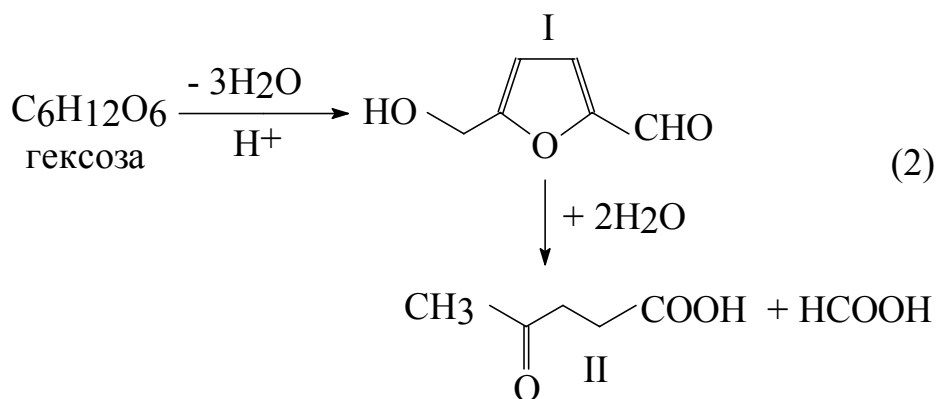
где Z – константа, определяемая концентрацией сахарозы, C – молярность кислот, Vi – константа, обусловленная типом аниона [11]. Серии кинетических экспериментов проводили при температуре $25^{\circ}\text{C} \pm$

0,02⁰С. Используемые концентрации кислот 0,01 – 0,1 моль·л⁻¹ при времени реагирования 28 – 30 часов.

Инверсия сахарозы в присутствии 1,0 – 8,5 М соляной, 1,0 – 9,0 М серной, 1,0 – 7,0 М перхлорной и 1,0 – 11,0 М фосфорной кислот протекает уже при температурах 0,5 – 10⁰С в течение нескольких десятков часов [12]. Зависимость Log К скорости гидролиза от функции кислотности Гаммета при использовании 0,003 М растворов сахарозы носит прямолинейный характер.

1.1.2. Конверсия углеводов в 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту

В более жестких условиях при действии кислотных катализаторов углеводы дегидратируются с образованием 5-ГМФ (I) и ЛК (II) в качестве основных продуктов, а так же ряда других (2) [13]:



В работе [14] изучено поведение 0,05 М водных растворов D-глюкозы при рН 6,5, 4,3, 2,0 (соляная кислота) и температуре 100⁰С. Концентрацию накапливающегося 5-ГМФ контролировали спектрофотометрически при $\lambda = 285$ нм. Максимум концентрации 5-ГМФ в этих условиях наблюдался по истечении 15 – 17 часов. В начальный период реакции отмечено нарастание оптической плотности при $\lambda = 228$

нм, что связывается авторами с накоплением интермедиатов. Интенсивность оптической плотности при $\lambda = 228$ убывала в ходе реакции при одновременном нарастании концентрации 5-ГМФ.

Конверсия D-фруктозы при 100°C (5 час) в присутствии лимонной и соляной кислот ($\text{pH} = 1,0 - 3,5$) изучена в [15]. Физико-химическими методами в реакционной массе идентифицировано 13 соединений: уксусная кислота (III), муравьиная кислота (IV), α -ангеликалактон (V), фурфурол (VI), 4-гидрокси-2,3,5-гексантрион (VII), 5-метил-2-фуральдегид (VIII), изомальтол (IX), β -ангеликалактон (X), 2-(2-гидроксиацетил)-фуран (XI), 2-(2-гидроксиацетил)-фуранформат (XII), 4-гидрокси-2-(гидроксиметил),5-метил-3(2H)-фуранон (XIII), левулиновая кислота (II) и 5-ГМФ (I).

Из них в качестве основных образуются 5-ГМФ (I) и 2-(2-гидроксиацетил)-фуран (XI) (3). При $\text{pH} = 3,5$ (лимонная кислота) отмечено образование всех вышеперечисленных соединений кроме (VIII) и (XII). При $\text{pH} = 2,15$ образуются те же вещества, что и при $\text{pH} = 3,5$, включая (XII). Это вещество идентифицировано встречным синтезом из (XI) и (IV). При $\text{pH} = 1,0$ (соляная кислота) обнаружены все соединения кроме (XIII). Продукты выделяли экстракцией этилацетатом. Полученный экстракт имел следующий состав ($\text{pH} = 2,15$): 87 % (I), 9 % (XI), 4 % (карбоновые кислоты). После удаления 5-ГМФ остаток так же анализировали: 72 % (XI), 17 % (смесь IX и VII), 4 % (II), 7% (карбоновые кислоты).

По мнению авторов [15], основные продукты образуются из D-фруктозы через 1,2-ендиол с потерей трех гидроксильных групп (3). По альтернативному пути 2,3-енолизации при отщеплении 4-гидрокси группы образуется 2-(2-гидроксиацетил)-фуран (XI).

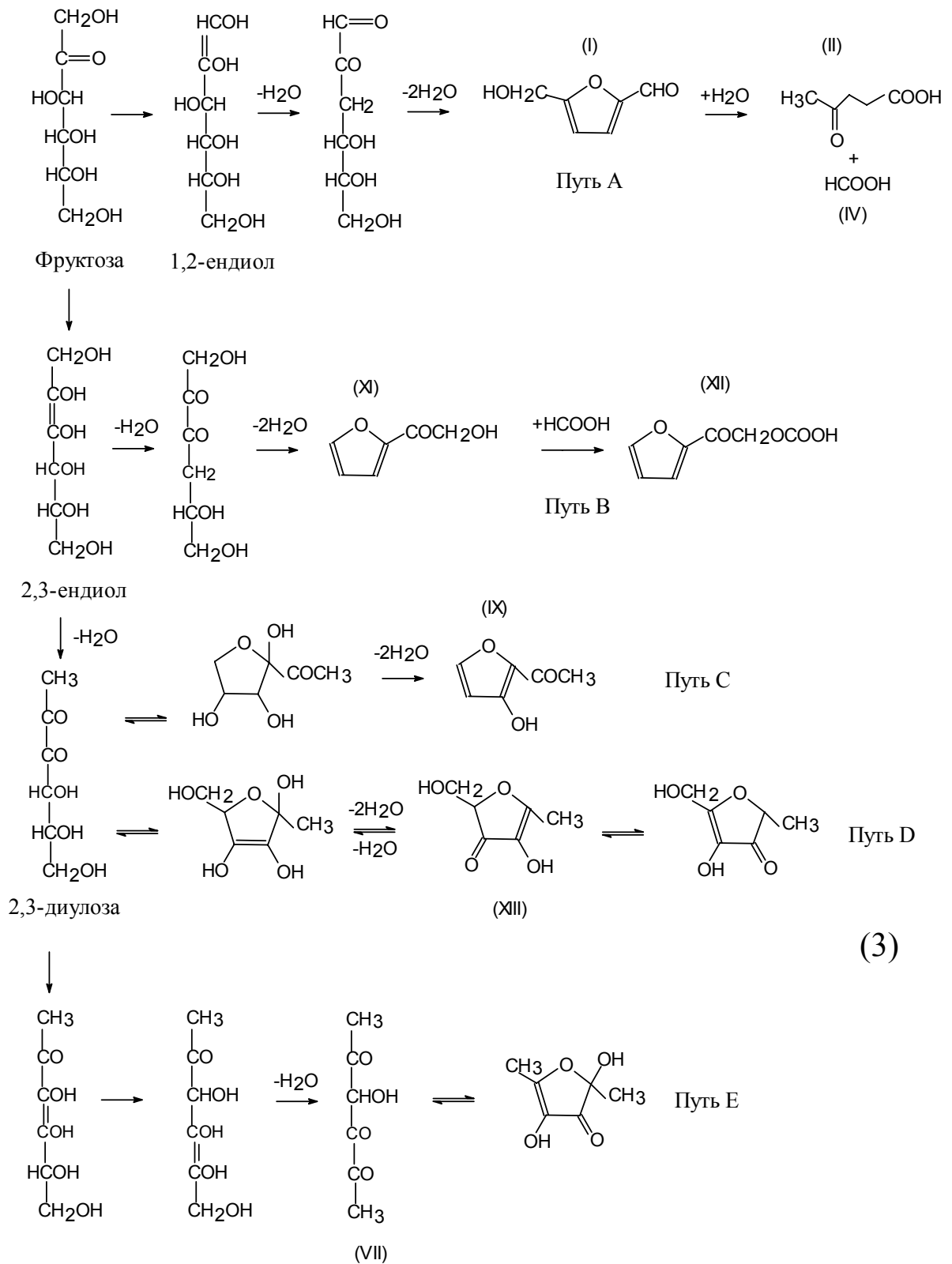


Схема 3. Маршруты образования продуктов конверсии D-фруктозы (рН = 1,0 – 3,5), согласно [15].

Отщепление 1-гидроксигруппы и дегидратация фуранозной формы 2,3-диулозы может приводить к образованию изомальтола (IX). Уксусная и муравьиная кислоты образуются при деградации изомальтола и ЛК. Образование α - и β -ангеликалактонов отмечено при дистилляции 5-ГМФ и ЛК.

То, что вещества (VII), (IX) и (XIII) выделены в значительно меньших количествах относительно (XI) свидетельствует, что отрыв С-4 гидроксильной группы доминирует над отрывом С-1 гидроксильной группы после стадии 2,3-енолизации в данных условиях.

Влияние рН (1,0 – 6,0) на скорость накопления 5-ГМФ и ЛК из D-фруктозы (0,25 М водные растворы) изучено в [16]. Серия экспериментов проведена при $175 \pm 0,5$ °С и контролируемом рН. Показано, что скорость конверсии D-фруктозы проходит через минимум при рН = 3,1. Образование 5-ГМФ не наблюдается при рН > 3,9, ЛК при рН > 2,7. Изомеризация D-фруктозы в D-глюкозу не наблюдалась при рН > 4,5.

Скорость конверсии D-фруктозы (0,25 – 1,0 М водные растворы, $95 \pm 0,5$ °С, 0,5 – 2,0 М соляная кислота) пропорциональна функции кислотности Гаммета [17]. Кислотность оказывает незначительное влияние на скорость конверсии 5-ГМФ. Выход ЛК не зависит от концентрации катализатора в изученном диапазоне, но меньше при более высоких начальных концентрациях D-фруктозы и 5-ГМФ [17].

Влияние концентрации воды на процесс дегидратации D-фруктозы в аналогичных условиях изучено в работе этих же авторов [18]. Замену воды осуществляли добавлением полиэтиленгликоля (PG-600). Уменьшение концентрации воды резко увеличивает скорость конверсии D-фруктозы, однако выход 5-ГМФ изменяется незначительно, что связывается с ускорением побочных процессов глубокой деградации фруктозы. Выход ЛК уменьшается вдвое при концентрации полиэтиленгликоля 70 об. % [18].

В неводных средах каталитическую активность проявляют ионы лантана (III) [19]. При 100 – 120⁰С в среде диметилсульфоксида (ДМСО) фруктоза практически количественно конвертируется в 5-ГМФ без образования побочных продуктов. Высокий выход 5-ГМФ обеспечивается благодаря использованию сильно разбавленных растворов фруктозы (1 – 5 %).

Поведение редуцирующих гексоз (гулоза, таллоза, галактоза, альтроза, манноза, глюкоза) в присутствии серной кислоты изучено в [20]. Вид ультрафиолетовых спектров реакционных масс не зависит от типа гексоз, однако, скорость изменения оптической плотности в максимуме поглощения 228 нм [14] определяется природой углевода. Найдено, что гексозы при 100⁰С в среде 4 N серной кислоты реагируют в следующем порядке: гулоза > таллоза > галактоза > альтроза > манноза > глюкоза.

Кинетика высокотемпературной (160 – 240⁰С) конверсии водных растворов D-глюкозы в присутствии серной кислоты (0,025 – 0,8 N) изучена в [21]. Скорость конверсии глюкозы пропорциональна концентрации катализатора выше 0,1 N. Зависимость выхода 5-ГМФ от концентрации катализатора имеет аналогичный характер и увеличивается при уменьшении концентрации глюкозы. Максимальный выход ЛК (0,55 моль/моль глюкозы) достигнут при 160⁰С в присутствии 0,8 N серной кислоты.

Возможность получения ЛК из глюкозы, инвертного сахара и крахмала при температурах 100 – 110⁰С изучена в [22]. В качестве кислотного катализатора авторами использованы водные растворы соляной кислоты (0,004 – 1,64 M). ЛК извлекали бутанолом и кетонами. Получены достаточно высокие выходы ЛК (40 – 60 теор. %), свидетельствующие о возможности альтернативного использования процессов переработки гексоз при умеренных температурах. Недостатком является длительность проведения процесса (10 – 48 час).

Природа катализатора оказывает значительное влияние на выход леулиновой кислоты. Судя по различным данным, наиболее селективным катализатором при высоких и средних температурах (более 120⁰С) является бромистоводородная кислота [23 – 25]. Так, при гидролизе сахарозы при 125⁰С в течение 360 мин найдено, что эффективность минеральных кислот меняется в следующей последовательности: HBr>HCl>H₂SO₄ (табл. 2) [23]. Эта последовательность, однако, наблюдается при равных весовых, а не молярных или нормальных концентрациях.

Таблица 1.

Влияние природы кислот на выход леулиновой кислоты из сахарозы при 125⁰С [23].

Кислота	Концентрация кислоты			Выход ЛК, теор. %
	Масс. %	Моль/л	Г-экв/л	
H ₂ SO ₄	9,0	0,92	1,84	42,3
HCl	9,7	2,65	2,65	60,0
HBr	9,0	1,11	1,11	70,0

Если отнести полученные выходы к нормальным концентрациям, то бромистоводородная кислота принципиально более активна, чем соляная и серная. Применение HBr в промышленных условиях, однако, затрудняется ее высокой коррозионной активностью и сравнительно высокой стоимостью. Выход леулиновой кислоты из глюкозы систематически возрастает практически на 20 % при снижении температуры процесса на 30 – 40⁰ в интервале 160 – 240⁰С [21]. Проведенное сопоставление, однако, не учитывает очевидного факта различия скоростей накопления ЛК в присутствии различных кислот. С этой точки зрения не исключено, что

максимум выхода целевого продукта в присутствии серной кислоты не достигнут, и реальные различия выходов ЛК в присутствии серной и бромистоводородной кислот могут быть не столь значительны.

Выводы:

❖ Вопросы кинетики конверсии D-фруктозы, D-глюкозы и сахарозы в ЛК и 5-ГМФ в условиях гомогенного кислотного катализа изучены достаточно подробно. При умеренных температурах D-фруктоза конвертируется значительно быстрее D-глюкозы. В случае с сахарозой, лишь фруктофуранозная ее составляющая конвертируется со скоростями, близкими к таковым для D-фруктозы. При температурах порядка 100⁰С изомеризация D-фруктоза ↔ D-глюкоза наблюдается при pH < 4,5, образование 5-ГМФ при pH < 3,9, образование ЛК при pH < 2,7, при этом скорость конверсии фруктозы проходит через минимум при pH = 3,1 и пропорциональна функции кислотности Гаммета [14 – 16].

❖ Выходы ЛК из D-фруктозы падают при понижении концентрации воды и возрастают при уменьшении концентрации углевода в субстрате [18].

❖ Каталитическая активность применяемых кислот падает в ряду HBr > HCl > H₂SO₄ [23]. Корректные данные по влиянию природы кислоты на максимальный выход левулиновой кислоты в литературе, однако, нами не обнаружены. При температурах 100 – 110⁰С различные углеводы конвертируются в ЛК с достаточно высокими выходами [22], что свидетельствует о возможности создания эффективных процессов переработки гексоз при умеренных температурах.

1.1.3. Конверсия растительных углеводов в промышленности

Крупномасштабные, т.е. сопоставимые с объемами продаж фурфурола, производства левулиновой кислоты и, тем более, 5-ГМФ, в мире не реализованы. Существующие масштабы производства ЛК на западе можно характеризовать как опытно-промышленные. Большинство опытных производств ЛК основаны на высокотемпературной (150 – 230⁰С) переработке биомассы (древесные отходы, отходы целлюлозно-бумажных и биохимических производств [26 – 30], сельскохозяйственных отходов [31 – 34]) в присутствии разбавленных растворов серной кислоты. В качестве кислотных катализаторов опробовано также использование смесей неорганических солей (сульфат алюминия, хлориды калия и натрия), но значительных преимуществ этот подход не дал [35].

Основными недостатками полупромышленных производств левулиновой кислоты являются: низкое содержание ЛК в гидролизатах (1 – 5%), образование побочных продуктов, требующих утилизации, в большинстве случаев необходимо использование больших объемов разбавленных водных растворов минеральных кислот (1 – 12 %), большой расход экстрагентов, подводимого тепла для извлечения конечного продукта и отгонки экстрагента. Несмотря на то, что выходы ЛК могут превышать 60 – 70 % от теории, реально получаемое количество продукта значительно ниже.

Сложный химический состав сырья предопределяет его комплексную переработку. Наряду с ЛК и 5-ГМФ при гидролизе углеводных материалов образуется ряд сопутствующих продуктов (фурановые соединения, органические кислоты, а так же вещества, получающиеся при трансформации неуглеводной части сырья).

Режимы получения ЛК из различных сортов древесины высокотемпературным гидролизом в присутствии растворов серной кислоты разработаны еще в 50 – 60-х годах. В этой работе приняли участие В.И. Шарков, Н.П. Мельников, Л.Л. Шильников, К.А. Травина, Н.И. Куйбина, и другие [36 – 38]. Технология основана на последовательном и полном гидролитическом разложении пентозных и гексозных компонентов растительного сырья в процессе двухстадийной обработки в гидролизном аппарате с применением 6 – 8 %-ных растворов серной кислоты. Для получения более концентрированных растворов леволиновой кислоты процесс ведут при небольшом жидкостном модуле. Полученный гидролизат, содержащий 3,5 – 4,5% леволиновой кислоты, нейтрализуют и упаривают на вакуум-выпарной установке до содержания основного вещества 45 – 50 %.

Полученный концентрат разгоняют в вакууме в специальном аппарате – сублиматоре при непрерывном перемешивании реакционной массы. Выделение товарной леволиновой кислоты проводят вакуумной перегонкой или ректификацией с последующей кристаллизацией. Получаемая леволиновая кислота по всем показателям соответствует требованиям МРТУ-02-416-67 на технический продукт.

Выход товарного продукта составляет 8 – 12 % от абсолютно сухой древесины. Процесс был отработан на опытной установке ВНИИгидролиз (Ленинград). Подробно описаны методы ее выделения экстракцией кетонами. С учетом потерь на всех стадиях выход конечного продукта не превышает 15 вес. % в расчете на целлюлозу.

Приведенный в [39] баланс потерь ЛК, получаемой высокотемпературным гидролизом целлюлозы, свидетельствует об этом факте: потери на стадии нейтрализации кислотного катализатора – 3 %, упаривание реакционной массы – 4,5 %, экстракция фурфуролом – 13,5 %,

отгонка экстрагента – 9,5 %, вакуумная перегонка ЛК – 24,8 %. Суммарные потери на стадиях выделения и очистки превышают 50 % [39].

При температурах 200 – 240⁰С целлюлоза и глюкоза конвертируются в 5-ГМФ [40]. Образование ЛК блокируется за счет малых времен реагирования (десятки секунд). Наилучшие выходы 5-ГМФ из древесины и целлюлозы (50 – 80 % от теоретического расчета) получены при температурах 240 – 270⁰С. При 200 – 220⁰С выход падает вдвое, а проведение процесса при 180 – 190⁰С ведет к резкому падению выхода 5-ГМФ. Так, содержание 5-ГМФ, полученного при таких условиях в гидролизатах Ленинградского БХЗ, не превышало 0,2 – 0,3 %, что составляет 7 – 8 теор. %. Потери 5-ГМФ на всех стадиях выделения составили свыше 70 % [40].

При конверсии сырья, содержащего как гексозы, так и пентозы, обычно используют метод последовательного двухстадийного гидролиза. Углеводсодержащий материал подвергают предварительной обработке при 210 – 250⁰С в течение 7 – 25 секунд [41, 42]. Образующийся из пентоз фурфурол удаляется с паром. Затем реакционная смесь подается во второй основной реактор, где происходит образование ЛК. Температура поддерживается на уровне 150 – 200⁰С в течение 2 – 30 минут. Левулиновую кислоту выделяют экстракцией. Выход фурфурола достигает 83 – 85 %, а ЛК 30 – 35 % от теоретического расчета.

Преимуществом последовательного двухстадийного гидролиза, несомненно, является возможность непрерывной подачи реакционной массы, что обеспечивает обработку больших количеств сырья в относительно небольшом объеме реакторов.

Возможность применения концентрированных растворов бисульфата натрия описана в единственном патенте [43]. Выход ЛК из древесины составляет 14 – 20 вес. % в расчете на целлюлозу при 150 – 200⁰С. В качестве экстрагента использован метилизобутилкетон. После

экстракционного извлечения ЛК катализатор возвращается в аппарат гидролиза древесины. Закономерности каталитического действия бисульфата натрия, а так же возможности применения данного катализатора для конверсии других углеводов в литературе не описаны.

Получение широкого спектра продуктов из биомассы, содержащей целлюлозу и гемицеллюлозу, описано в [44]. Особенностью процесса является предварительная обработка материала 25 – 90 %-ными растворами серной кислоты. Далее разбавляют реакцию смесь водой до концентрации серной кислоты 20 – 30 % и проводят гидролиз при 80 – 100⁰С. Гидролизат, содержащий ряд пентоз (ксилоза, арабиноза) и гексоз (глюкоза, манноза, галактоза), подвергают дальнейшему гидролизу при 80 – 120⁰С в течение 7 – 42 часов в зависимости от желаемого состава и соотношения продуктов (5-ГМФ, фурфурол, янтарная, малеиновая, фумаровая кислоты). Наибольший выход ЛК получен при концентрации углеводов в реакционной массе 10 – 22 %, серной кислоты 25 – 39 % и нагревании при 100⁰С в течение 24 часов. Недостатком данного процесса является низкое содержание ЛК в конечном гидролизате (3 – 4 %). В работе предложено так же получать эфиры ЛК путем смешения гидролизата, содержащего 4 – 5 % ЛК, 20 – 30 % серной кислоты со стехиометрическим количеством алифатического спирта и нагреванием смеси при 80⁰С в течение 3-х часов. Выход, например, этиллевулината составляет 90 теор. % от ЛК. Авторы отмечают так же возможность получения из ЛК 5-метил-2-фуранона (α -ангеликалактона), а гидрированием последнего в присутствии никель-кобальтового катализатора в автоклавном режиме предложено получать метилтетрагидрофуран.

Снижение температуры проведения процесса требует использования концентрированных растворов кислот и моноуглеводов или сахарозы, которые в этих условиях (около 100⁰С) дегидратируются значительно

легче, чем полисахариды [45, 46]. Подобным способом осуществляют препаративное получение ЛК [47]. Недостатками предложенного в [47] способе являются: длительность процесса конверсии (20 – 24 часа), длительность экстракции ЛК (применение малоэффективного экстрагента – диэтилового эфира). Выход ЛК достигает 35 – 39 масс. % в расчете на сахарозу.

Добавки хлорида натрия при проведении конверсии углеводов в присутствии 6 %-ных растворов соляной кислоты и атмосферном давлении не только увеличивают скорость реакции, но и выход ЛК [48], который достигает 25 вес. % в расчете на сахарозу, по сравнению с 19 вес. % без добавок соли. Данный результат может быть обусловлен увеличением ионной силы реакционного раствора.

В СССР технологию промышленного производства ЛК при умеренных температурах разрабатывал Славгорский химкомбинат имени Г.С. Верещагина (гидролиз растворов сахарозы соляной кислоты) [6]. Производство левулиновой кислоты (около 10 тонн в год) осуществлялось на этих предприятиях на небольших опытных установках. Выход ЛК составлял 20 – 25 вес. % в расчете на сахарозу. Установка на Славгородском химкомбинате была закрыта в 60-х годах в связи с запретом использования пищевых продуктов в промышленных целях.

Выводы:

❖ Несмотря на то, что выходы ЛК в условиях промышленной конверсии гексоз достигают 60 – 70 %, выход выделенного продукта оказывается сравнительно невысоким. Потери на всех стадиях выделения составляют 40 – 50 %.

❖ Наиболее полно изучены высокотемпературные процессы с применением больших объемов разбавленных растворов минеральных кислот и экстрагентов. Недостатком являются так же высокие энергетические затраты.

❖ Выходы ЛК в процессах конверсии углеводов при умеренных температурах превышают выходы, получаемые при высокотемпературной переработке сырья, что указывает на конкурентоспособность процессов при умеренных температурах относительно высокотемпературных методов.

❖ В связи со значительными трудностями многочисленные предложения по получению и выделению 5-ГМФ и ЛК не нашли промышленной реализации, во многих из них не решен вопрос регенерации кислотного катализатора.

1.2. Гетерогенный катализ

Достоинством применения гетерогенных катализаторов в процессах конверсии углеводов, несомненно, является возможность простой их регенерации путем фильтрования и уменьшение образования гуминовых веществ, что позволяет получить более чистый конечный продукт. Однако даже при высоком расходе ионообменных смол превращение углеводов протекает довольно медленно из-за ограничений проведения процессов по температуре [49].

Обобщенные данные по конверсии различных углеводов в присутствии гетерогенных катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Обобщенные данные по конверсии углеводов в присутствии гетерогенных катализаторов.

Литература	Условия, катализатор	Исходное вещество	Продукты	Выход, Вес. %.
[49]	Amberlite IR 120, Amberlite IR 105, 100 °С, в присутствии воды	фурфуриловый спирт	ЛК	65 (1 час)
		D-фруктоза	ЛК	23,5 (25 час)
		сахароза	ЛК	15 (40 час)
		D-глюкоза	ЛК	6 (125 час)
[50]	100 °С, вода, 24 часа:			
	Dowex MSC-1H	Сахароза	ЛК; 5-ГМФ	24; 11,3
	Amberlist 15	Сахароза	ЛК; 5-ГМФ	23; 6,8
	Amberlist 1010	Сахароза	ЛК; 5-ГМФ	15,5; 3,6
	Amberlist 1005	Сахароза	ЛК; 5-ГМФ	9,0; 2,2
[51]	100 °С, вода Nb ₂ O ₅ × xH ₂ O, фосфаты ниобия	D-фруктоза	5-ГМФ	61 (2 часа)
		D-фруктоза	5-ГМФ	65(2 часа)
		D-фруктоза	5-ГМФ	39(2 часа)
		Инулин	5-ГМФ	50 (3 часа)
		Сахароза	5-ГМФ	30 (4 часа)
[52]	100 °С, α и γ гидрофосфаты титана и циркония	D-фруктоза, Инулин	5-ГМФ	6– 9 ммоль 5-ГМФ/г×час.
[53]	HY-цеолит, 110 – 160°С.	12 % водные растворы D-глюкозы	ЛК, 5-ГМФ	30 – 40 мол.% (10 – 24 часа)

На основании проведенного литературного обзора по данному разделу можно сделать следующие выводы:

❖ Большинство процессов конверсии гексоз в 5-ГМФ в присутствии гетерогенных катализаторов проводят в присутствии

полярных апротонных растворителей. При отсутствии последних основным продуктом конверсии является ЛК.

❖ Широкому распространению методов получения 5-ГМФ и ЛК с применением гетерогенных катализаторов препятствуют их высокая относительная стоимость, ограничения проведения процесса по температуре (не выше 100 – 110⁰С), а следствием этого является большая длительность процесса. Проблемы практически неизбежного и быстрого осмоления катализатора и возможности его регенерации в литературе не обсуждаются, но именно эти препятствия наиболее принципиальны на пути применения гетерогенных каталитических систем.

❖ Надежные методы выделения 5-ГМФ из апротонных растворителей не описаны. Высокие выходы продуктов (до 60 – 65 теор. %) достигаются только за счет использования растворов углеводов с низкой концентрацией (1 – 12 %).

1.3. Методы выделения левулиновой кислоты

Большинство исследователей, занимающихся вопросами получения ЛК, не сообщают о методах ее выделения [6]. В промышленности наиболее часто для этой цели используют экстракцию. ЛК хорошо растворима как в водных средах (реакционная масса), так и во многих полярных органических растворителях, однако ассортимент эффективных органических экстрагентов для ее извлечения весьма ограничен (табл. 3).

Наиболее полно описана экстракция ЛК кетонами с 5 – 7 атомным углеродным скелетом (циклогексанон, изобутил-, диэтил-, метилизобутил-, этилпропил-, метиламил-, метилпропилкетоны), которые не реагируют с реакционной средой и достаточно инертны по отношению к ЛК. Из них наибольшее предпочтение отдается метилизобутилкетону, благодаря значительной термостойкости, что позволяет использовать его

многократно [54]. Циклогексаном ЛК извлекается на 95 % (коэффициент распределения ЛК – 1,42), фурфуролом на 85 % (1,52) [55], этилацетатом на 82 % (0,8), диэтиловым эфиром на 57 % (0,38) при соотношении экстрагент – раствор 4:1 (по весу) [56].

Таблица 3.

Коэффициенты распределения леволиновой кислоты в системе водный раствор – экстрагент.

Экстрагент	D	D*	Литература
Бензол	< 0,01	–	[60]
Гексан	< 0,01	–	[60]
Амилацетат	0,16 ± 0,007	0,70 ± 0,003	[60]
Этилбутират	0,20 ± 0,003	0,97 ± 0,01	[60]
Диэтиловый эфир	0,58 ± 0,01	0,89 ± 0,02	[60]
	0,38		[56]
	0,23		[57]
Диэтилкетон	0,60 ± 0,03	2,90 ± 0,11	[60]
Этилацетат	0,94 ± 0,02	6,33 ± 0,37	[60]
	0,80		[56]
	1,34 (5-ГМФ)		[40]
Изоамиловый спирт	0,95 ± 0,05	4,78 ± 0,15	[60]
Амиловый спирт	0,76		[56]
Циклогексанон	1,40 ± 0,02	2,40 ± 0,1	[60]
	1,42		[56]
Метилацетат	1,73 ± 0,06	6,82 ± 0,05	[60]
Бутанол-1	3,95 ± 0,04	14,60 ± 0,25	[60]
Фурфурол	1,52		[56]
2-метилпропанол	1,20		[57]
Хлороформ	0,06		[57]
Хлористый метилен	0,95		[57]

D* – коэффициент распределения при насыщении водной фазы хлоридом натрия.

Для извлечения ЛК предлагался диэтиловый эфир, однако, невысокий коэффициент распределения ЛК (0,23) [57], чрезвычайная

летучесть и огнеопасность диэтилового эфира практически исключают его промышленное применение. Из других растворителей рассматривалась возможность применения хлористого метилена, коэффициент распределения которого в 2,5 раза выше, чем у диэтилового эфира [58, 59]. Токсичность и летучесть его так же стали препятствием для его промышленного использования.

Коэффициенты распределения ЛК при экстракции из водных растворов и водных растворов, насыщенных хлоридом натрия, оценены в [60]. Обобщенные литературные данные по коэффициентам распределения ЛК представлены в таблице 3. Для диэтилкетона, который, как указывается в [6], является одним из лучших экстрагентов ЛК, коэффициент распределения ниже, чем в случае сложных эфиров и спиртов. Данная ситуация может быть обусловлена использованием различных по составу реакционных масс, содержащих ЛК, для определения коэффициентов распределения.

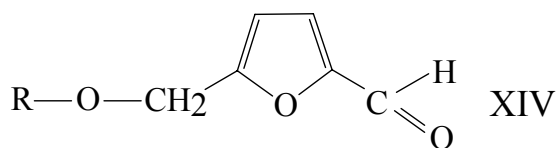
В то же время спирты и сложные эфиры в присутствии кислотных катализаторов могут вступать в реакции алкилирования и переэтерификации с ЛК [54], поэтому выбор экстрагентов не может быть однозначным для различных способов получения ЛК.

Некоторые авторы находят целесообразным обрабатывать гидролизаты спиртами и выделять ее в виде сложных эфиров [61 – 68].

С целью исключения стадии экстракции предложены способы прямого выделения ЛК путем упаривания гидролизатов, последующей фракционной перегонкой и двукратной перекристаллизацией [69]. Выделение ЛК возможно осаждением в виде кальциевых солей с последующим их разрушением [70, 71].

При экстракции ЛК алифатическими спиртами из промышленных гидролизатов и в лабораторной практике возможно образование наряду с

эфирами ЛК простых эфиров 5-гидроксиметилфурфуrolа (XIV) [67, 72, 73], общеизвестного интермедиата процесса дегидратации гексоз:



R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇ и т.д.

Сведения о кинетике образования данных соединений и возможности их получения весьма скудны, описание некоторых свойств и трехстадийного способа получения данных соединений встречено лишь в одной научной публикации [73]. Справочник Бейльштейна [74] цитирует этот же источник. Согласно [73] простые эфиры 5-гидроксиметилфурфуrolа получали нагреванием при температуре 65 – 70 °С в течение 3 – 5 часов смеси 5-хлорметилфурфуrolа, соответствующего спирта и карбоната бария. Свойства полученных эфиров приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Некоторые свойства простых эфиров 5-гидроксиметилфурфуrolа [73, 74].

	Брутто-формула	Выход, теор.% в расчете на 5-хлор-метилфурфуrol	T _{кип} , °С/мм	n ²⁰ _D
5-метил-ОМФ	C ₇ H ₈ O ₃	72	109-111/11-12	1,5108
5-этил-ОМФ	C ₈ H ₁₀ O ₃	68	116-118/11-12	1,5090
5-н-пропил-ОМФ	C ₉ H ₁₂ O ₃	57	125-130/15	1,5032
5-н-бутил-ОМФ	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	42	89-90/0,5	1,4979
5-изо-пентил-ОМФ	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	31	93-95/0,2	1,4935

Выводы:

❖ Традиционно для извлечения ЛК из реакционных масс используют экстракцию, однако ассортимент эффективных органических экстрагентов для ее извлечения весьма ограничен. Другие методы выделения ЛК не нашли широкого распространения.

❖ Наиболее полно описана экстракция кетонами, несмотря на то, что бутанол имеет в 3 – 4 раза более высокий коэффициент распределения ЛК.

❖ При экстракции ЛК спиртами из промышленных гидролизатов и в лабораторной практике возможно образование наряду с эфирами ЛК простых эфиров 5-гидроксиметилфурфуrolа. Сведения о кинетике образования и возможности их выделения в литературе отсутствуют.

1.4. Конверсия углеводов в присутствии органических экстрагентов

Введение в реакционную массу органических экстрагентов (алифатические спирты и др.) открывает возможность удаления целевых продуктов из сильноокислого и высокоактивного водного раствора и, следовательно, может рассматриваться в качестве подхода для повышения выхода 5-ГМФ и ЛК. Подробные исследования влияния экстрагентов на выход и состав продуктов кислотного гидролиза углеводов в литературе не описаны.

Алкиллевулинаты получают нагреванием моносахаров в присутствии низкокипящих спиртов [75] (метиловый, этиловый, пропиловый) и не реагирующего в этих условиях экстрагента (ароматические, хлорированные углеводороды, сложные и простые эфиры, кетоны). В качестве кислотного катализатора используют серную, соляную кислоты, *p*-толуолсульфокислоту, трихлоруксусную, фосфорную кислоты. На первом этапе при 150 – 250 °С (10 – 15 мин) получают алкиллевулилат, затем при необходимости гидролизуют в ЛК в течение 5 мин при температурах 215 – 225 °С. Наилучший выход метиллевулината получен при соотношении спирт – бензол 40 : 60 (41 мол. % в расчете на глюкозу). В качестве побочных продуктов зарегистрированы соответствующие эфиры 5-ГМФ. В качестве углеводного сырья автор предлагает использовать, кроме моноуглеводов, сельскохозяйственные отходы выращивания кукурузы (выход 19 вес % в расчете на абсолютно сухой материал), пшеницы (11 вес. %), риса (22 вес. %), картофеля (12 вес. %).

Влияние экстрагента (статические условия) и природы используемых гетерогенных катализаторов на процесс дегидратации D-фруктозы в 5-ГМФ при 70 – 95 °С обсуждается в [76]. В качестве кислотных

катализаторов использовали кислые ионообменные смолы: Amberlite C 200 (ROHN&HAAS Comp.), Lewatit SPC 108 (BAYER), алюмосиликаты с активными кислотными центрами в кристаллической решетке (Spherosil S, Nafion). Выходы, полученные в присутствии метилизобутилкетона и дихлорэтилового эфира – 27 и 29 вес. %, соответственно. Более высокий выход 5-ГМФ получен в присутствии бензонитрила – 41,6 %, однако основное количество образующегося 5-ГМФ остается в водной фазе (56 вес. %). Достаточно высокие выходы продукта получены в первую очередь за счет больших объемов использованных экстрагентов (соотношение объемов водной и органической фаз 1/7 – 1/12), а поиск условий, позволяющих повысить эффективность процесса, практически не проводился. В экспериментах без применения экстрагентов установлено образование 5-ГМФ (3,8 вес. %) и левулиновой кислоты (2 вес. %), а так же образование большого количества гуминов.

Влияние потока экстрагента в процессе получения 5-ГМФ из D-фруктозы под действием сильнокислотных ионообменных смол описано в единственном патенте [77]. Процесс проводили в присутствии смол Amberlit C 200 (ROHM&HAAS), Lewatit SPC 108 (BAYER) и температурах 70 – 80⁰С. Особенностью процесса является постепенная подача в реактор раствора D-фруктозы в полярных апротонных растворителях (250 г фруктозы/кг растворителя при скорости подачи 200 – 250 мл/час). Одновременно в реактор в проточном режиме подавался метилизобутилкетон (1500 мл/час). Наилучшие выходы 5-ГМФ получены при использовании растворов фруктозы в диметилсульфоксиде (97 мол. %), н-метилпироллидоне (88 мол. %), ДМФ (83 мол. %), гексаметилфосфортриамиде (33 мол. %), однако проблема выделения 5-ГМФ из экстрагента не решена. Недостатком является так же большая длительность процесса (100 часов).

На пилотных установках 5-ГМФ получали в реакторе непрерывного действия [78] в присутствии метилизобутилкетона. Концентрация D-фруктозы – 180 г/л, катализатор – фосфорная кислота. Процесс проводят в течение 1,4 мин при 170 – 200⁰С и давлении 5 МПа. Побочные продукты – глюкоза, ЛК. Выход 5-ГМФ – 44 теор. %. Несколько более низкий выход (35 %) получен так же из D-фруктозы (20 г/л) в присутствии 0,1 н серной кислоты и бутанола в качестве экстрагента. Процесс проводят в течение 15 мин при 150⁰С.

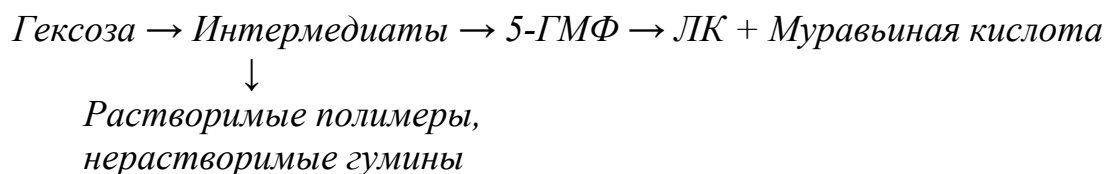
Выводы:

- ❖ Под действием сильных минеральных кислот углеводы в присутствии алифатических спиртов при температурах 150 – 250⁰С образуют алкиллевулинаты с достаточно высокими выходами (40 – 45 мол. % в расчете на моноуглеводы) [75].
- ❖ Получение 5-ГМФ возможно из легкодегидратирующейся фруктозы под действием гетерогенных катализаторов в присутствии метилизобутилкетона или дихлорэтилового эфира. Выход 5-ГМФ в таких условиях достигает 40 вес. %. Без применения экстрагентов в этих же условиях суммарный выход 5-ГМФ и ЛК в 8 – 10 раз ниже. Основным недостатком является высокое соотношение объемов водной и органической фаз (1/7 – 1/12) [76].
- ❖ Влияние потока экстрагента на процесс конверсии фруктозы в 5-ГМФ под действием гетерогенных катализаторов описано в единственном патенте [77]. Удаление 5-ГМФ потоком метилизобутилкетона позволяет увеличить выход продукта, но приводит к значительному разбавлению конечных растворов.

1.5. МЕХАНИЗМЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОВ В 5-ГИДРОКСИ-МЕТИЛФУРФУРОЛ И ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ

1.5.1. Механизмы образования 5-гидроксиметилфурфурола из гексоз

Процесс образования 5-ГМФ обычно представляют следующей последовательностью реакций [79]:



Это простейшая схема, но реальная химия дегидратации гексоз очень сложна. Так, при конверсии гексоз идентифицировано около 40 индивидуальных веществ, образующихся в качестве основных и побочных продуктов [80]. Два основных возможных маршрута конверсии гексоз в 5-ГМФ иллюстрируются схемой 4 [54]:

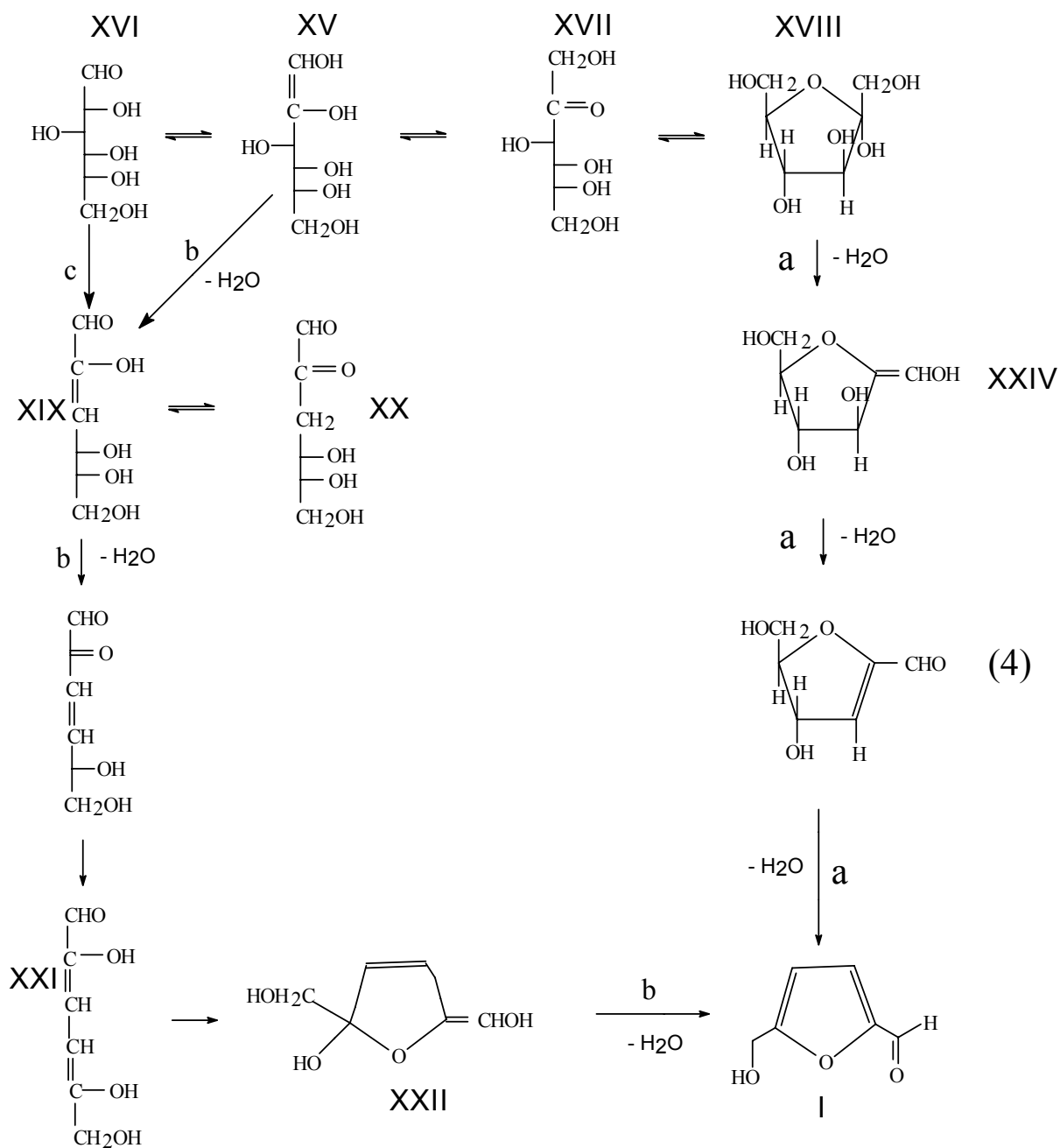


Схема 4. Основные маршруты конверсии гексоз в 5-ГМФ [54].

Принципиальное их различие заключается в том, что маршрут **a** реализуется путем прямой дегидратации молекулы фруктофуранозы без раскрытия ее цикла, а маршрут **b** и **c** сопровождаются раскрытием циклов.

Согласно доминирующим в литературе представлениям [54, 81 – 83], ключевым соединением при образовании 5-ГМФ ((4), путь **b**) является

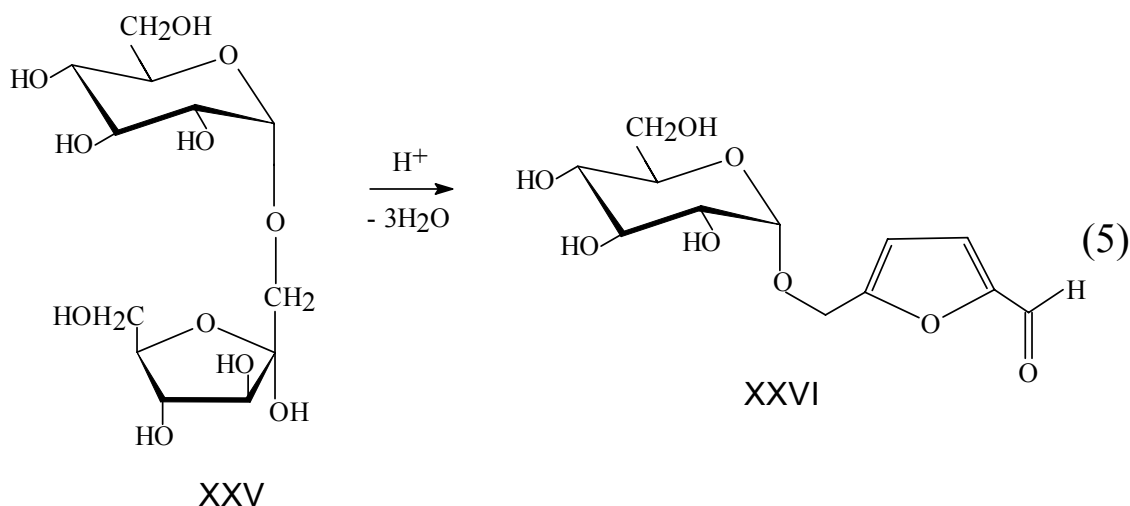
ендиол (XV), образующийся при енолизации глюкозы (XVI), D-фруктозы (XVII) и других гексоз в кислых средах.

Ендиол (XV), отщепляя молекулу воды, превращается в соединение (XIX), представляющее собой енольную форму 3-дезоксигексулозы (XX). Из соединения (XIX) образуется 3,4-дидезоксигликозулозен-3 (XXI), который через циклическое промежуточное соединение (XXII) дает 5-ГМФ (I).

Авторы [82] так же придерживаются мнения о том, что в кислых и щелочных растворах начальной стадией конверсии гексоз является образование 1,2-ендиола, который, подвергаясь дегидратации, дает 3-дезоксигексулозу (IXX) и ее енольную форму. Выводы сделаны на основе экспериментов с использованием ЯМР ^{13}C спектроскопии, а так же на основе более ранней работы [83], в которой авторы использовали препаративно приготовленные образцы 3-дезоксигексулозы (IXX) и экспериментально показали, что образование 5-ГМФ (I) вполне возможно из указанного выше соединения.

Другой маршрут дегидратации гексоз в 5-ГМФ ((4), путь **a**) впервые предложен Геверзом и Джонсом [84]. В дальнейшем исследования были дополнены работами Antal и соавторов [85]. Процесс, по мнению авторов, протекает без раскрытия фуранового цикла.

Возможность получения 5- α -D-глюкозилокси метилфурфуrolа (XXVI) из изомальтулозы (XXV) в кислой среде [86 – 88] (5) так же указывает на возможность прямой дегидратации фруктозы без раскрытия ее цикла. Если предположить, что дегидратация изомальтулозы проходит через стадию раскрытия циклических структур, то вполне вероятен разрыв цикла не только фруктофуранозной, но и глюкопиранозной составляющих молекулы изомальтулозы, а так же разрыв гликозидной связи. В этом случае образование 5- α -D-глюкозилокси метилфурфуrolа маловероятно.



Ряд интересных работ посвящен изучению кинетических особенностей дегидратации D-фруктозы в низкотемпературных стационарных и нестационарных условиях [89 – 91]. Процесс превращения D-фруктозы в 5-ГМФ предваряется индукционным периодом [89], что характерно для реакций, протекающих через ряд последовательных стадий. По истечении индукционного периода, продолжительность которого составляет 30 – 40 мин, процесс переходит в квазистационарную область, отличающуюся постоянной скоростью накопления продукта. Зависимость скорости накопления 5-ГМФ от концентрации D-фруктозы и ионов водорода носит линейный характер, т.е. порядки реакции по фруктозе и ионам водорода равны 1.

Зависимость обратной скорости накопления 5-ГМФ от концентрации воды так же линейна. Отмечается, что количество образующихся побочных продуктов увеличивается при понижении концентрации воды в реакционной массе, и они образуются в сравнимых с 5-ГМФ количествах при минимальном содержании воды в условиях проведенного эксперимента (100 г/л), что согласуется с данными работы [18]. Эмпирически авторы выражают скорость реакции дегидратации следующим уравнением:

$$W = [D\text{-фруктоза}] [H^+] / [H_2O] \quad (6)$$

Следующая работа этих же авторов [90] посвящена выяснению степени участия протона в лимитирующей стадии дегидратации D-фруктозы (растворы в H_2O и D_2O). С этой целью измерены квазистационарные скорости накопления 5-ГМФ, и получено значение кинетического изотопного эффекта $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}=12,3$. Эта величина недвусмысленно указывает на участие протона в лимитирующей стадии.

Авторами [91] детально изучена природа индукционного периода процесса образования 5-ГМФ из D-фруктозы, а так же ее превращение в нестационарном режиме при $\text{pH} = 3 - 5$ (соляная кислота).

При скачкообразном уменьшении температуры после достижения квазистационарного режима, квазистационарный режим, соответствующий новой температуре устанавливается не мгновенно, а минуя переходный период, характеризующийся резким возрастанием скорости накопления 5-ГМФ. Данный факт так же подтверждает наличие интермедиата.

Итак, работы, проведенные в этой области [54, 81 – 92], позволяют сделать вывод о том, что дегидратация гексоз протекает через один из двух возможных путей (4). Путь «а» включает трансформацию циклических систем, в то время как путь «б» основан на ациклических соединениях.

В пользу механизма, протекающего через ациклические структуры, свидетельствуют следующие факты:

- ❖ При конверсии D-фруктозы в присутствии минеральных кислот с помощью ЯМР ^{13}C спектроскопии идентифицирована 3-дезоксигексулоза ((XX), (4)), а так же глюкоза [82].
- ❖ Синтетически приготовленная 3-дезоксигексулоза при действии кислотных катализаторов дегидратируется в 5-ГМФ быстрее, чем D-фруктоза [83].
- ❖ Наличие максимума поглощения ($\lambda = 228$ нм) при исследовании накопления 5-ГМФ (максимум поглощения при $\lambda = 283$ нм)

приписывается ациклическим еналям: на схеме 4 – вещества XIX – XXI [14, 81].

Главными доказательствами того, что процесс дегидратации гексоз протекает через циклические интермедиаты, является:

- ❖ Легкость образования 5-ГМФ из D-фруктозы и фруктофуранозной части сахарозы [84],
- ❖ Синтез 5- α -D-глюкозилокси-метилфурфуrolа ((XXVI) на схеме 5) из изомальтулозы (XXV) в кислой среде указывает на возможность прямой дегидратации фруктозы без раскрытия ее цикла [86 – 88].
- ❖ Проведение реакции в D₂O с использованием D-фруктозы показывает отсутствие дейтерия в молекуле 5-ГМФ. Если 3-дезоксигексулоза образуется в ходе реакции, то должно наблюдаться наличие C – D связи в молекуле 5-ГМФ, благодаря кето-енольной таутомерии, однако этого не наблюдается [82].

Несмотря на большую популярность гипотезы об образовании 5-ГМФ через ациклический ендиол (XV), нам представляется более убедительной гипотеза о прямой дегидратации фруктофуранозы (XVIII) по следующим причинам. В рассматриваемой реакционной среде при дегидратации фруктозы, очевидно, протекают и параллельные (побочные) реакции ее превращения в глюкозу и соответствующие ей ациклические интермедиаты. Эти процессы могут быть обратимыми или сравнительно медленными, но регистрация соответствующих конечных продуктов или интермедиатов лишь подтверждает очевидную возможность протекания интерконверсии фруктозы в глюкозу, но не опровергает возможность прямой дегидратации фруктофуранозы в 5-ГМФ. Аргументы в пользу прямой дегидратации фруктофуранозы в 5-ГМФ выглядят более убедительно, хотя и они имеют характер косвенных доказательств.

1.5.2. Механизмы конверсии 5-гидроксиметилфурфузола в левулиновую кислоту

Существуют различные предположения о том, через какие промежуточные соединения происходит дальнейшая трансформация 5-ГМФ в ЛК. Процесс распада 5-ГМФ подчиняется уравнению, описывающему реакции первого порядка и, видимо, так же имеется лимитирующая стадия, которая определяет скорость процесса в целом [93].

Возможной стадией превращения 5-ГМФ в ЛК является его декарбонилирование в фурфуриловый спирт. Простой механизм превращения фурфурилового спирта (XXVII) в левулиновую кислоту (II) предложен в [6]. С помощью спектров ЯМР ^{13}C было показано, что ключевыми интермедиатами в этой реакции являются гидроксипроизводные (схема (7)). В частности, в реакционной массе авторами обнаружен α -ангеликалактон (XXVIII), который при гидратации легко конвертируется в ЛК [94].

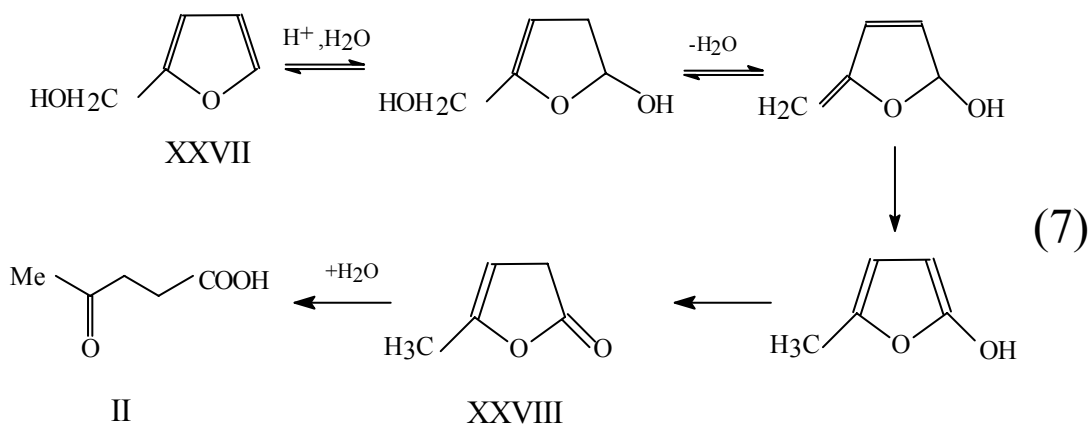


Схема 7. Механизм конверсии фурфурилового спирта в ЛК [94].

Существуют и другие гипотезы о механизме превращения 5-ГМФ в левулиновую кислоту [95].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Проведенный обзор литературы показывает, что, несмотря на большой объем исследований в области получения левулиновой кислоты, нерешенными остаются следующие важные проблемы:

в литературе отсутствуют убедительные данные по влиянию природы кислоты на скорость образования и выход левулиновой кислоты;

низкотемпературные процессы получения левулиновой кислоты достаточно селективны и перспективны для развития малотоннажных производств, однако применение таких процессов невозможно без регенерации катализаторов, а эффективные решения этой задачи не описаны;

в литературе имеются указания на возможность увеличения выходов левулиновой кислоты путем ее удаления из реакционной зоны экстракционными методами, однако, закономерности влияния спиртов, весьма эффективных экстрагентов, на выход и состав продуктов кислотно-каталитической конверсии углеводов практически не исследованы.

В связи с этим нами сформулированы следующие цели диссертационной работы:

- ❖ установление кинетических закономерностей кислотно-каталитических реакций превращения глюкозы, фруктозы, сахарозы в левулиновую кислоту, 5-гидроксиметилфурфурол и их производные при умеренных температурах (98 – 105⁰С) под действием различных кислот.
- ❖ разработка эффективных способов получения ЛК, основанных на каталитической конверсии углеводов при умеренных температурах.
- ❖ получение сведений о влиянии алифатических спиртов на выход и состав продуктов кислотно-каталитической конверсии глюкозы, фруктозы и сахарозы при умеренных температурах в статических условиях и в протоке экстрагента.

- ❖ разработка одностадийного способа получения простых эфиров 5-гидрокси-метилфурфуrolа из углеводов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

В качестве исходных материалов использовали пищевую сахарозу, D-глюкозу и D-фруктозу марки «хч», а так же опилки древесины осины (*Populus tremula*) с содержанием целлюлозы 46,3 вес. %, пихты (*Abies sibirica*) с содержанием целлюлозы 50,3 вес. % и чистую целлюлозу (фильтровальная бумага ТУ 6-09-1678-77).

Вспомогательные реактивы:

Серная кислота «хч» ГОСТ 4204-77 (Кингисеппское АО «Фосфорит»), соляная кислота «хч» ГОСТ 3118-77 (Кемеровское АО «Химпром»), фосфорная кислота «осч 12-3 оп-4» ТУ 6-09-5480-90 (Московский завод «Реатэкс»), натрий сернокислый безводный «хч» ГОСТ 4171-76 (Новосибирское ЗАО «Союзхимпром»), бикарбонат натрия «чда» ГОСТ 4201-79 (Донецкий завод химреактивов), бутанол-1 «ч» ГОСТ 6006-78 (Ангарский завод химреактивов), пентанол «ч», изопентанол «ч», октанол-1 «ч» ТУ 6-09-3506-74 (Новочеркасский завод синтетических продуктов), этилацетат «хч» ГОСТ 22300-76 (Ангарский завод химреактивов), антрацен «ч».

При выполнении исследований использовали свежеприготовленные растворы реагентов.

2.2. Методика кинетических исследований

2.2.1. Эксперименты в водной фазе

Эксперименты в водной среде проводили в термостатированной с точностью до 0,2⁰С колбе емкостью 1000 мл (1) с перемешиванием реакционной массы (3) и снабженной обратным холодильником (2) (рис. 1). К разогретому до рабочей температуры раствору катализатора

(минеральные кислоты) приливали разогретый до той же температуры раствор или суспензию углевода.

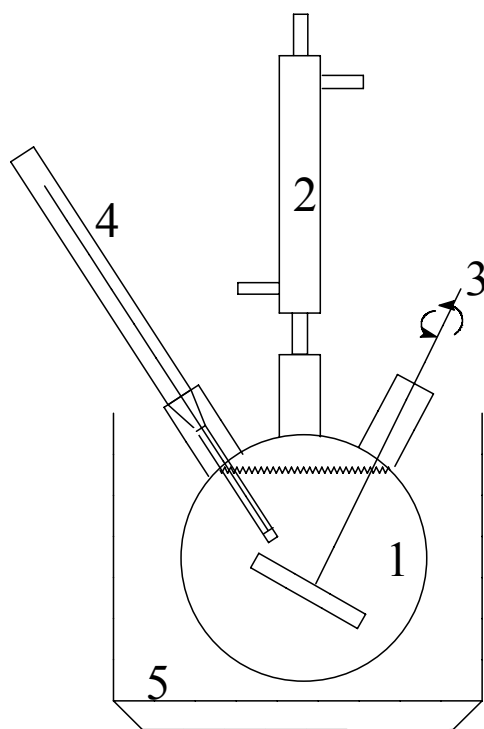


Рис. 1. Схема установки для проведения кислотно-каталитической конверсии углеводов в гомогенном водном растворе и в двухфазной водно-органической среде (статические условия).

1 – реакционная колба; 2 – обратный холодильник; 3 – механическая мешалка; 4 – термометр; 5 – термостат.

Для построения кинетических кривых периодически отбирали пробы реакционной массы объемом 1 мл, которые быстро охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали до $\text{pH} = 3 - 4$. Выпавшие гуминовые вещества отфильтровывали. Фильтрат и гумины исчерпывающе экстрагировали этилацетатом, объединенный экстракт анализировали методом газожидкостной хроматографии (раздел 2.3) с использованием антрацена в качестве внутреннего стандарта. Скорость реакции определяли по наклону кривых «концентрация / время».

Препаративное получение ЛК осуществляли согласно [46] в реакционном сосуде объемом 3 литра, снабженном обратным холодильником и системой отбора проб. Реакционный раствор содержащий после смешения реагентов: 0,584 моль/л сахарозы и 3,9 – 4,0 моль/л соляной кислоты нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 часов. Раствор охлаждали, и отфильтровывали от нерастворимых гуминов. Фильтрат нейтрализовали 46%-ным раствором гидроксида натрия до $\text{pH} 3$

– 4 и экстрагировали равным объемом этилацетата в течении 10 минут (три раза). Из объединенного экстракта на ротационном испарителе отгоняли этилацетат. Полученный концентрат перегоняли дважды под вакуумом (2 мм. рт. ст.).

2.2.2. Эксперименты в двухфазных водно-органических системах в статических условиях

Для изучения конверсии углеводов в присутствии алифатических спиртов в статических условиях использовали то же аппаратное оформление, описанное в разделе 2.2.1. (рис. 1). В качестве кислотного катализатора использованы растворы бисульфата натрия с добавками свободной серной кислоты или без нее. Нагретые водные растворы катализатора и углевода смешивали с необходимым объемом разогретого до той же температуры алифатического спирта. Пробы водной фазы объемом 1 мл отбирали и анализировали, как описано в 2.2.1. Пробы органической фазы объемом 1 мл нейтрализовали насыщенным водным раствором сульфата натрия и бикарбоната натрия до рН 3 – 4 для удаления, частично экстрагированного кислотного катализатора и после добавления внутреннего стандарта так же анализировали методом ГЖХ. После окончания эксперимента органическую фазу отделяли от водной и использовали для выделения эфиров 5-ГМФ и ЛК.

Для выделения бутилового эфира 5-гидроксиметилфурфурола (5-бутоксиметилфурфурол, 5-Бут-ОМФ) органическую фазу, содержащую смесь бутиллевулината и эфира 5-ГМФ, обрабатывали водным раствором карбоната натрия. Бутиллевулинат в этих условиях гидролизировался, левулинат натрия переходил в водную фазу, а 5-Бут-ОМФ оставался в бутанольном растворе, из которого целевой продукт выделяли вакуумной перегонкой при остаточном давлении 1 мм. рт. ст.

2.2.3. Эксперименты в двухфазных водно-органических системах в проточных условиях

Конверсию углеводов с непрерывным удалением продуктов путем экстракции потоком бутанола при атмосферном давлении проводили с использованием смонтированной установки, представленной на рисунке 2. В качестве кислотного катализатора использовали водные растворы смеси бисульфата натрия и серной кислоты. В вертикальный стеклянный трубчатый реактор ((4) на рис. 2) объемом 200 мл с перемешиванием загружали водный раствор сахарозы и катализатора и снизу вверх подавали поток кипящего бутанола. Накапливаемую в верхней части реактора после расслоения органическую фазу непрерывно удаляли через холодильник (6) и разделяли на отдельные пробы.

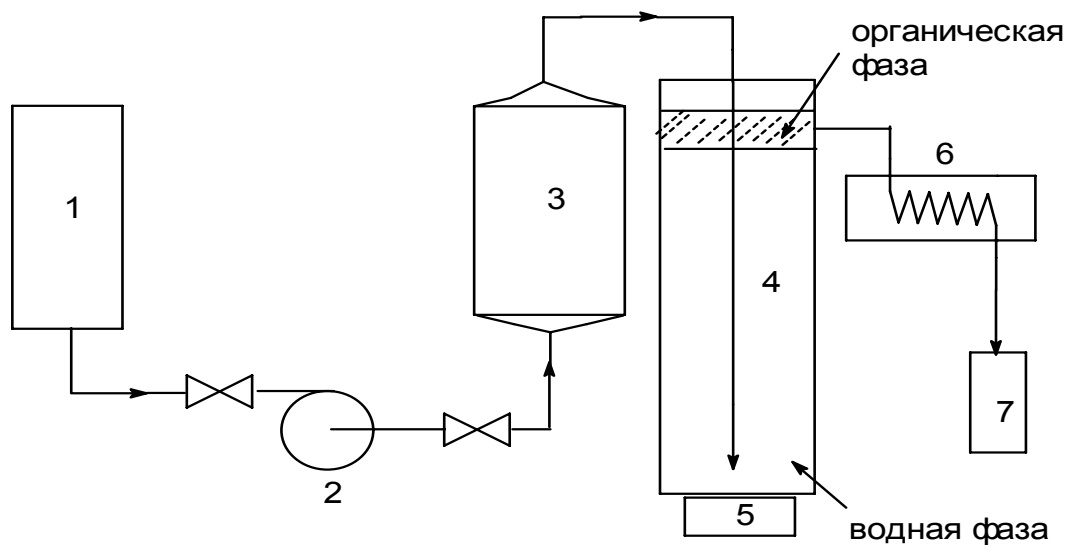


Рис. 2. Схема установки для проведения кислотно-каталитической конверсии углеводов в потоке экстрагента: 1 – емкость с бутанолом; 2 – плунжерный насос; 3 – подогреватель бутанола; 4 – реактор; 5 – магнитная мешалка; 6 – прямой холодильник; 7 – приемник экстракта.

Измеряемые концентрации реагентов в порциях экстракта в этом случае характеризуют скорость процесса, а интегрирование этих величин по времени дает суммарный выход продуктов. Пробы органической фазы объемом 1 мл нейтрализовали перемешиванием с насыщенным водным раствором сульфата натрия и бикарбоната натрия до pH 3,0 – 4,0 и так же анализировали, как описано в 2.2.2.

2.3. Методики исследования состава продуктов

Анализ методом газожидкостной хроматографии проводили с использованием хроматографа (модель 3700). Колонка 2,6 м, 3 вес % Carbowax-15000 и 1 вес % фосфорной кислоты на носителе INERTON 0,25 – 0,30 мм. Внутренний стандарт – антрацен. Побочные и промежуточные продукты процесса анализировали на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard GCD Plus (Центр коллективного пользования КНЦ СО РАН) и LKB-2091 (ИК СО РАН).

В процессе дегидратации моносахаров в водной среде в качестве основных продуктов зарегистрированы левулиновая кислота и 5-гидроксиметилфурфурол, в качестве продуктов побочных реакций – 5-(гидроксиметил)-2-фуранкарбоксальдегид, 2-фуранметанол, метиловый эфир фуранкарбоновой кислоты. При дистилляции ЛК образуются α - и β -ангеликалактоны.

Основная часть экспериментов по изучению конверсии углеводов в присутствии алифатических спиртов (статические условия) проведена с использованием бутанола – весьма эффективного и недорогого экстрагента. В качестве основных продуктов образуются два вещества, одно из которых по совпадению масс-спектров идентифицировано как бутиловый эфир ЛК. Сравнение масс-спектра второго вещества и его аналогия с масс-спектром 5-ГМФ указывает на образование бутилового

эфира 5-ГМФ. При проведении конверсии сахарозы в присутствии изо-бутилового, амилового, изо-амилового спиртов так же образуются соответствующие эфиры 5-ГМФ и ЛК.

В проточных условиях, кроме бутиллевулината и бутилового эфира 5-ГМФ, образуется 5-гидроксиметилфурфурол.

Спектры ЯМР ^{13}C и ПМР выделенных веществ записаны при $+25^\circ\text{C}$ на спектрометре Bruker AM-400 (100,61 МГц) Центра коллективного пользования КНЦ СО РАН с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя. Химический сдвиг вычисляли относительно сигнала растворителя (CDCl_3), используя его как внутренний стандарт.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОВ В ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 95 – 98 °С

3.1. Влияние природы углеводов на образование левулиновой кислоты

На рис. 3 представлены кинетические кривые образования левулиновой кислоты из различных углеводов, а также осиновой (*Populus tremula*), пихтовой (*Abies Sibirica*) древесины и целлюлозы в 3,84 М растворе соляной кислоты. Значения начальных скоростей образования левулиновой кислоты и ее максимального выхода для углеводов приведены в табл. 5.

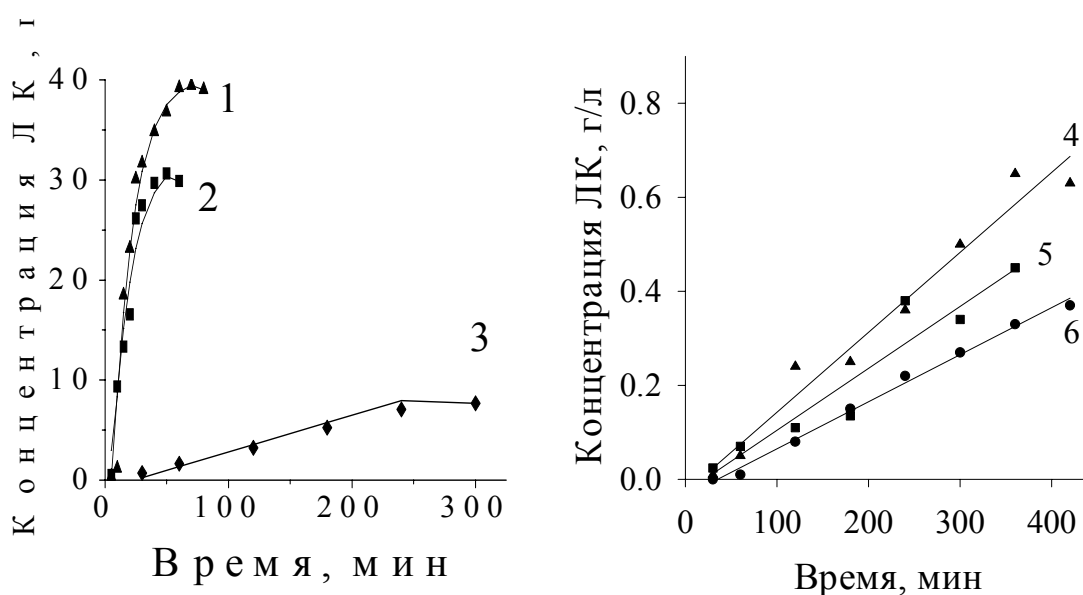


Рис. 3. Кинетические кривые образования левулиновой кислоты из сахарозы (1), фруктозы (2), глюкозы (3), пихтовой древесины (4), осиновой древесины (5) и целлюлозы (6) (3,84 М раствор соляной кислоты, 98⁰С, табл. 5).

Скорости превращения фруктозы и сахарозы в ЛК в 30 раз выше, чем глюкозы. Скорости образования ЛК из целлюлозы и древесных опилок примерно на три порядка меньше чем из фруктозы. Максимальные выходы ЛК наблюдаются в случае с сахарозой и фруктозой.

Таблица 5.

Начальные скорости образования и выход левулиновой кислоты при дегидратации карбогидратов в 3,84 М растворе соляной кислоты при 98⁰С.

	Фруктоза	Сахароза	Глюкоза	Целлюлоза	Древесина	
					Осина	Пихта
Концентрация гексозы, М	0,33	0,33	0,33	–	–	–
Загрузка субстрата, г/л	60	114	60	27	54	54
Начальная скорость образования ЛК, моль/л · мин	$9,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,25 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,23 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6} \pm 0,28 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,05 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5} \pm 0,06 \cdot 10^{-5}$
Выход ЛК, моль /моль углевода	$0,75 \pm 0,05$	$1,05 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,03$	–	–	–

Выходы ЛК из фруктозы в рассматриваемых условиях составляют 0,75 моль на моль углевода. Сахароза в аналогичных условиях дает более 1 моля ЛК на моль сахарозы. Это означает, что в рассматриваемых условиях превращениям подвергается не только фруктозная компонента сахарозы, но и глюкозная. Существенную роль в данной ситуации может играть соотношение фуранозной и пиранозной форм фруктозы в субстрате. Как известно, в молекуле сахарозы D-фруктоза находится исключительно в β-фуранозной конфигурации [96]. В водных же растворах фруктозы при 100⁰С соотношение фуранозной и пиранозной форм 56 : 44 [96].

Полученные отношения скоростей конверсии глюкозы и фруктозы в левулиновую кислоту, а так же близость скоростей кислотно-

каталитических превращений глюкозы во фруктозу и левулиновую кислоту указывают на возможность образования 5-ГМФ из глюкозы через стадию ее перегруппировки во фруктофуранозу, а из фруктозы – путем прямой ее дегидратации.

3.2. Влияние температуры на конверсию глюкозы в левулиновую кислоту в присутствии соляной кислоты

Повышение температуры на 5 – 10⁰С в два – три раза увеличивает выход ЛК из глюкозы (рис. 4, табл. 7). Оценка энергии активации дает значение $E_a = 130 \pm 6$ кДж/моль для глюкозы и 140 ± 5 кДж/моль для фруктозы. Данные работы [40] позволяют оценить энергии активации конверсии глюкозы (160 ± 2 кДж/моль) и целлюлозы (176 ± 3 кДж/моль) разбавленной серной кислотой в диапазоне температур 160 – 240⁰С. Следует отметить, что полученные нами результаты (рис. 5) по скорости конверсии целлюлозы при 98⁰С после пересчета на 1N кислоту хорошо согласуются с данными [40].

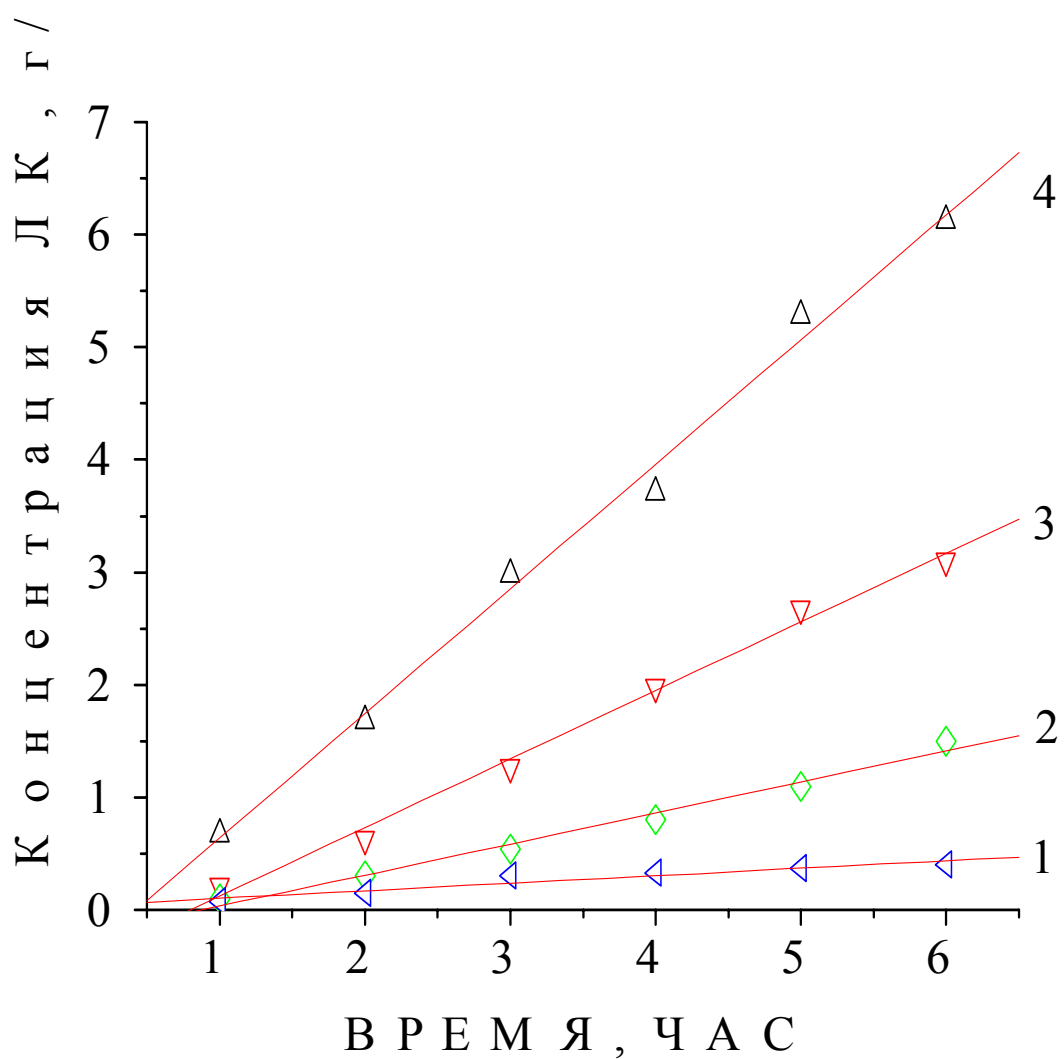


Рис. 4. Кинетические кривые накопления леволиновой кислоты из глюкозы (0,25 М водный раствор). Условия: 4,125 М HCl; 85,0°C (1), 87,5°C (2), 90,0°C (3) и 92,5°C (4).

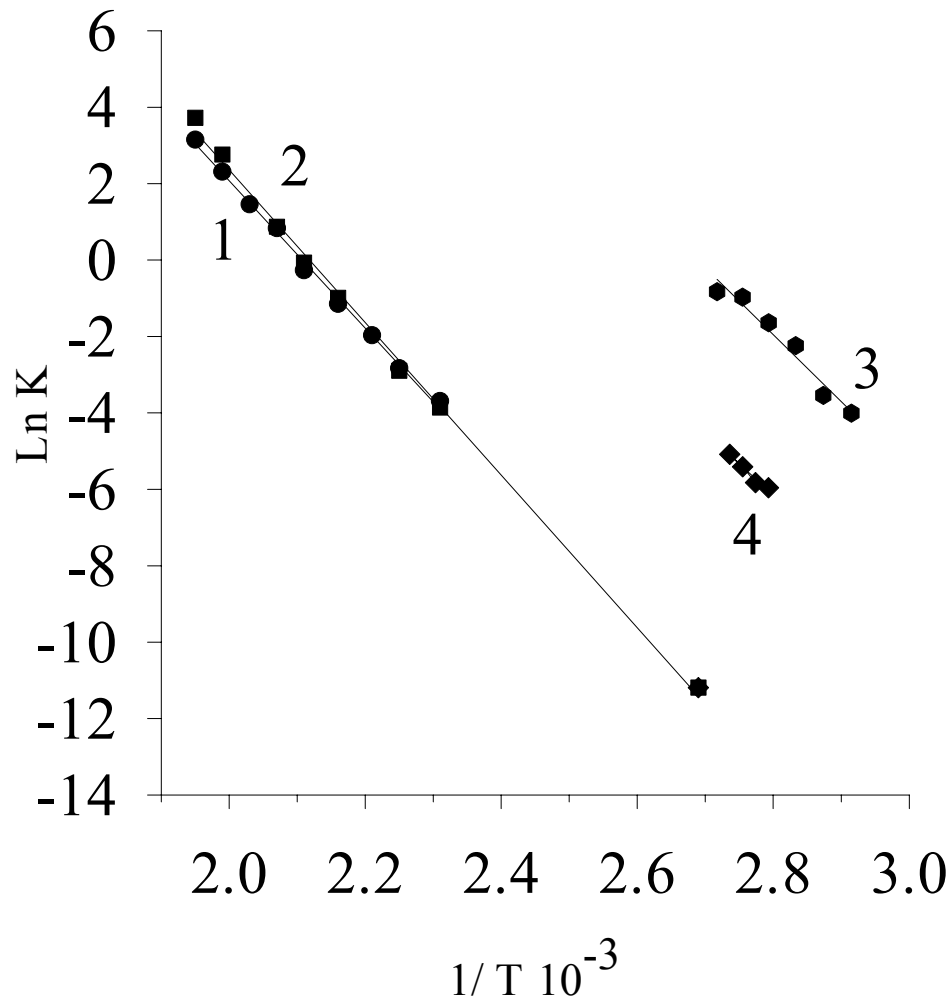


Рис. 5. Аррениусовские зависимости скорости образования ЛК от температуры для конверсии глюкозы (1 [40]), целлюлозы (2, [40]) фруктозы (3), и глюкозы (4) в пересчете на 1,0 N серную кислоту.

3.3. Влияние концентрации соляной кислоты на конверсию глюкозы в левулиновую кислоту при 95⁰С

Скорость образования ЛК из глюкозы практически одинакова при использовании растворов соляной кислоты, соответствующих значениям функции кислотности Гаммета $H^0 = -1,76$ (5,0 М НСl) ÷ $-3,00$ (7,9 М НСl) (рис. 6). Однако максимальные выходы линейно увеличиваются при повышении значения H^0 (рис. 7). Возрастание выходов при увеличении функции кислотности Гаммета может быть обусловлено не столько снижением активности протона и различными порядками целевых и побочных маршрутов по $[H^+]$, сколько увеличением активности воды и сокращением по этой причине вкладов маршрутов глубокой дегидратации и конденсации реагентов в гуминовые вещества. Действительно, функция кислотности Гаммета, в конечном счете, зависит от активности двух компонентов водного раствора: протона и воды, и эта зависимость в первом приближении может быть описана уравнением [98 – 100]:

$$H^0 = a - \lg (X(H_3O^+) / X(H_2O)) \quad (8)$$

где X – мольные доли соответствующих компонентов. Таким образом, низкие значения H^0 , особенно для слабых кислот, указывают на малую активность воды в растворе. Этот термодинамический фактор, очевидно, способствует протеканию процессов глубокой дегидратации компонентов реакционной массы в гуминовые вещества и, следовательно, снижению селективности процесса по левулиновой кислоте при увеличении функции кислотности раствора. Аналогичные эффекты снижения селективности конверсии наблюдались при уменьшении концентрации воды за счет ее замещения на полиэтиленгликоль [18].

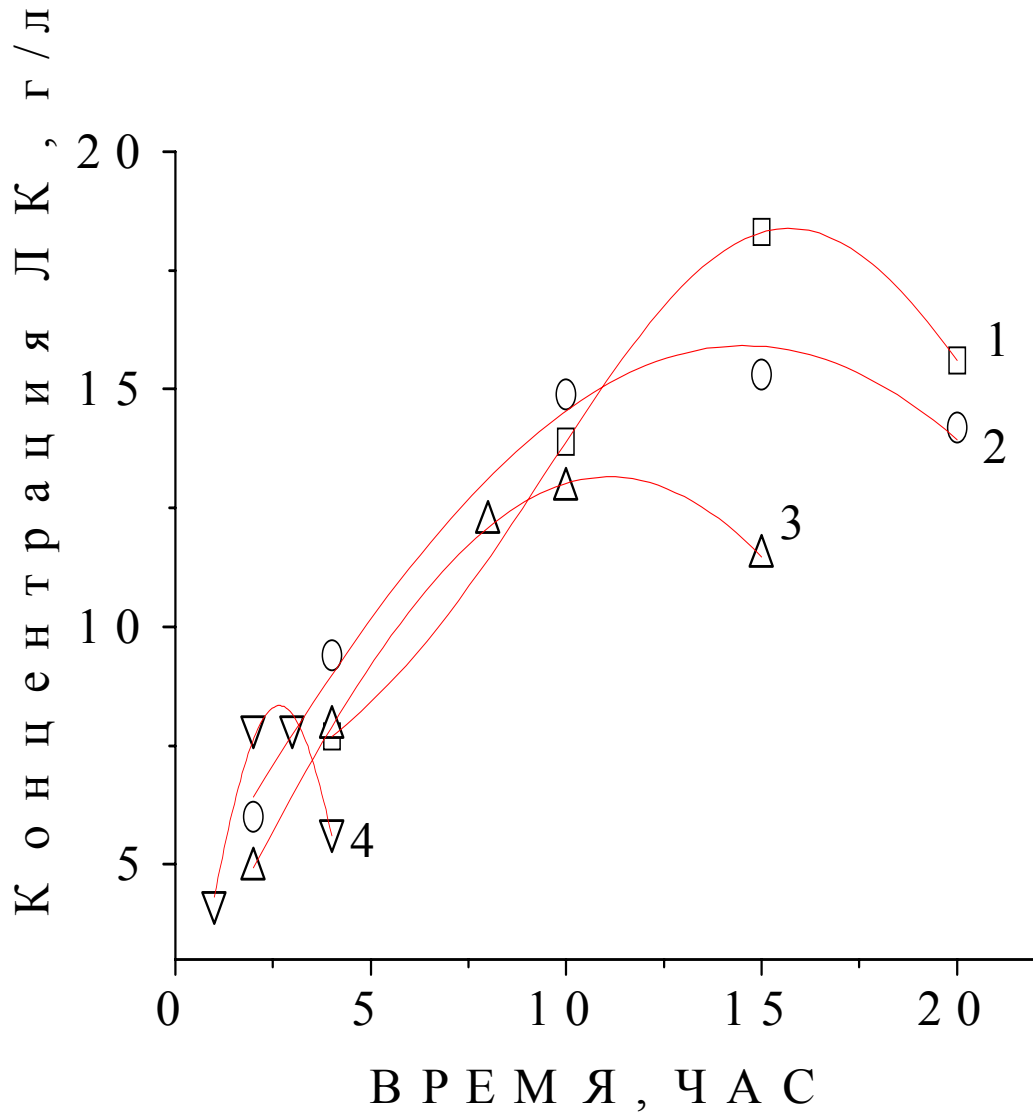


Рис. 6. Кинетические кривые образования левулиновой кислоты из глюкозы (0,55 М водный раствор, 95⁰С) в растворах соляной кислоты (1 – 5,0 М, 2 – 5,8 М, 3 – 6,6 М, 4 – 7,9 М).

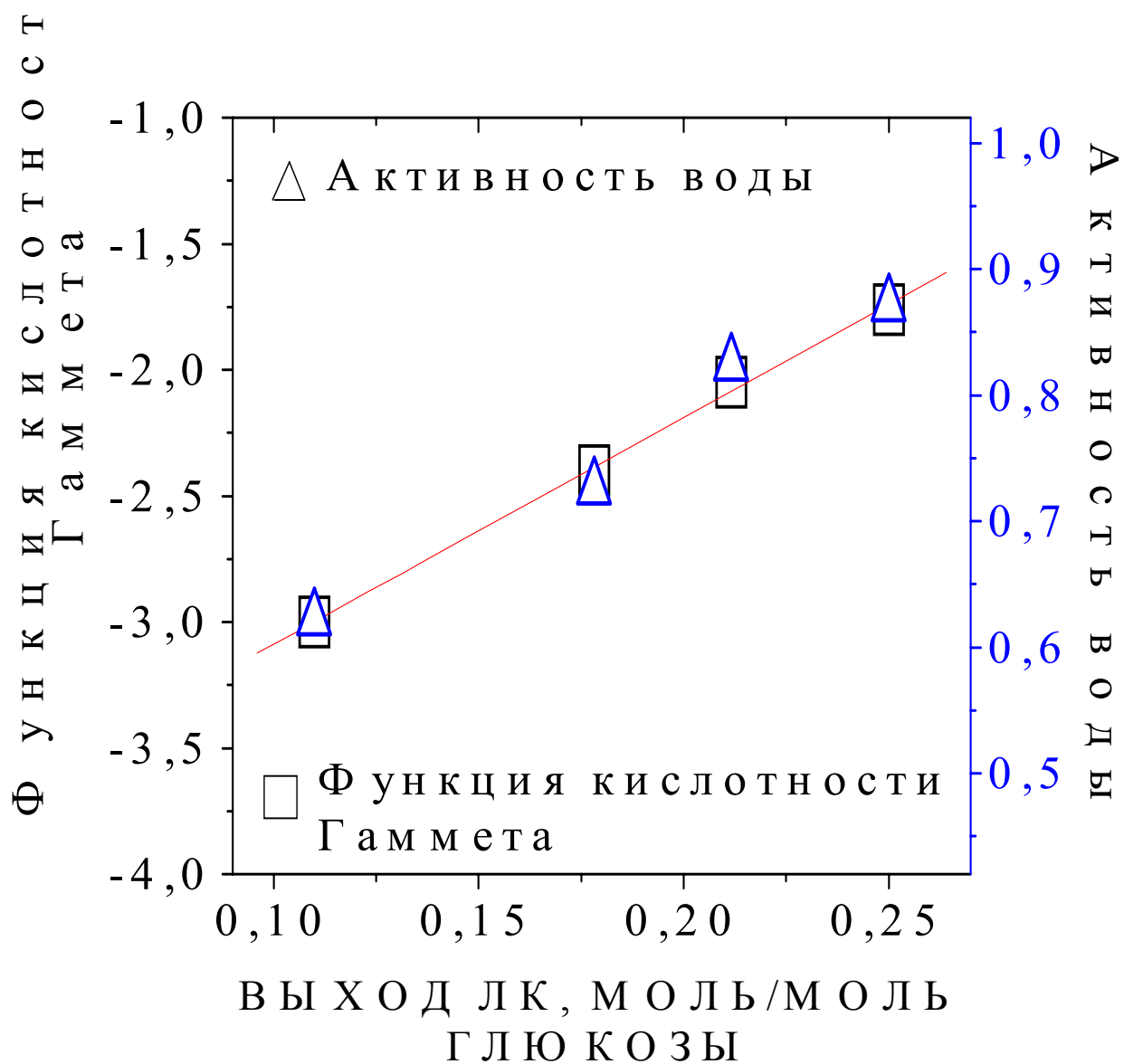


Рис. 7. Влияние функции кислотности Гаммета и активности воды на выход левоулиновой кислоты из глюкозы (условия проведения реакции приведены на рис. 6).

Таким образом, селективность медленно протекающих превращений глюкозы более чувствительна к кислотности среды по сравнению с конверсией фруктозы.

На основании проведенных кинетических исследований усовершенствована традиционная методика получения ЛК из сахарозы в присутствии соляной кислоты при умеренных температурах [47]. Выход ЛК из сахарозы увеличен в полтора раза, продолжительность процесса сокращена в 5 – 8 раз за счет применения более высоких концентраций соляной кислоты, а продолжительность экстракции целевого продукта снижена на порядок за счет применения более эффективных экстрагентов. Кроме того, вдвое снижен расход сахарозы (таблица 6).

Таблица 6.

Зависимость выхода ЛК от концентрации соляной кислоты

Показатель	Пример				
	Прототип [47]	1	2	3	4
Концентрация HCl, М	88	142	90	250	300
Концентрация сахарозы, г/л	400	200	200	200	200
Время реагирования, час	24	3	10	3	3
Время экстракции, час	7	0,5	0,5	0,5	0,5
Выход ЛК, вес. %	14,2	21,6	13,6	13,1	8,0
Расход сахарозы, кг/1 кг ЛК	7,0	4,6	7,3	7,5	12,5

3.4. Влияние природы кислот на конверсию глюкозы в левулиновую кислоту при 98^oC

Данные, позволяющие сопоставить активность различных кислот в процессе конверсии глюкозы, представлены на рис. 8.

В ряду кислот разной силы скорость превращения и выход ЛК из глюкозы прямо не связаны с функцией кислотности Гаммета [101]. При использовании растворов кислот с одинаковым значением функции кислотности $H^0 = -2,6$ скорость превращения глюкозы в ЛК в присутствии соляной кислоты приблизительно на порядок выше по сравнению с серной, но максимальные выходы продукта практически совпадают и достигают 0,35 – 0,38 моль в расчете на моль глюкозы (рис. 8). Фосфорная кислота слишком слаба для ее применения в качестве катализатора конверсии глюкозы в ЛК при умеренных температурах: максимальный ее выход не превышает 0,05 моль в расчете на моль глюкозы, а скорость процесса намного ниже, чем в присутствии соляной кислоты с равным значением функции кислотности Гаммета. Объяснить эти результаты, как и рассмотренные выше данные по влиянию концентрации соляной кислоты на скорость процесса и выход продукта, можно изменением соотношения активностей протона и воды в растворе при переходе от сильной кислоты к слабой при постоянном значении H^0 (уравнение (8)).

Вследствие малой константы диссоциации фосфорной кислоты заданные значения H^0 достигаются не столько за счет увеличения активности протона, сколько в результате снижения активности воды в концентрированных растворах кислоты. Из-за низкой активности протона в растворах фосфорной кислоты скорость процесса кислотно-каталитической конверсии невелика, а вследствие недостаточной активности воды идет образование продуктов глубокой дегидратации

(гумины), что снижает выход левулиновой кислоты. Используемые растворы серной и соляной кислот характеризуются достаточно высокой активностью воды, что позволяет в обоих случаях достичь хороших выходов левулиновой кислоты. Обобщенные данные по влиянию температуры и природы кислоты на выход и скорость образования ЛК из глюкозы представлены в таблице 7.

Таблица 7.

Влияние температуры и природы кислотного катализатора на выход и скорость образования ЛК из глюкозы (0,35 М водные растворы).

Температура, °С	Кислота и ее концентрация, М	Функция кислотности раствора, Н ⁰	Начальная скорость накопления ЛК, моль/л * мин	Параметры максимума концентрации ЛК		
				Концентрация, г/л	Выход*	Время достижения, мин
80	HCl, 7,5 М	-2,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,08 \cdot 10^{-4}$	6,86	0,12	360
90	HCl, 7,5 М	-2,8	$2,7 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	12,90	0,23	240
98	HCl, 7,5 М	-2,8	$6,4 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,18 \cdot 10^{-4}$	19,00	0,34	180
98	HCl, 7,2 М	-2,6	$2,1 \cdot 10^{-3}$ $\pm 0,9 \cdot 10^{-3}$	19,80	0,35	180
98	H ₂ SO ₄ , 5,8 М	-2,6	$1,8 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,07 \cdot 10^{-4}$	21,50	0,38	720
98	H ₃ PO ₄ , 10 М	-2,6	$5,2 \cdot 10^{-5}$ $\pm 0,12 \cdot 10^{-5}$	2,80	0,05	360

* - моль ЛК в расчете на моль глюкозы

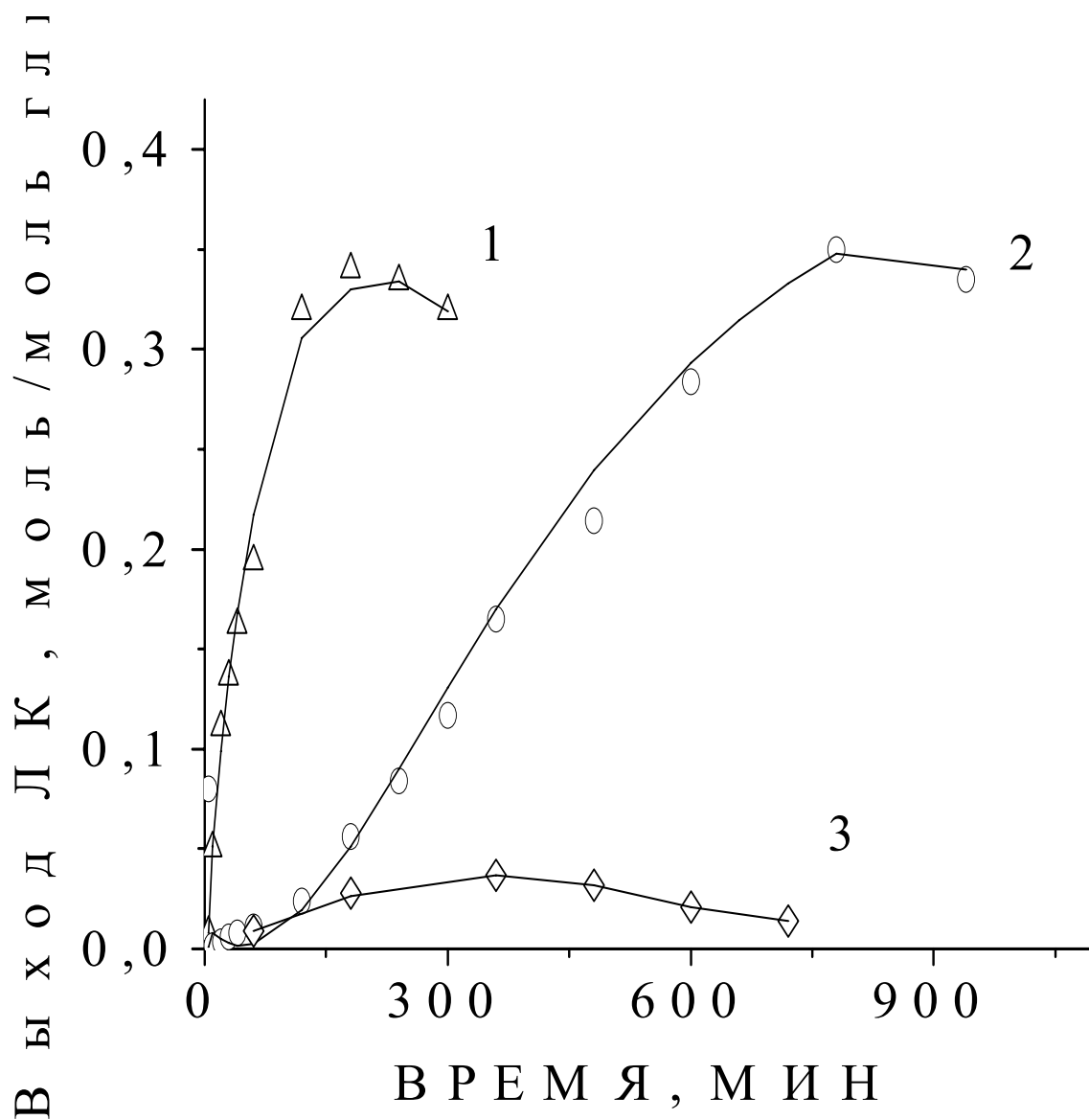


Рис. 8. Влияние природы кислот на выход ЛК из глюкозы (0,35 М) при 98°C и $\text{H}^0 = -2,6$: 1 – 7,2 М HCl , 2 – 5,8 М H_2SO_4 , 3 – 10 М H_3PO_4 .

Скорости образования ЛК на линейных участках кинетических кривых, приведены в таблице 7.

3.5. Поиск и исследование регенерируемого катализатора получения левулиновой кислоты из углеводов

Использование относительно высоких концентраций кислоты для получения ЛК требует решения проблемы регенерации катализатора. Для изучаемого процесса практически единственным возможным решением является экстракция продукта в условиях минимального перехода катализатора в органическую фазу. Таким образом, эффективный каталитический процесс должен сочетать максимально возможные коэффициенты распределения ЛК и минимальные – для катализатора. Сопоставление свойств серной и соляной кислот с этой точки зрения однозначно характеризует преимущества первого катализатора: соляная кислота имеет в 5 – 10 раз более высокий коэффициент распределения в системе изоамиловый спирт – вода, чем серная, и высаливается в органическую фазу добавками хлорида кальция [102].

Другая проблема состоит в том, что уже при концентрациях кислоты порядка 2 – 3 М в процессе дегидратации происходит гомогенизация смеси бутанол – вода – серная кислота – сахароза [103]. Для преодоления этого недостатка предложено использовать смесь сульфата натрия и серной кислоты (бисульфат натрия с избытком серной кислоты или без нее). В табл. 9 представлены данные по влиянию концентрации бисульфата натрия и свободной серной кислоты на выход ЛК при кислотном-каталитической конверсии сахарозы.

Максимальный выход ЛК снижается при увеличении концентрации соли, уменьшается также и скорость процесса. Наблюдаемые эффекты обусловлены падением кислотности раствора и могут быть практически полностью скомпенсированы введением свободной серной кислоты. Полученная левулиновая кислота легко экстрагируется бутанолом, причем

добавки сульфата натрия позволяют свести к минимуму потери катализатора.

Таблица 8.

Выход ЛК из сахарозы и степень потери катализатора при разных концентрациях свободной серной кислоты и бисульфата натрия при температурах 98 и 105⁰С (концентрация сахарозы 0,29 М).

Показатель							
Концентрация свободной серной кислоты, М	1,84	1,34	0,84	–	–	1,20	1,70
Концентрация бисульфата натрия, М	–	1,0	2,0	4,0	4,0	2,0	2,0
Температура проведения процесса, ⁰ С	98	98	98	98	105	105	105
Время конверсии, мин	45	180	180	210	150	60	30
Выход ЛК, вес. %	25,0	20,0	15,0	7,5	18,5	23	20
Потери серной кислоты при извлечении ЛК, вес. %	8,5	5,3	3,5	2,0	2,0	3,5	3,7

Полученные результаты открывают возможность использования устойчивой двухфазной системы водный раствор реагентов – алифатический спирт для экстракции продуктов конверсии углеводов из реакционной массы непосредственно в процессе их образования. Такой подход позволяет удалить нестойкие целевые продукты из реактора, что может привести к увеличению их выходов.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОВ В СТАТИЧЕСКОЙ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА – АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

4.1. Состав продуктов конверсии сахарозы в системе бутанол – вода – бисульфат натрия в статических условиях

В качестве основных продуктов конверсии сахарозы в двухфазной системе водный раствор сахарозы и бисульфата натрия – бутанол образуются бутиловый эфир леулиновой кислоты (масс-спектр приведен на рис. 10) и бутиловый эфир 5-гидроксиметилфурфурола (масс-спектр в сравнении со спектром 5-ГМФ приведен на рис. 11) с хорошими выходами (9).

На рис. 9 представлен общий вид хроматограммы продуктов кислотного-каталитического конверсии сахарозы в присутствии бутанола при умеренных температурах. Факт образования 5-бутоксиметилфурфурола в системе водный раствор сахарозы (фруктозы или глюкозы) и бисульфата натрия – бутанол доказан полным соответствием ЯМР-спектров ^1H и ^{13}C выделенного вещества структуре этого соединения (рис. 12, 13).

Кроме вышеперечисленных соединений в незначительных количествах образуются ЛК, 5-ГМФ, метиловый эфир фуранкарбоновой кислоты, 5-ацетоксиметил-2-фуральдегид и 5-гидроксиметилфурфурол. Масс-спектр и спектр ПМР 5-ГМФ приведены на рис. 14 и 15, соответственно.

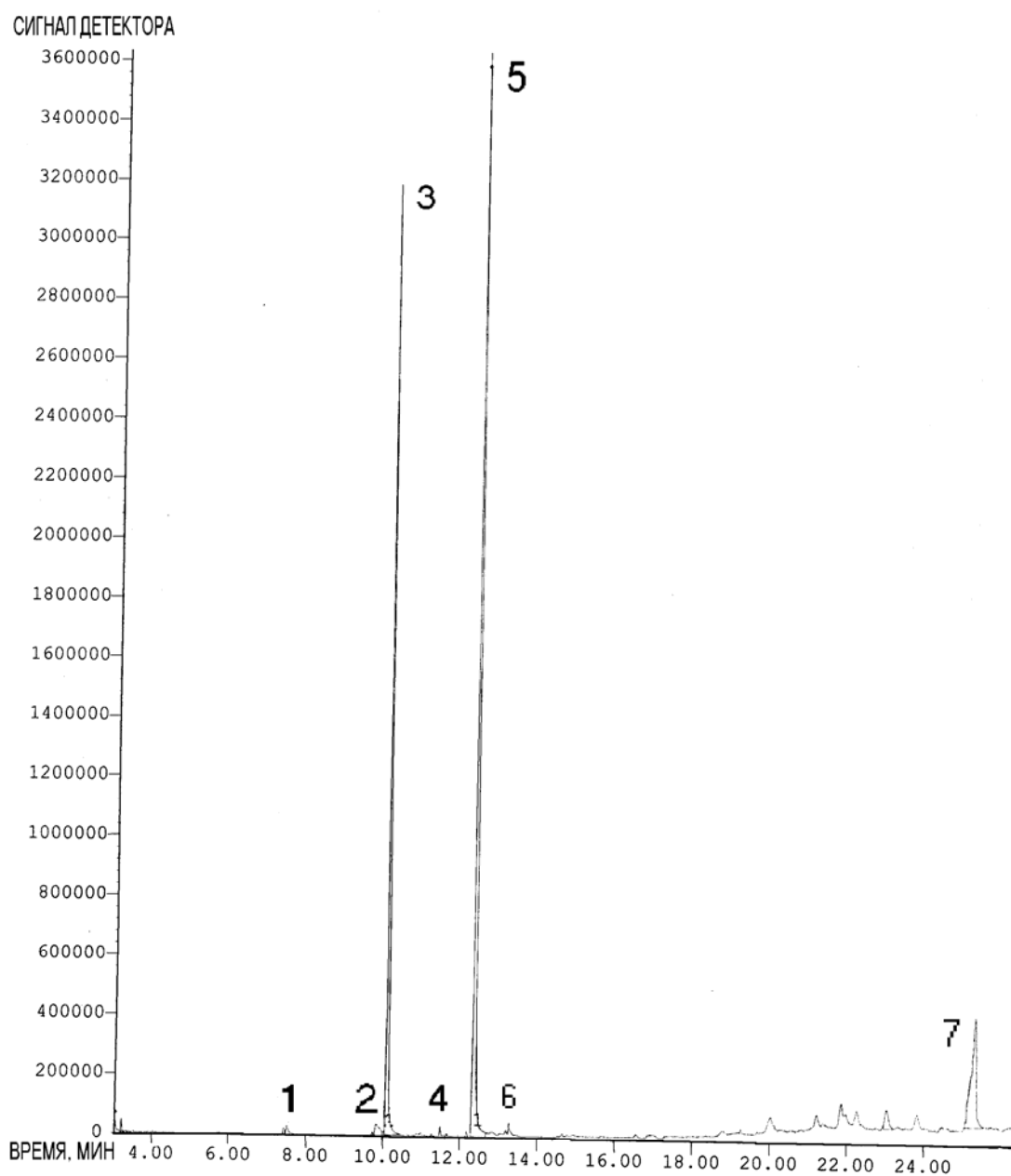


Рис. 9. Общий вид хроматограммы продуктов конверсии сахарозы в присутствии бутанола в статических условиях при температуре 102⁰С: 1 – леулиновая кислота, 2 – 5-гидроксиметилфурфурол, 3 – бутиловый эфир ЛК, 4 – метиловый эфир фуранкарбоновой кислоты, 5 – бутиловый эфир 5-ГМФ, 6 – 5-ацетоксиметил-2-фуральдегид, 7 – внутренний стандарт.

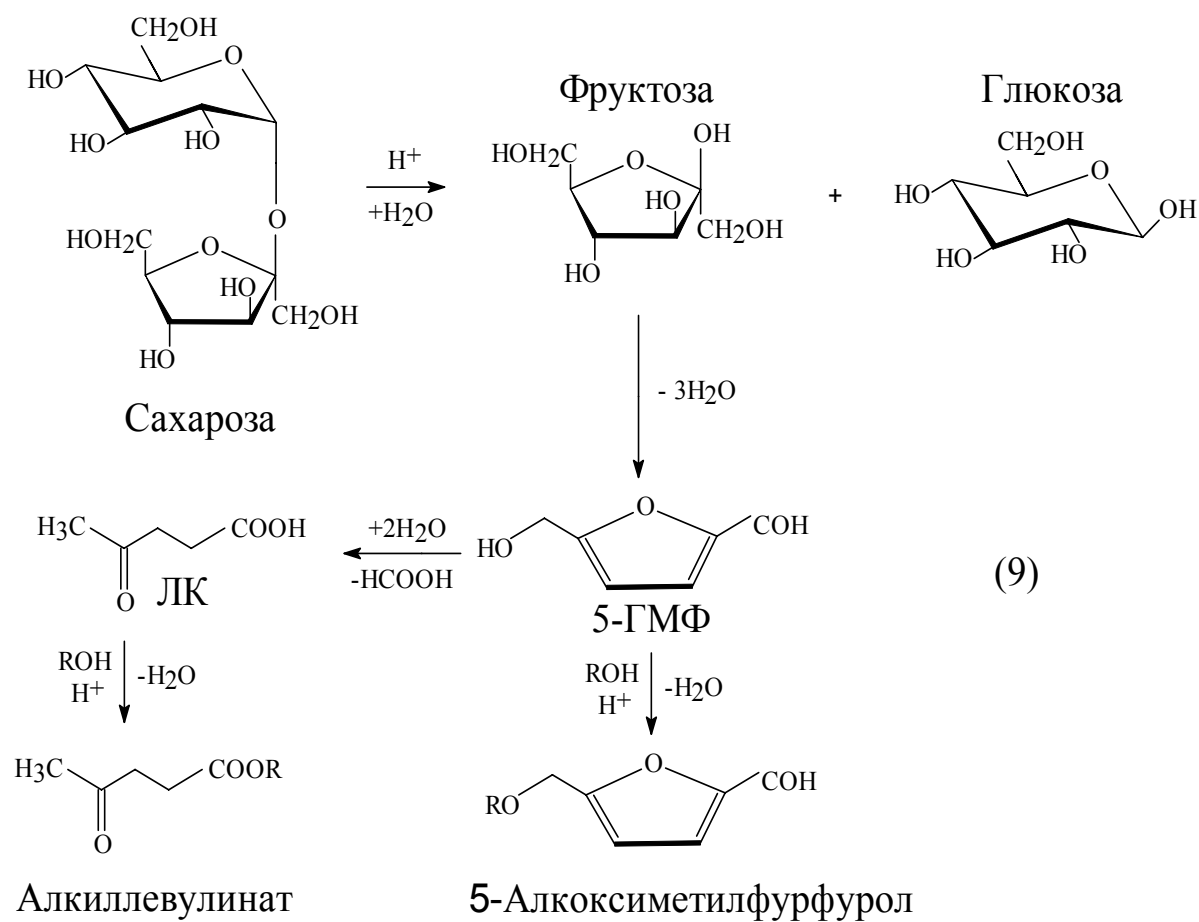


Схема 9. Кислотно-каталитическая конверсия сахарозы в присутствии алифатических спиртов в статических условиях.

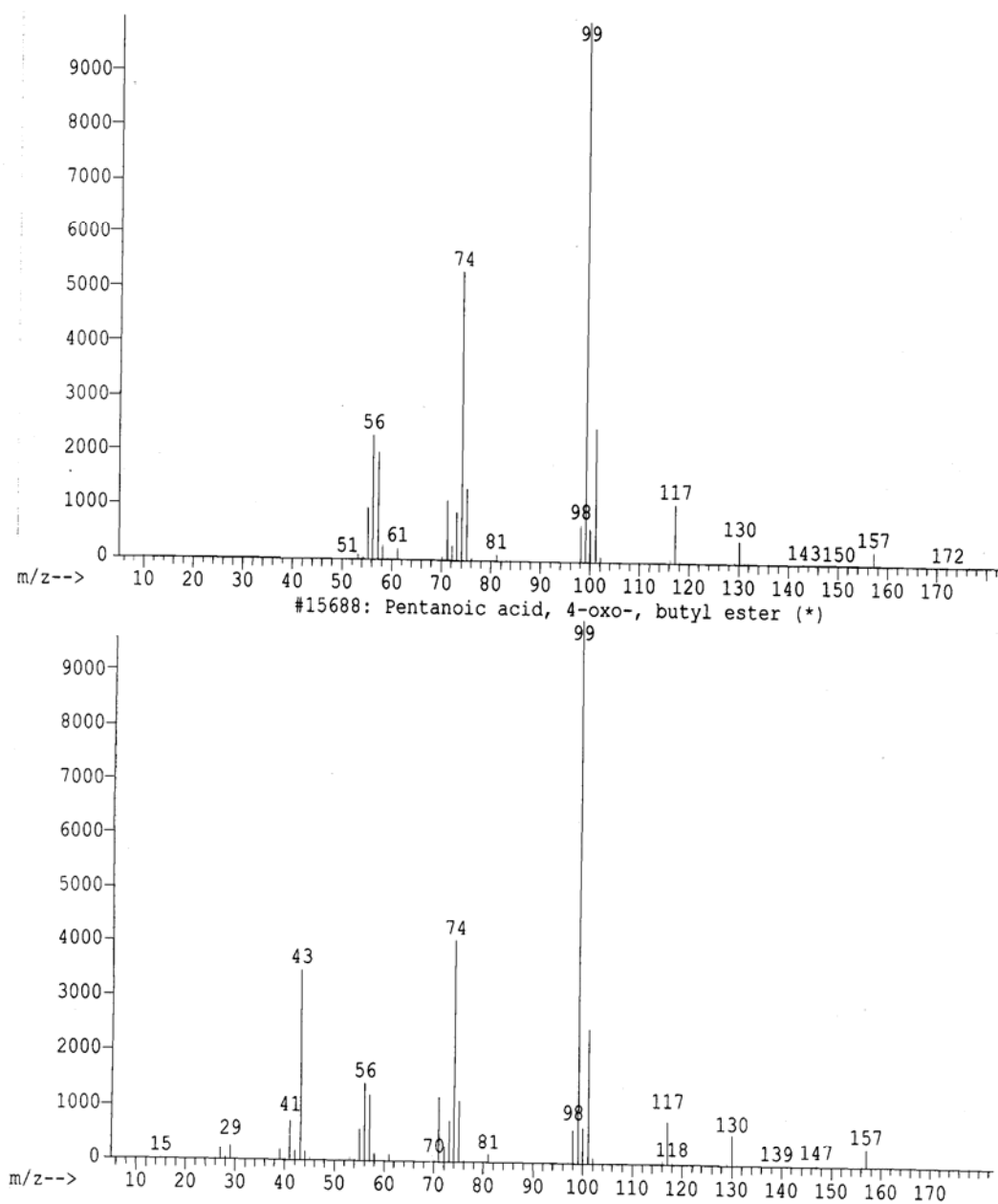


Рис. 10. Масс – спектр бутилового эфира левулиновой кислоты

(вверху): M^+ 172 (1), 157 (3), 130 (4), 117 (11), 99 (100), 98 (5), 81 (1), 74 (54), 61 (2), 56 (23). Спектр базы данных (внизу): M^+ 172 (0), 157 (3), 130 (4), 117 (6), 111 (23) 99 (100), 98 (4), 81 (2), 74 (42), 56 (13), 43 (33), 41(6), 29(3).

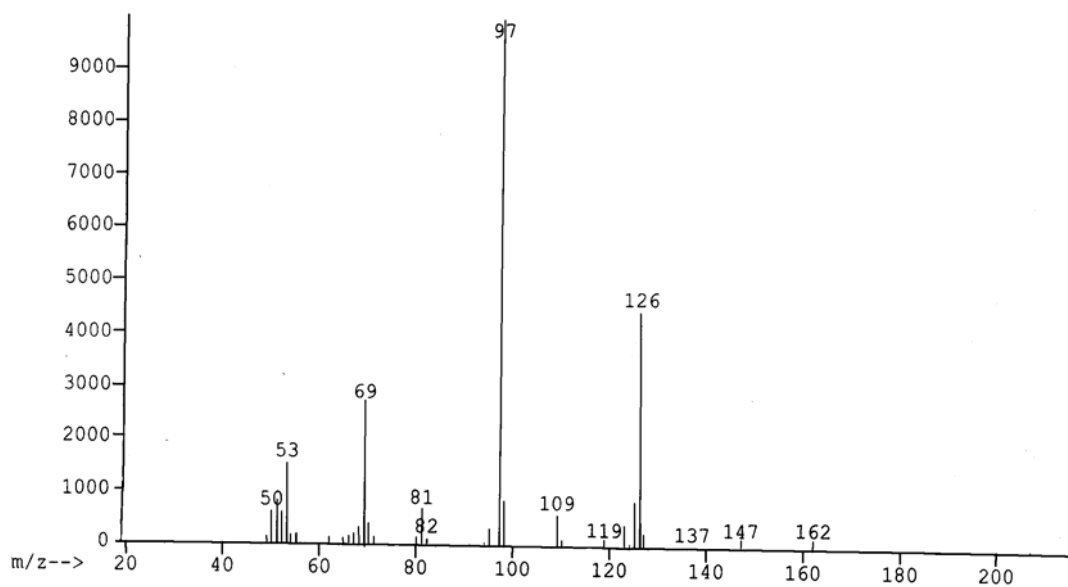
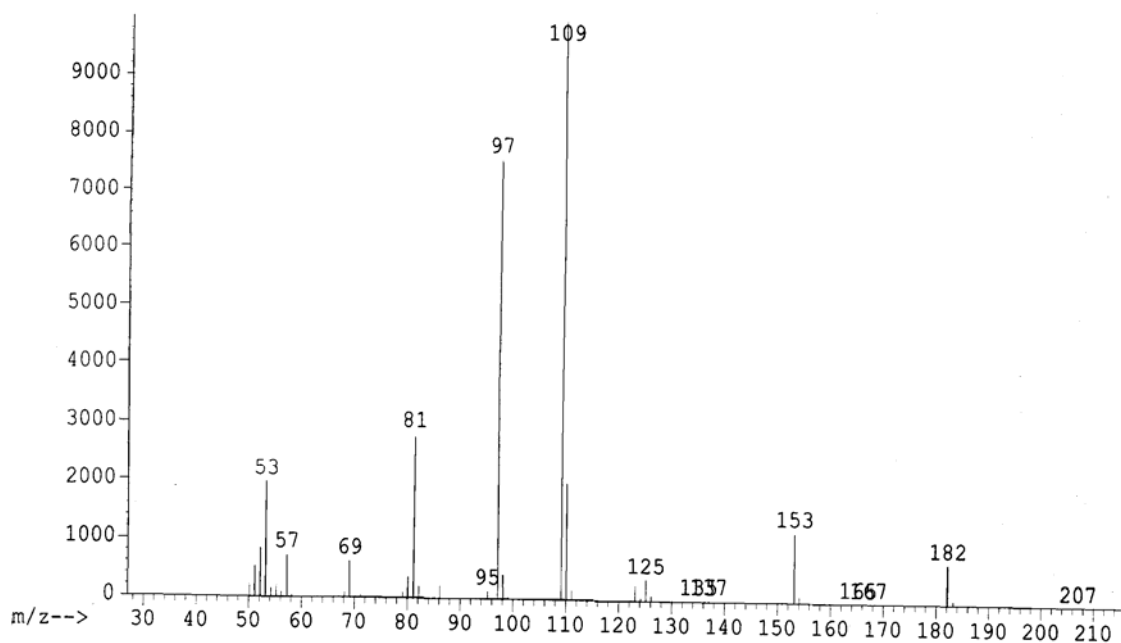


Рис. 11. Экспериментальный масс-спектр 5-буксиметилфурфура (вверху): M^+ 182 (8), 153 (13), 125 (4), 109 (100), 97 (76), 81 (30), 69 (7), 57 (8), 53 (20) и экспериментальный масс-спектр 5-ГМФ (внизу): M 126 (50), 109 (7), 97 (100), 81 (8), 69 (30), 53 (17), 51 (10).

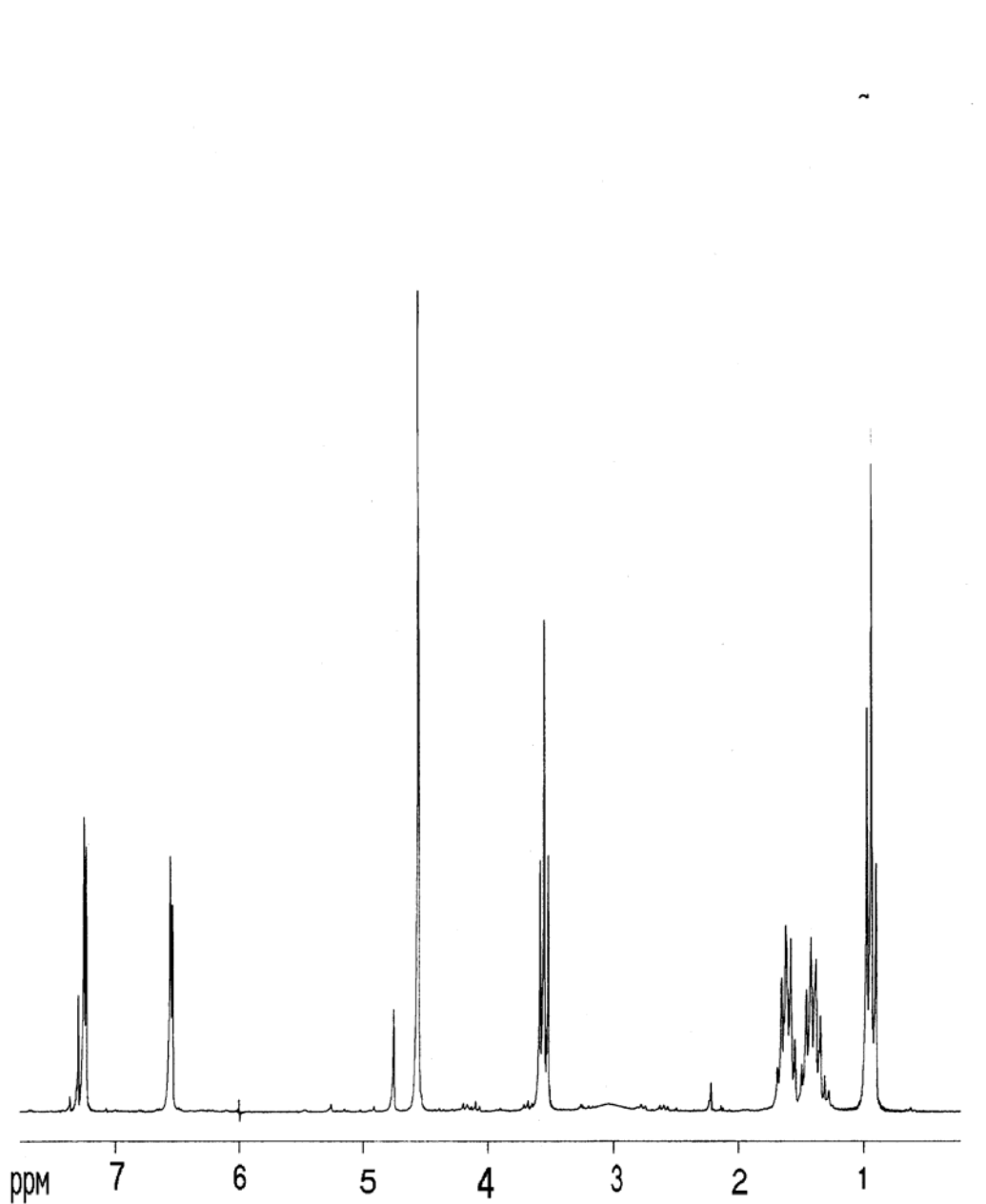


Рис. 12. Спектр ПМР 5-бутоксиметилфурфуrolа: δ 0,94 м.д. (триплет) – CH_3 бутильной группы, 1,424 м.д. (7 линий), 1,624 (5 линий) и 3,552 м.д. (триплет) – CH_2 -группы бутильного радикала, 4,557 м.д. (синглет) – CH_2 метоксильной группы, 6,530 и 7,240 м.д. (дублеты) – звенья CH фуранового кольца, 9,641 м.д. (синглет) – альдегидная группа $\text{HC}=\text{O}$.

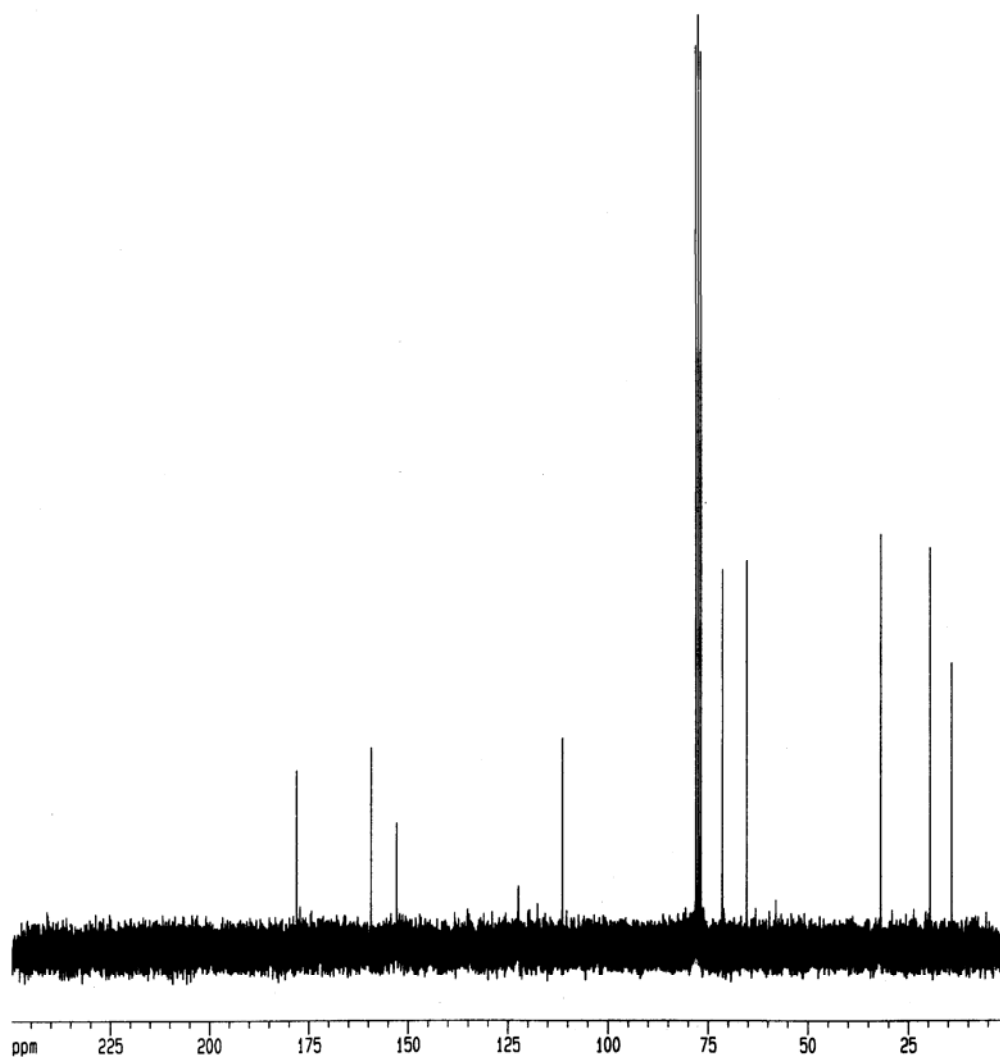


Рис. 13. Спектр ЯМР ^{13}C 5-бутоксиметилфурфура: δ 14,25 м.д. (CH_3 бутильной группы), 19,62, 32,04 и 65,41 м.д. (CH_2 -группы бутильного радикала), 71,50 м.д. (CH_2 метоксильной группы), 111,37 м.д. и 122,42 м.д. (звенья CH фуранового кольца), 159,37 и 152,94 м.д. (атомы углерода фуранового кольца, не содержащие протонов), 178,17 м.д. (альдегидная группа $\text{HC}=\text{O}$).

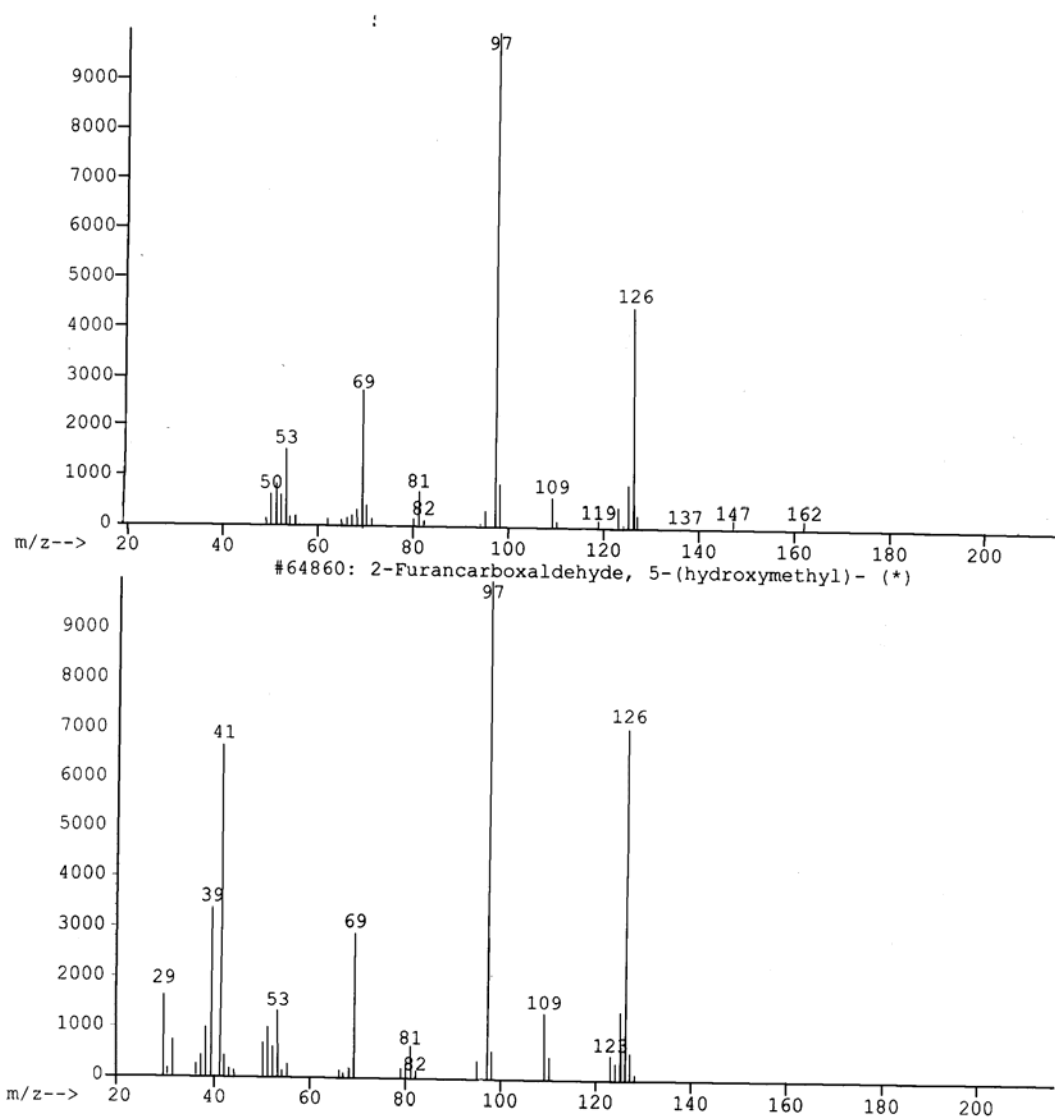


Рис. 14. Экспериментальный масс-спектр 5-гидроксиметилфурфура (вверху): M^+ 126 (50), 109 (7), 97 (100), 81 (8), 69 (30), 53 (17), 51 (10). Спектр базы данных (внизу): M^+ 126 (70), 109 (15), 97 (100), 81 (7), 69 (33), 53 (15), 51 (10), 41 (68), 39 (35).

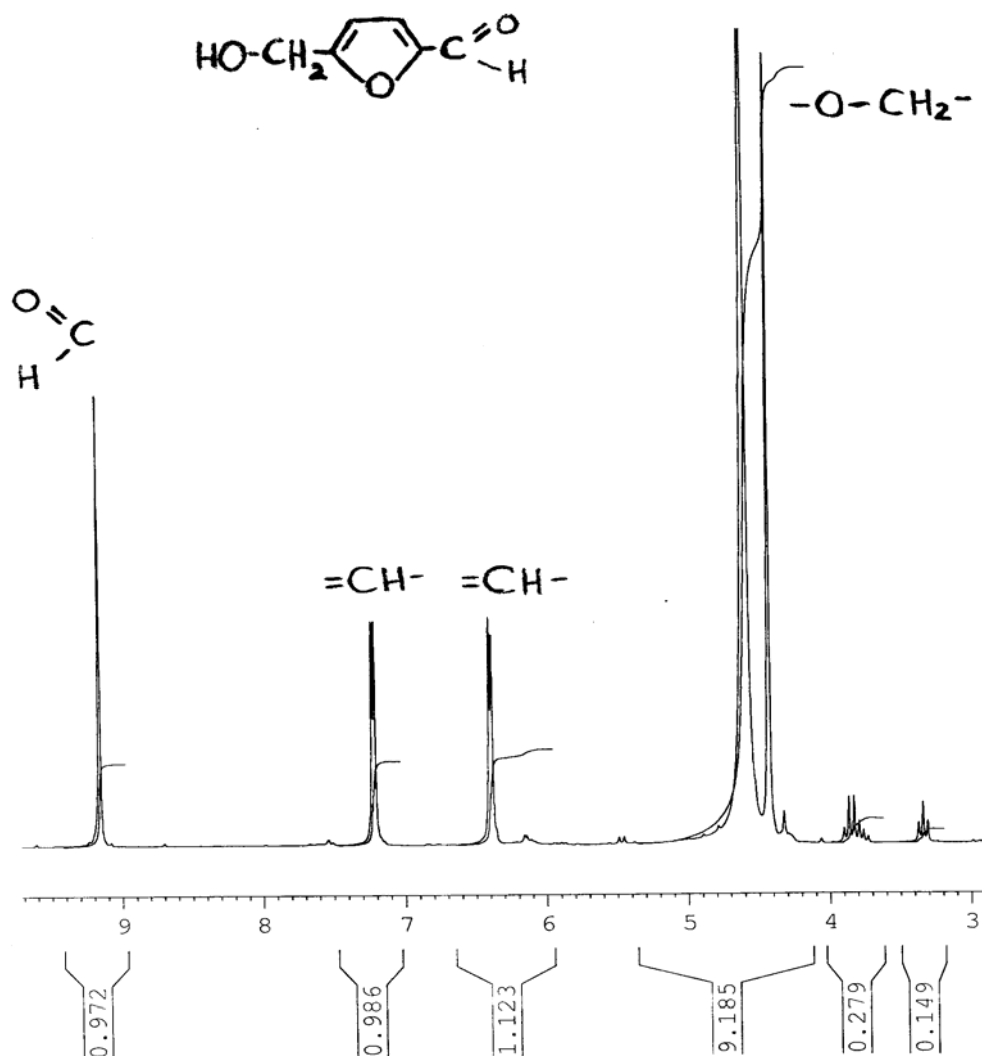


Рис. 15. Спектр ПМР выделенного 5-гидроксиметилфурфура: δ 4,45 м.д. (синглет) – CH_2 метоксильной группы, 6,41 и 7,25 м.д. (дублеты) – звенья CH фуранового кольца, 9,18 м.д. (синглет) – альдегидная группа $\text{HC}=\text{O}$.

4.2. Влияние концентрации бисульфата натрия на превращение сахарозы

На рис. 16, 17 представлены кривые накопления 5-бутоксиметилфурфурола и бутиллевулината в процессе превращения сахарозы в двухфазной системе (водный раствор катализатора и углевода – бутанол) при различных концентрациях бисульфата натрия. Зависимости скорости образования продуктов (рис. 18) и максимальных выходов продуктов (рис. 19) от концентрации катализатора имеют экстремальный характер с максимумом в области $[\text{NaHSO}_4]$ около 4,6 М.

Как и в рассмотренных выше ситуациях, такой характер кривых может быть обусловлен ростом кислотности среды при увеличении концентрации бисульфата натрия до оптимальной и снижением активности воды при дальнейшем возрастании концентрации соли.

Добавки свободной серной кислоты в тех же условиях (0,1 – 0,2 М) позволяют достичь суммарных выходов бутиллевулината и бутилового эфира 5-гидроксиметилфурфурола до 0,75 – 0,80 моль в расчете на моль сахарозы (рис. 16, 17).

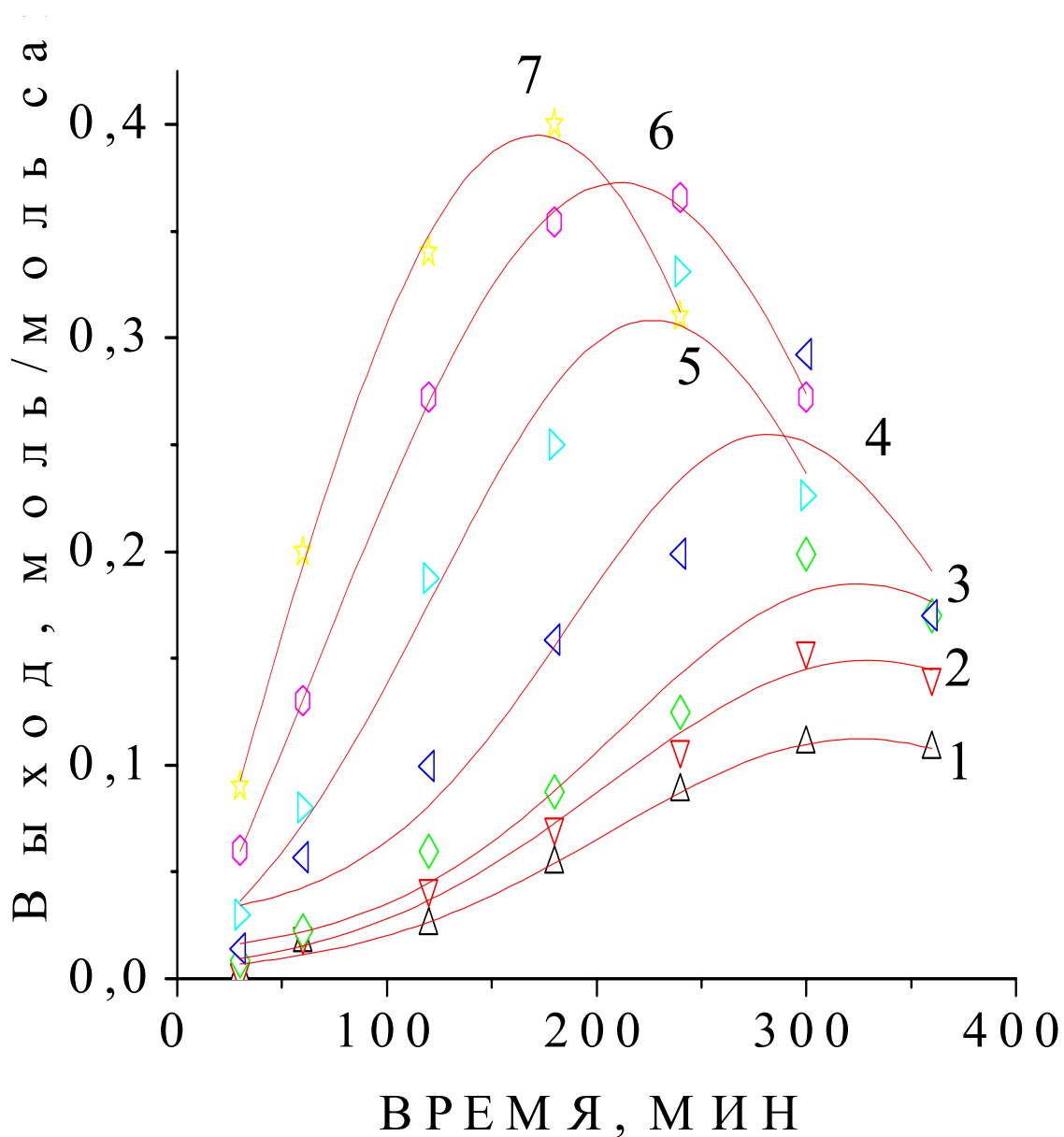


Рис. 16. Кривые накопления 5-бутоксиметилфурфура из сахарозы при различной концентрации бисульфата натрия: 1 – 2,5 М, 2 – 3,0 М, 3 – 3,4 М, 4 – 3,8 М, 5 – 4,2 М, 6 – 4,6 М, 7 – 4,6 М + 0,2 М серной кислоты. Объемное отношение органической фазы к водной 1:2, концентрация сахарозы 0,438 М, 102⁰С.

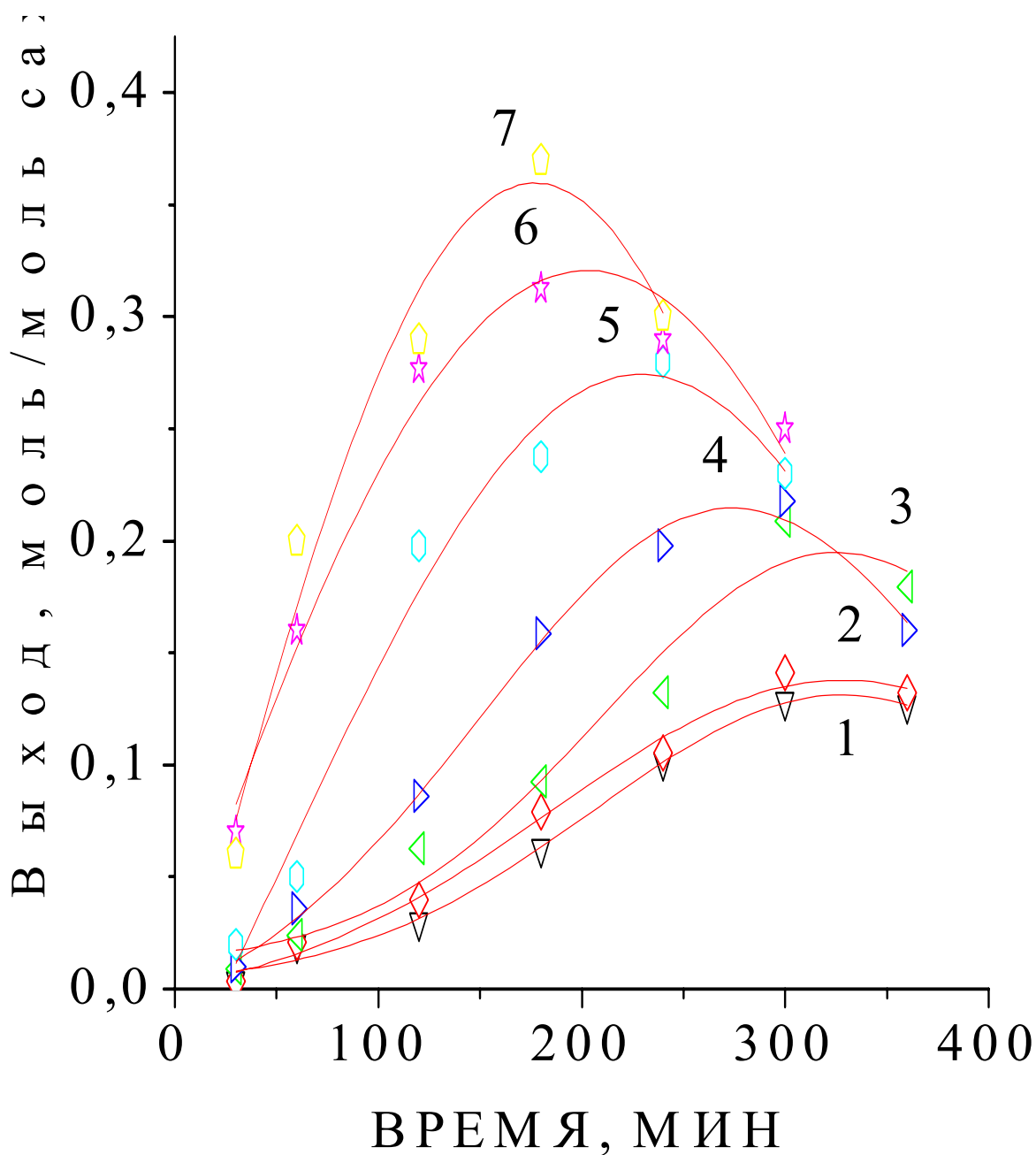


Рис. 17. Кривые накопления бутиллевулината из сахарозы при различной концентрации бисульфата натрия: 1 – 2,5 М, 2 – 3,0 М, 3 – 3,4 М, 4 – 3,8 М, 5 – 4,2 М, 6 – 4,6 М, 7 – 4,6 М + 0,2 М серной кислоты. Объемное отношение органической фазы к водной 1:2, концентрация сахарозы 0,438 М, 102⁰С.

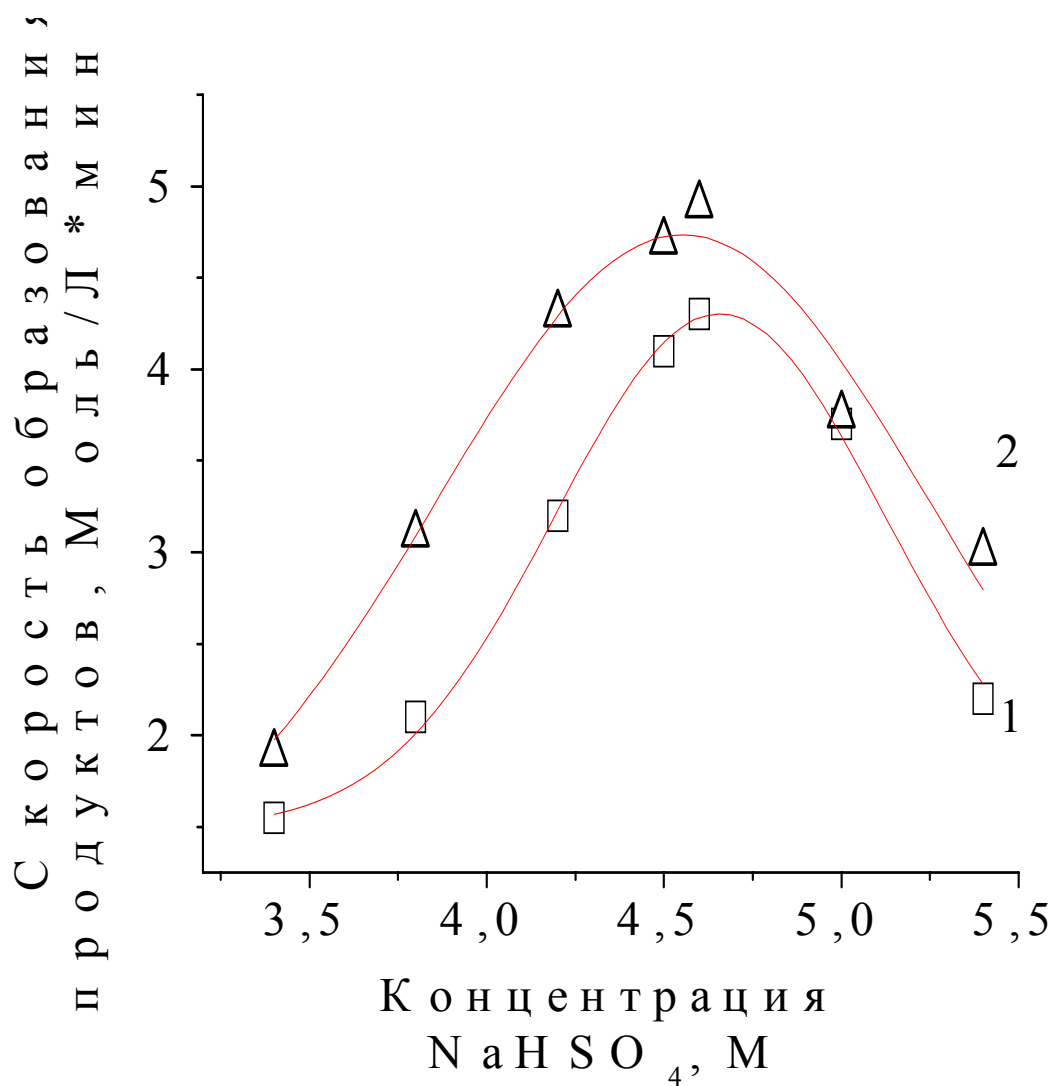


Рис. 18. Влияние концентрации бисульфата натрия на скорость образования бутиллевулината (1) и 5-бутоксиметилфурфуrolа (2). Объемное отношение органической фазы к водной 1:2, концентрация сахарозы 0,438 М, 102⁰С.

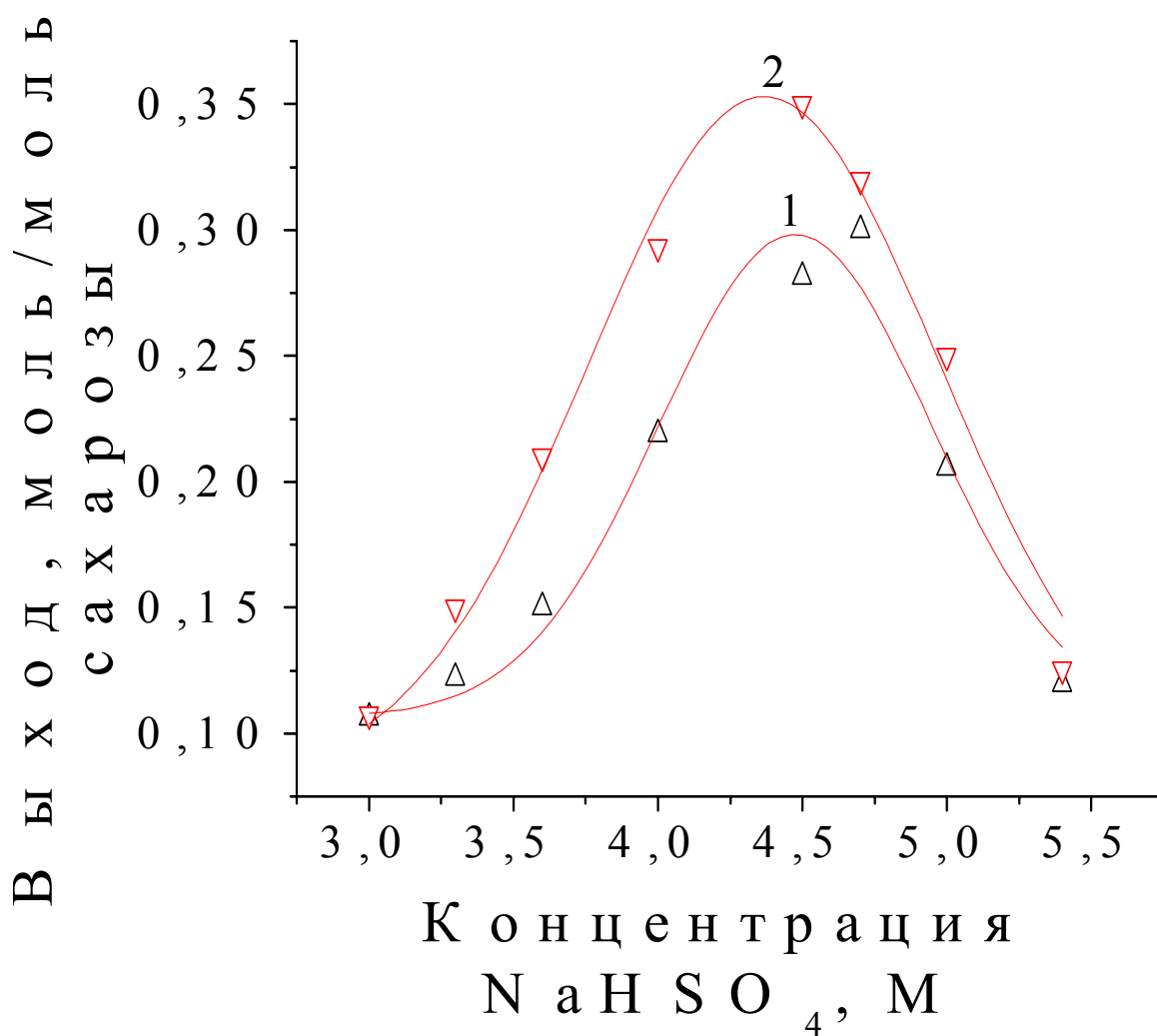


Рис. 19. Влияние концентрации бисульфата натрия на максимальные выходы бутиллевулината (1) и 5-бутоксиметилфурфуrolа (2). Объемное отношение органической фазы к водной 1:2, концентрация сахарозы 0,438 М, 102⁰С.

Равновесие алкилирования ЛК и 5-ГМФ в изученных условиях практически нацело сдвинуто в сторону образования эфиров: соотношение интенсивностей пиков соответствующих эфиров и неалкилированных соединений в хроматограммах органической фазы имеет величину порядка 10^2 (рис. 9). Увеличение концентрации сахарозы приводит к резкому снижению выхода по целевым продуктам (табл. 9).

Таблица 9.

Влияние концентрации сахарозы в водной фазе на выход и концентрацию в органической фазе эфиров ЛК и 5-ГМФ. Условия проведения процесса: 102°C , концентрация бисульфата натрия в водной фазе – 4,0 М, объемное отношение органической фазы к водной 2:1.

Концентрация сахарозы, М	Концентрация продуктов, г/л		Суммарный выход эфиров, моль/моль сахарозы.
	Бутиллевулинат	5-бутоксиметил-фурфурол	
0,146	10,5	13,1	0,91
0,292	12,5	15,2	0,53
0,438	14,7	14,9	0,42
0,584	6,2	8,2	0,14

4.3. Влияние природы углеводов на выход эфиров 5-гидроксиметилфурфурола и левулиновой кислоты

Природа углевода по-разному влияет на выход эфиров в двухфазной системе, с одной стороны, и левулиновой кислоты в однофазной, с другой. Фруктоза превращается в эфиры более селективно, чем сахароза и глюкоза (табл. 10). В водной среде (табл. 5) выход ЛК из фруктозы в расчете на моль углевода меньше, чем из сахарозы, за счет частичного превращения глюкозного фрагмента последней в целевой продукт. Такое соотношение

выходов продуктов из сахарозы и фруктозы в водной и двухфазной системах может быть связано с блокированием стадии инверсии сахарозы из-за недостаточной активности воды в концентрированных солевых растворах, применяемых в двухфазной системе.

Таблица 10.

Данные по конверсии сахарозы, фруктозы и глюкозы в системе вода – бутанол – бисульфат натрия. Концентрация бисульфата натрия – 4,2 М, объемное отношение органической фазы к водной 2:1, температура процесса 102 °С.

Углевод	Сахароза	Фруктоза	Глюкоза
Концентрация углевода, М	0,438	0,876	0,438
Время достижения максимальной концентрации продуктов, мин	300	210	330
Максимальная концентрация бутиллевулината, г/л	21,2	55,0	2,0
Выход бутиллевулината, моль/моль углевода	0,28	0,36	0,026
Начальная скорость образования бутиллевулината, моль/л · мин	$4,1 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,13 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,14 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,004 \cdot 10^{-4}$
Максимальная концентрация 5-Бут-ОМФ, г/л	25,6	75,0	4,09
Выход 5-Бут-ОМФ, моль/моль углевода	0,32	0,47	0,052
Начальная скорость образования 5-Бут-ОМФ, моль/л · мин	$4,7 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,17 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,28 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,01 \cdot 10^{-4}$
Суммарный выход, моль/моль углевода	0,60	0,83	0,078

Несмотря на более высокую концентрацию фруктозы в водной фазе в экспериментах с бутанолом по сравнению с опытами в однофазной системе, суммарный выход продуктов практически совпадает (0,83 моль в расчете на моль фруктозы). Это показывает, что в изученных условиях

вывод продуктов из водной фазы в органическую позволяет увеличить селективность процесса по производным ЛК и 5-ГМФ.

4.4. Конверсия сахарозы в присутствии различных алифатических спиртов

Выходы продуктов алкилирования падают с ростом молекулярного веса спирта. Максимальные выходы эфиров получены в присутствии *n*-бутанола, а при использовании октанола простой эфир 5-ГМФ не образуется (табл. 11). Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [73] где при алкилировании 5-хлорметилфурфурола выход целевого продукта падает с 72 до 31 % от теоретического расчета при переходе от метанола к изоамиловому спирту.

Таблица 11.

Выход продуктов конверсии сахарозы в присутствии алифатических спиртов. Условия эксперимента: концентрация бисульфата натрия – 4,2 М, концентрация сахарозы – 0,438 М, объемное отношение органической фазы к водной 2:1, температура 102⁰С.

Органическая фаза	Выход, моль / моль сахарозы	
	Алкиллевулинат	5-Алкоксиметилфурфурол
Бутанол	0,28	0,32
Изобутанол	0,24	0,25
Пентанол	0,11	0,16
Изопентанол	0,10	0,14
Октанол	0,06	–

Спектры всех анализируемых соединений имеют молекулярные ионы, соответствующие их весу. Отношение интенсивностей пиков молекулярного иона M и иона $M+1$, обусловленного примесью изотопа ^{13}C , имеет значение порядка 10:1, что соответствует числу атомов углерода в молекулах. Характер расщепления молекул под действием электронного удара почти не зависит от наличия и природы алкильной группы и может быть в соответствии с данными табл. 12 описан схемами (10 – 11), соответствующими классическим закономерностям масс-спектрометрии [103]:

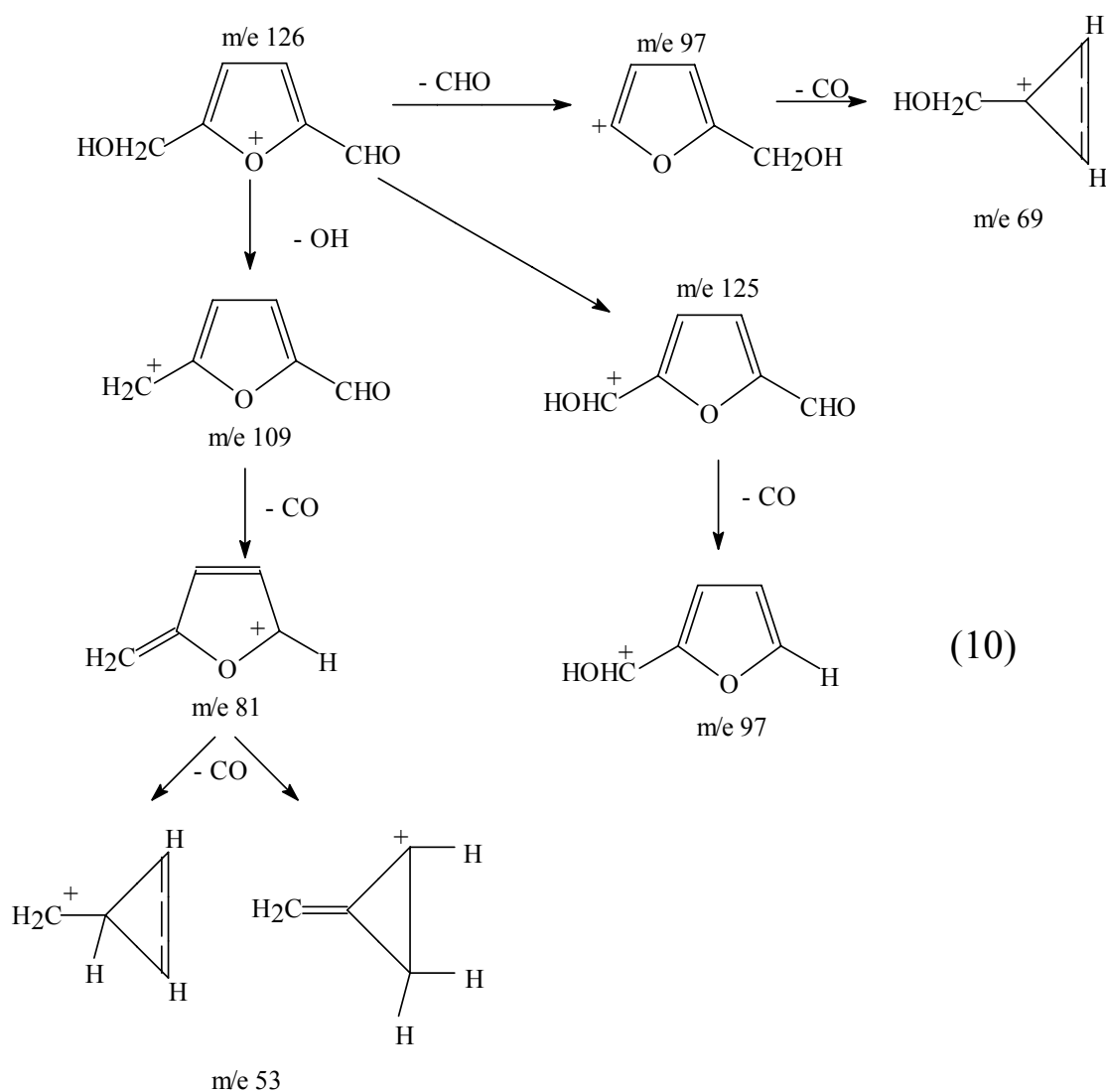
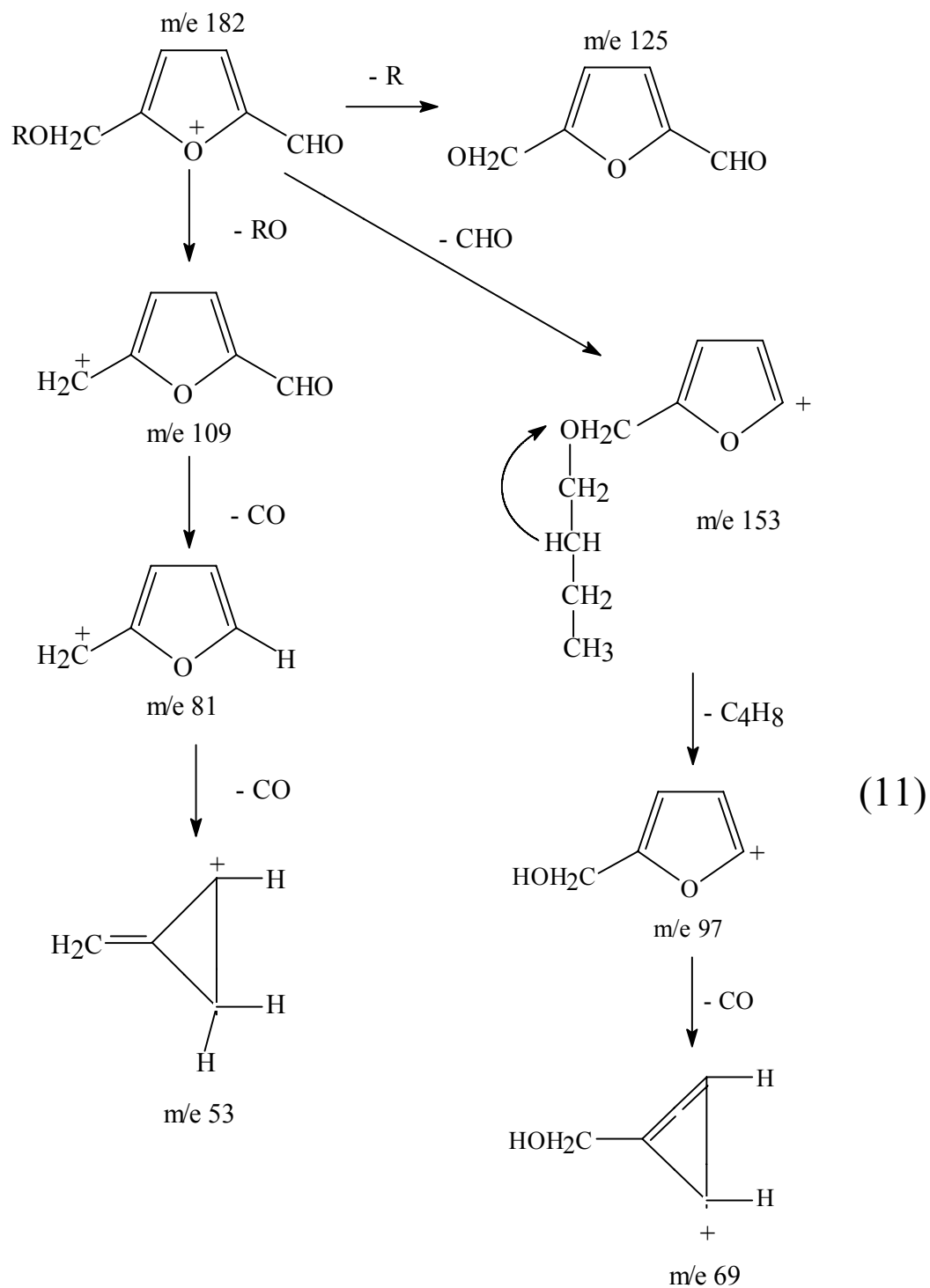


Схема 10. Расщепление молекулы 5-гидроксиметилфурфура.



(11). Расщепление молекулы 5-бутоксиметилфурфура.

Таблица 12.

Характеристики масс-спектров 5-ГМФ и его эфиров (M – молекулярный ион, R = H или C₄H₉).

Вещество	Интенсивность пика, m/e									
	M	M+1	M-CHO	M-R	M-RO					
5-ГМФ	126 (60)	127 (4)	97 (100)	125 (7)	109 (10)		81 (8)	69 (30)	53 (17)	51 (10)
5-Бутил- ОМФ	182 (8)	183 (0,7)	153 (10)	125 (4)	109 (100)	97 (75)	81 (30)	69 (7)	57 (8)	53 (20)
5-Пентил- ОМФ	196 (6)	197 (0,5)	167 (5)	125 (3)	109 (100)	97 (68)	81 (25)	69 (11)	–	53 (16)
5-Изо- пентил- ОМФ	196 (8)	–	167 (8)	125 (3)	109 (100)	97 (50)	81 (31)	69 (10)	57 (5)	53 (34)

Масс-спектр 5-пентоксиметилфурфура приведен на рис. 20, 5-изо-пентоксиметилфурфура на рис. 21, пентиллевулината на рис. 22.

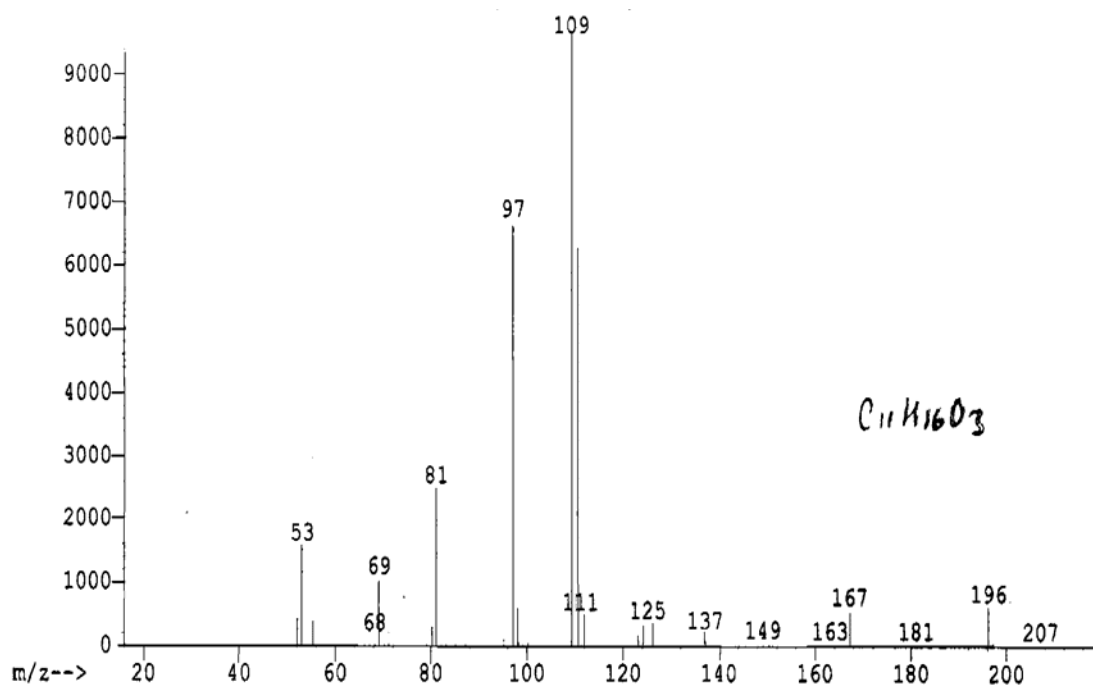


Рис. 20. Масс – спектр 5-пентоксиметилфурфура.

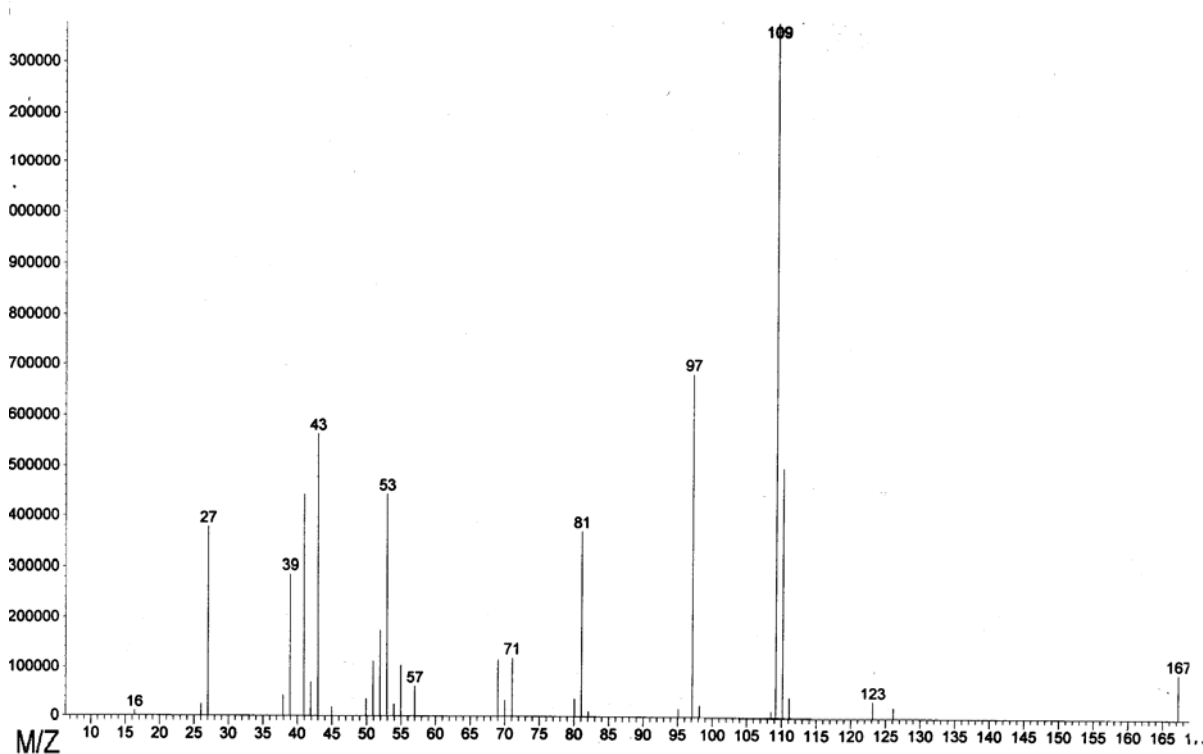


Рис. 21. Масс-спектр 5-изопентоксиметилфурфура.

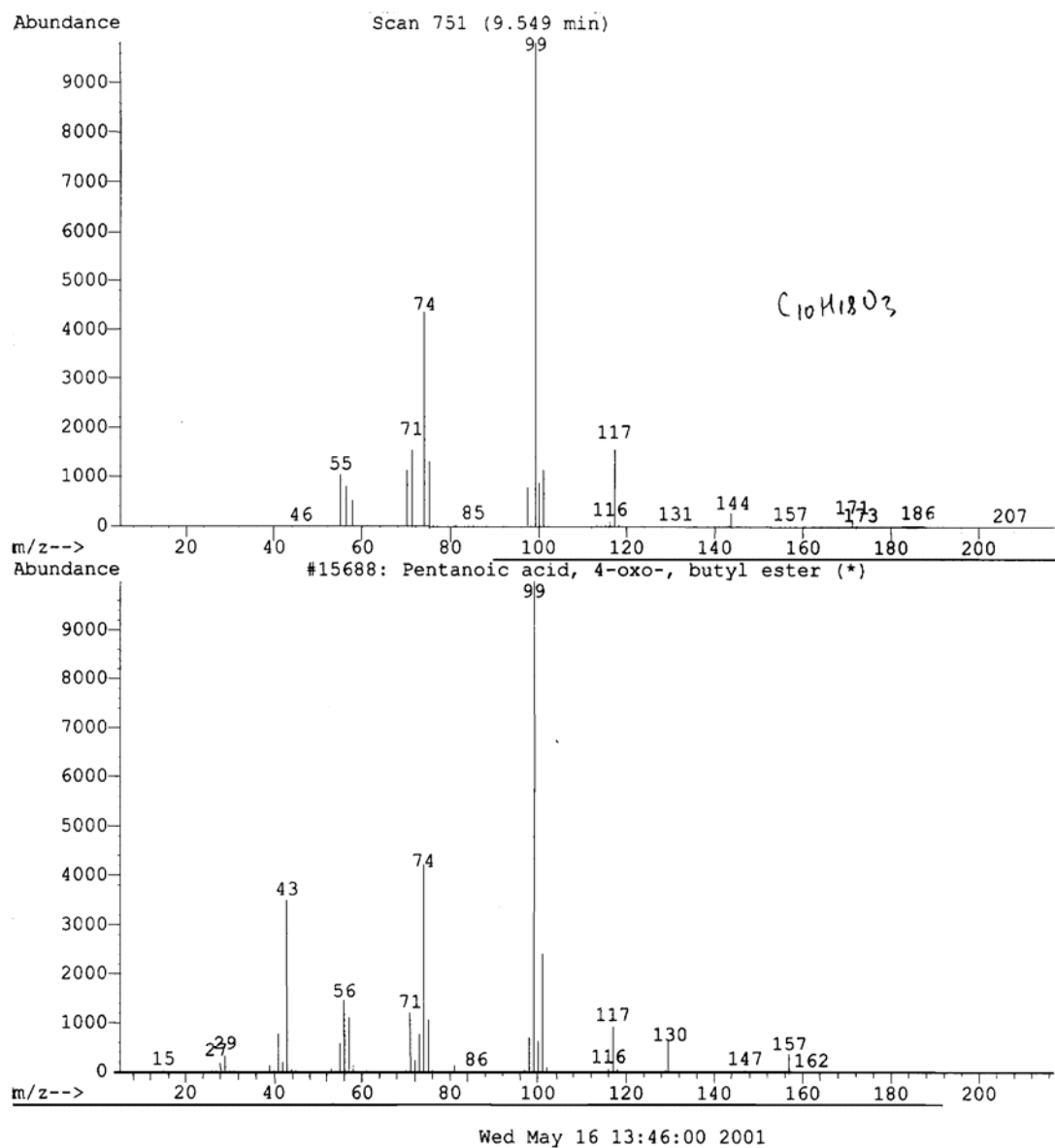


Рис. 22. Экспериментальный масс – спектр пентиллевулината (вверху): M^+ 186 (2), 157 (1), 144 (5), 117 (16), 99 (100), 74 (45), 71 (15), 55 (12). Библиотечный спектр бутиллевулината (внизу): M^+ 162 (1), 157 (4), 117 (8), 101 (23), 99 (100), 74 (43), 71 (12), 56 (13), 43 (36), 29 (2).

ГЛАВА 5. КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОВ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА – БУТАНОЛ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

В качестве кислотного катализатора использовали систему бисульфат натрия – серная кислота. Рассчитанные количества сульфата натрия и серной кислоты помещали в колбу и доводили водой до объема 150 мл. Сахарозу помещали в колбу емкостью 100 мл и доводили водой до метки. Растворы нагревали до кипения и вливали в реактор объемом 250 мл (рис. 2), отмечая время начала реакции. В нижнюю часть реактора плунжерным насосом подавали с заданной скоростью поток бутанола, нагретого до температуры кипения. Реакционная смесь перемешивалась при помощи магнитной мешалки. Проходя снизу вверх, бутанол экстрагировал образующиеся продукты. В верхней части реактора экстракт расслаивался и выводился из реактора в приемник. Через определенные промежутки времени отбирали пробы экстракта. В этих условиях определяемая концентрация продуктов в потоке бутанола характеризует скорость процессов в реакторе, а выходы продуктов определяются их средней концентрацией в суммарном объеме пропущенного экстрагента или интегрированием кривой концентрация продуктов – время с учетом скорости потока.

5.1. Межфазное распределение продуктов конверсии сахарозы

Основными продуктами кислотно-каталитического распада сахарозы в потоке бутанола, несмотря на малое по сравнению со статическим экспериментом время контакта (время прохождения элементарного объема экстрагента через реактор составляло, в зависимости от скорости потока 1

– 15 мин) являются бутиловый эфир левулиновой кислоты, 5-бутоксиметилфурфурол, а также 5-гидроксиметилфурфурол.

В проточных условиях получены следующие результаты по составу продуктов конверсии сахарозы в водной и органической фазах (табл. 13).

Таблица 13.

Состав продуктов в водной и органической фазах в процессе кислотно-каталитической конверсии сахарозы в проточных условиях в системе вода – бутанол. Условия: 96 °С, концентрация сахарозы 0,584 М, концентрация бисульфата натрия 2,5 М, концентрация свободной серной кислоты 0,3 М, поток бутанола – 700 мл/час (импульсная подача по 100 мл).

Продукт	Продолжительность конверсии			
	2 часа		3 часа	
	Аналитические концентрации продуктов в водной и органической фазах, г/л			
	водная	органическая	водная	органическая
5-ГМФ	1,9	4,0	2,0	4,0
ЛК	3,5	6,0	3,5	8,2
5-Бут-ОМФ	0,05	5,8	0,05	4,7
Бут-ЛК	0,5	37,5	0,6	39,0

Эти данные показывают, что наблюдаемые коэффициенты распределения неалкилированных левулиновой кислоты и 5-гидроксиметилфурфурола имеют значения k около 2. Для левулиновой кислоты это значение ниже опубликованного для системы бутанол – вода $k=5$ [60]. ГЖХ-анализ реакционной массы показал, что в ней содержится до 10 вес. % дибутилового эфира, образующегося в результате кислотно-

каталитической конверсии бутанола в изученных условиях. Эта примесь, очевидно, снижает коэффициент распределения левулиновой кислоты, так как для диэтилового эфира, например, он имеет значение $k=0,23$ [57]. Следует так же отметить, что экстракция потоком бутанола не является равновесной, и наблюдаемые коэффициенты распределения могут быть занижены по сравнению с равновесными.

Коэффициенты распределения бутиловых эфиров ЛК и 5-ГМФ имеют в десятки раз большие значения k порядка 70 и 100, соответственно. Такие соотношения коэффициентов распределения гидрофильных карбоновых кислот и их более гидрофобных эфиров хорошо известны: в октаноле, например, отношение коэффициентов распределения бутилацетата и уксусной кислоты превышает 130 [57].

Степень алкилирования левулиновой кислоты бутанолом в водной фазе составляет около 12 – 15 %, а 5-ГМФ – около 2,5 %. В бутаноле эти параметры имеют намного большие значения: около 85 и 55 %, соответственно. В статических условиях эти величины имеют значение более 95 % [104] и, очевидно, близки к равновесным. Следовательно, алкилирование ЛК и 5-ГМФ протекает достаточно быстро, причем сложный эфир левулиновой кислоты образуется быстрее простого эфира 5-гидроксиметилфурфуrolа.

5.2. Влияние кислотности на конверсию сахарозы в проточном реакторе

На рис. 23 – 25 представлены кинетические кривые накопления продуктов кислотно-каталитической конверсии сахарозы в присутствии бисульфата натрия в зависимости от концентрации свободной серной кислоты. Максимальные концентрации 5-бутоксиметилфурфуrolа и бутилового эфира левулиновой кислоты в потоке бутанола достигаются при наибольшей кислотности (оптимальная концентрация серной кислоты – 0,8 М). Для 5-гидроксиметилфурфуrolа наблюдается обратная зависимость.

Концентрация 5-бутоксиметилфурфуrolа в 2 – 5 раз превышает концентрацию неалкилированного предшественника и в 3 – 6 раз – концентрацию бутилlevулината. Это означает, что 5-ГМФ образуется и расходуется в рассматриваемых условиях с сопоставимыми скоростями, а его алкилирование протекает быстрее, чем регидратация в левулиновую кислоту. Скорость всех перечисленных реакций увеличивается при повышении активности катализатора.

Суммарные интегральные выходы конечных продуктов – эфиров ЛК и 5-ГМФ – возрастают с увеличением кислотности среды и в сумме достигают 0,45 моль в расчете на моль сахарозы. Выход 5-ГМФ достигает 0,08 моль в расчете на моль сахарозы.

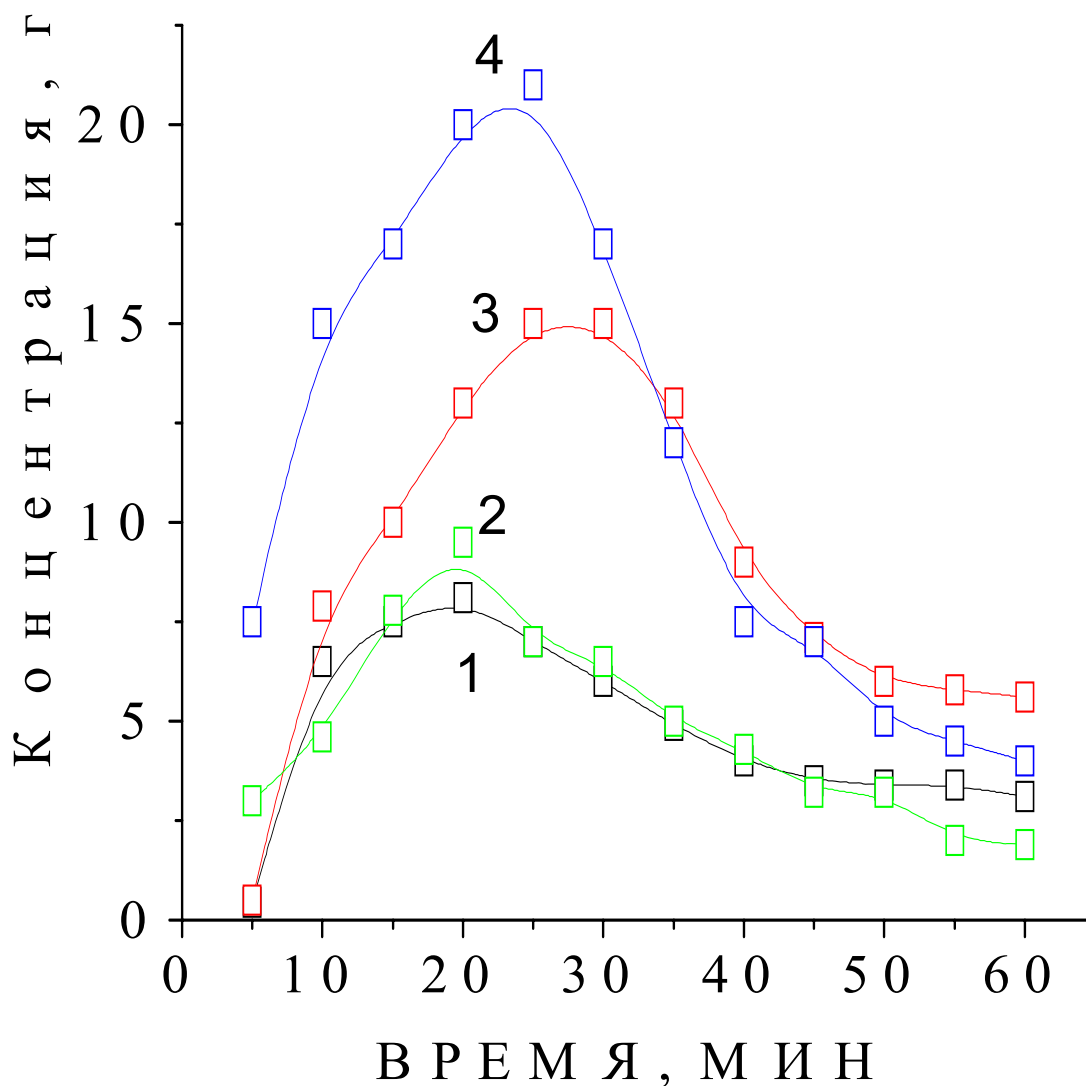


Рис. 23. Кинетические кривые образования 5-бутоксиметилфурфура в зависимости от концентрации свободной серной кислоты. Условия: 96 °С, концентрация сахарозы 0,584 М, концентрация бисульфата натрия 2,36 М, поток бутанола – 600 мл/час. 1 – 0,2 М H₂SO₄, 2 – 0,4 М H₂SO₄, 3 – 0,6 М H₂SO₄, 4 – 0,8 М H₂SO₄.

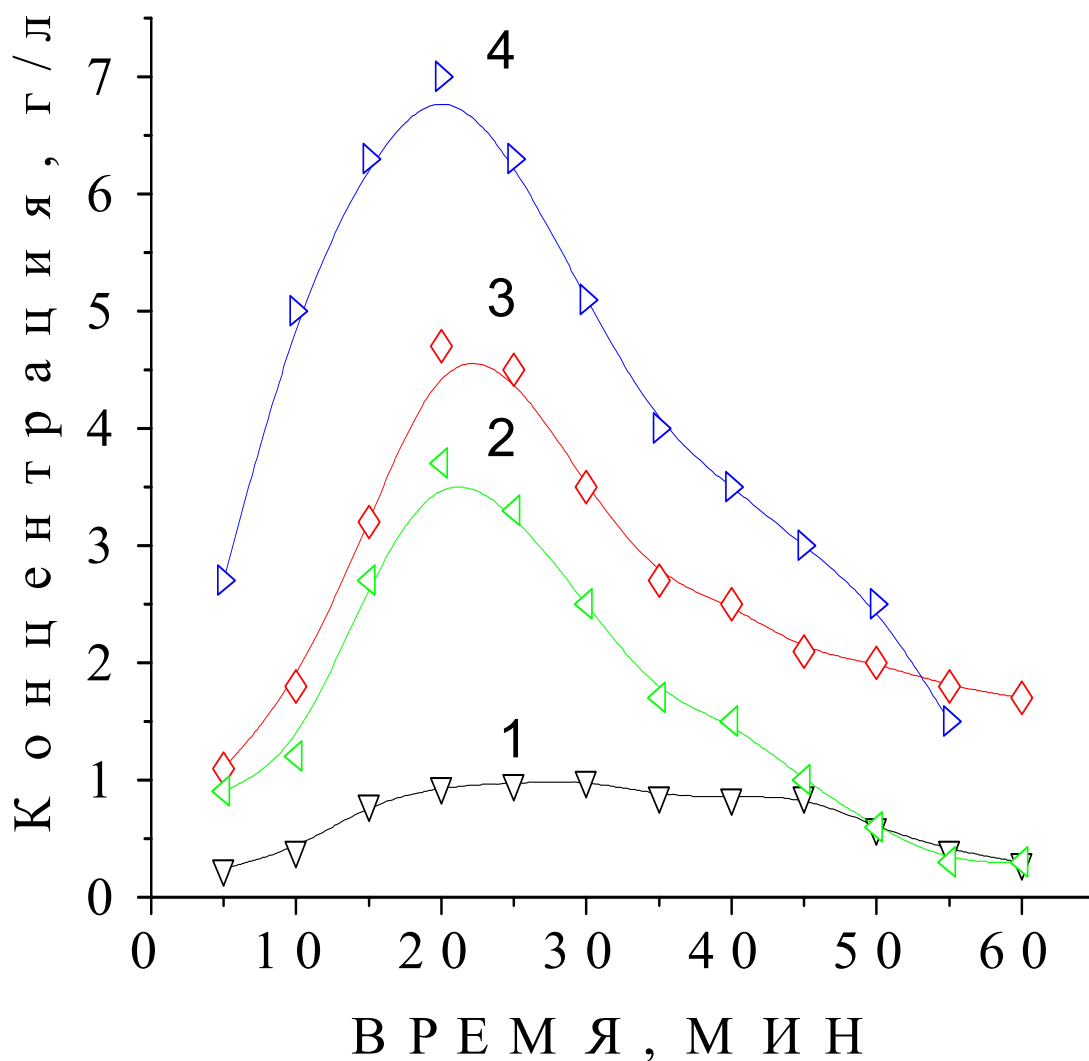


Рис. 24. Кинетические кривые образования бутиллевулината в зависимости от концентрации свободной серной кислоты. Условия: 96 °С, концентрация сахарозы 0,584 М, концентрация бисульфата натрия 2,36 М, поток бутанола – 600 мл/час. 1 – 0,2 М H₂SO₄, 2 – 0,4 М H₂SO₄, 3 – 0,6 М H₂SO₄, 4 – 0,8 М H₂SO₄.

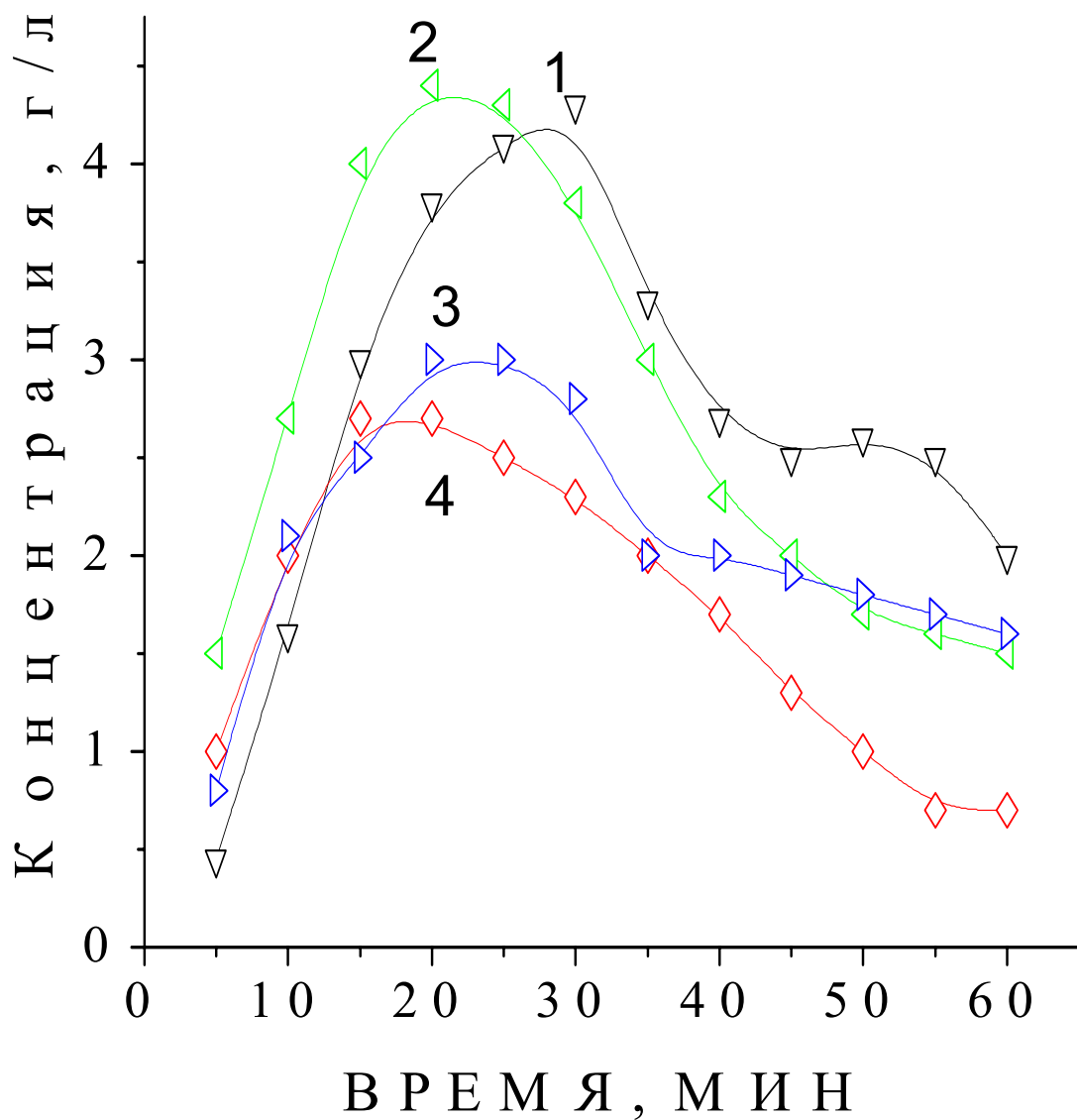


Рис. 25. Кинетические кривые образования 5-гидроксиметилфурфура в зависимости от концентрации свободной серной кислоты. Условия: 96 °С, концентрация сахарозы 0,584 М, концентрация бисульфата натрия 2,36 М, поток бутанола – 600 мл/час. 1 – 0,2 М H_2SO_4 , 2 – 0,4 М H_2SO_4 , 3 – 0,6 М H_2SO_4 , 4 – 0,8 М H_2SO_4 .

5.3. Влияние скорости потока бутанола на конверсию сахарозы в проточном реакторе

На рис. 26 – 28 представлены данные по влиянию скорости потока бутанола на кинетические кривые образования продуктов. Рост скорости потока бутанола приводит к снижению мгновенных концентраций и интегральных выходов всех наблюдаемых веществ – гидроксиметилфурфуrolа и эфиров ЛК и 5-ГМФ. Физический унос продуктов процесса из реактора потоком бутанола не должен сокращать их выход. Это означает, что вместе с целевыми продуктами поток экстрагента выводит из реактора промежуточные или исходные вещества, не регистрируемые хроматографически. Действительно, весовой анализ экстракта показал, что содержание сухих веществ в нем в 4 – 5 раз превышает концентрацию целевых продуктов, определяемых методом ГЖХ. Сахароза не имеет достаточной растворимости в бутаноле (0,2 г/л при 100⁰С) [105], и поэтому не может экстрагироваться и удаляться в рассмотренных условиях. Специальными экспериментами установлено, что фруктоза может экстрагироваться бутанолом в концентрациях порядка 10 г/л.

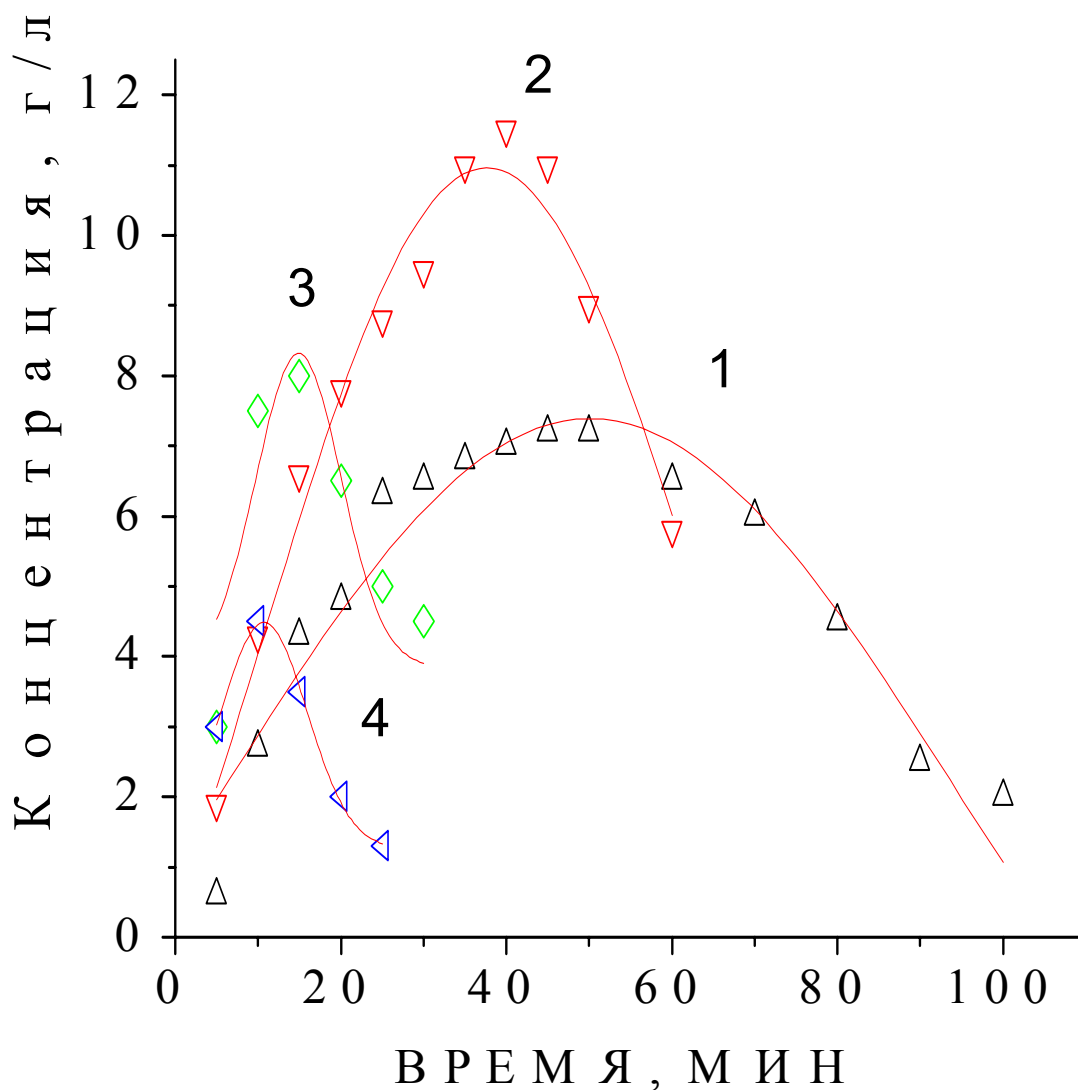


Рис. 26. Кинетические кривые образования 5-бutoксиметилфурфурола в зависимости от скорости подачи бутанола. Условия: 96°C , концентрация сахарозы $0,584 \text{ M}$, концентрация бисульфата натрия $2,36 \text{ M}$, концентрация свободной серной кислоты $0,8 \text{ M}$. 1 – 100 мл/час , 2 – 300 мл/час , 3 – 800 мл/час , 4 – 1200 мл/час .

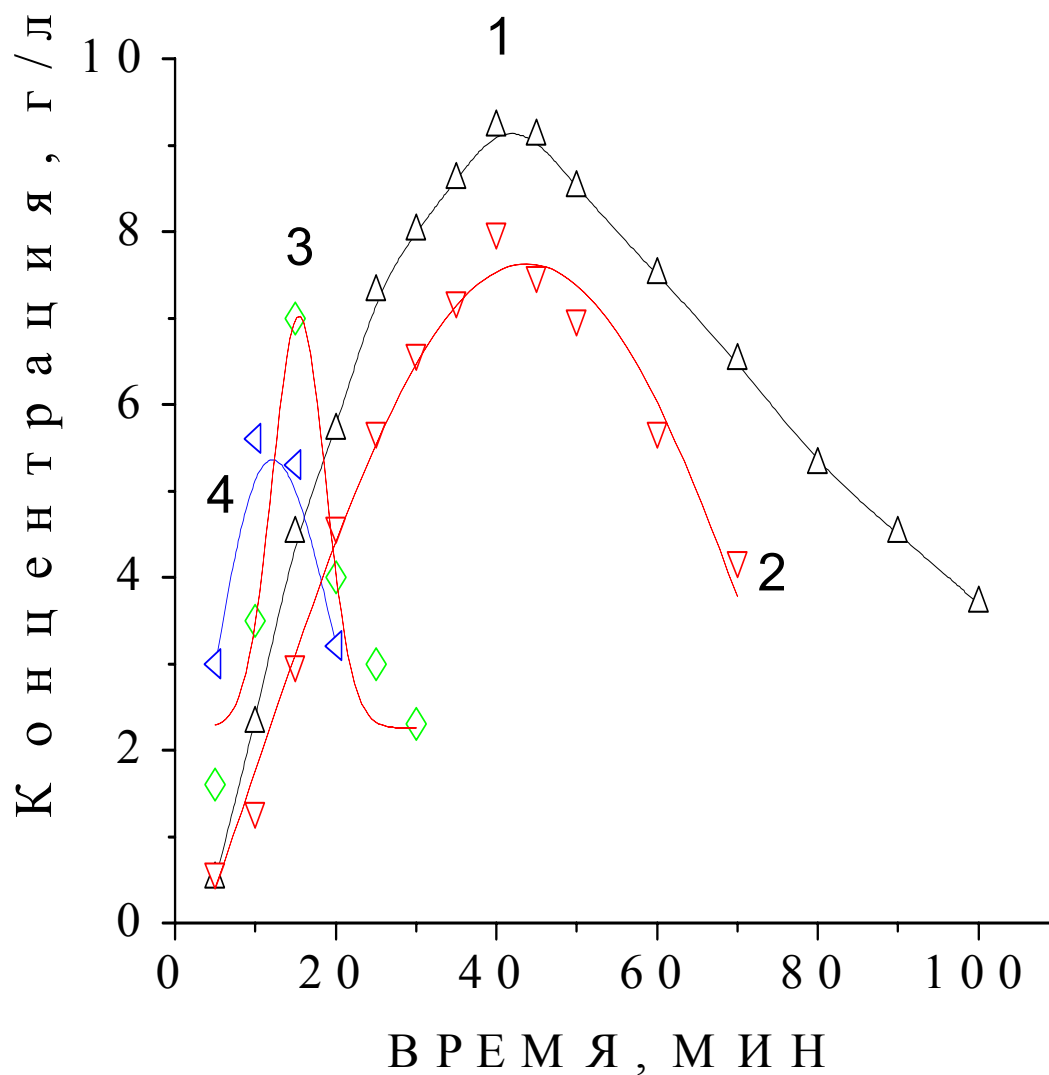


Рис. 27. Кинетические кривые образования бутиллевулината в зависимости от скорости подачи бутанола. Условия: 96°C , концентрация сахарозы $0,584 \text{ M}$, концентрация бисульфата натрия $2,36 \text{ M}$, концентрация свободной серной кислоты $0,8 \text{ M}$. 1 – 100 мл/час , 2 – 300 мл/час , 3 – 800 мл/час , 4 – 1200 мл/час .

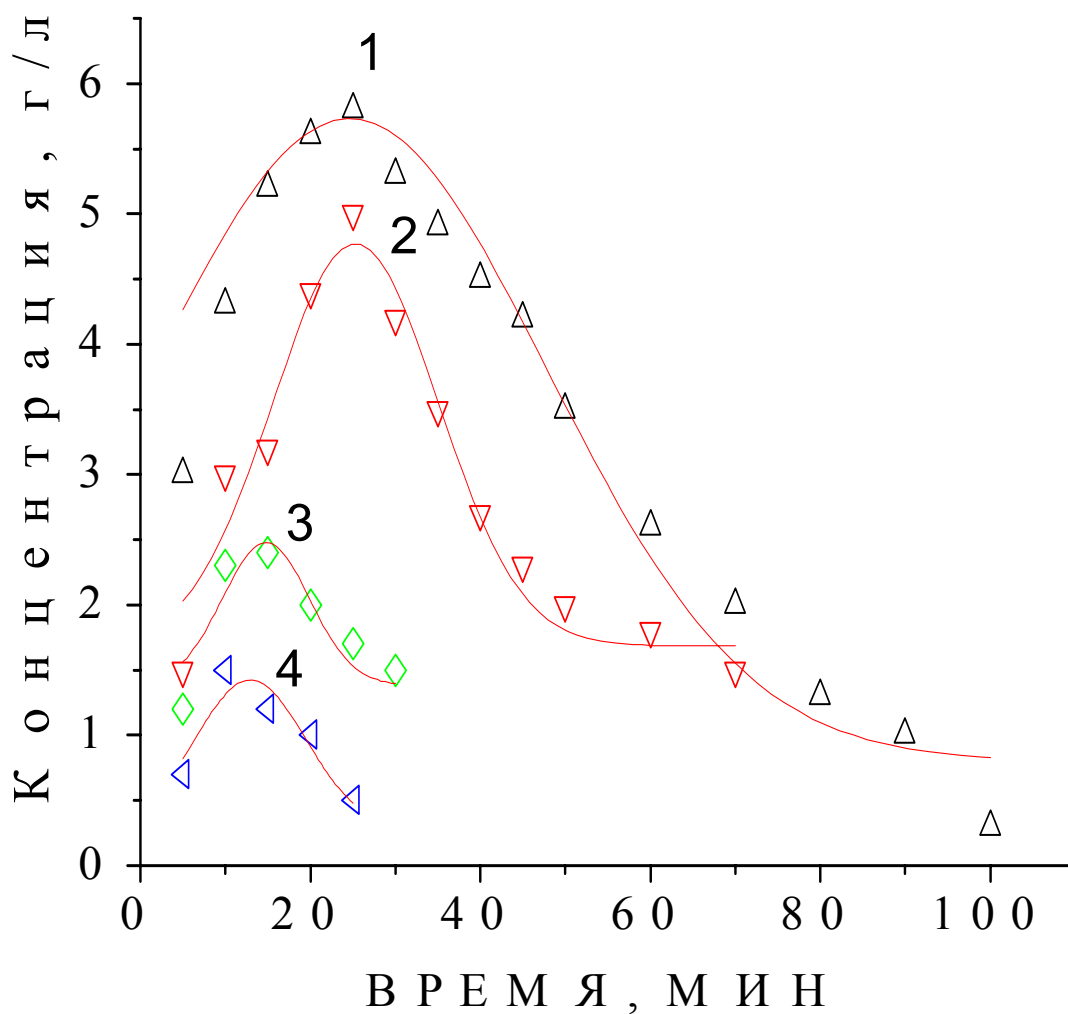


Рис. 28. Кинетические кривые образования 5-гидроксиметилфурфуrolа в зависимости от скорости подачи бутанола. Условия: 96°C , концентрация сахарозы $0,584\text{ M}$, концентрация бисульфата натрия $2,36\text{ M}$, концентрация свободной серной кислоты $0,8\text{ M}$. 1 – 100 мл/час , 2 – 300 мл/час , 3 – 800 мл/час , 4 – 1200 мл/час .

Время достижения максимальных концентраций 5-бутоксиметилфурфуrolа, бутиллевулината и 5-гидроксиметилфурфуrolа также уменьшается при увеличении скорости потока, причем эти величины обратно пропорциональны друг другу, т.е. при достаточно больших потоках произведение времени достижения максимума на скорость потока оказывается постоянным (рис. 29).

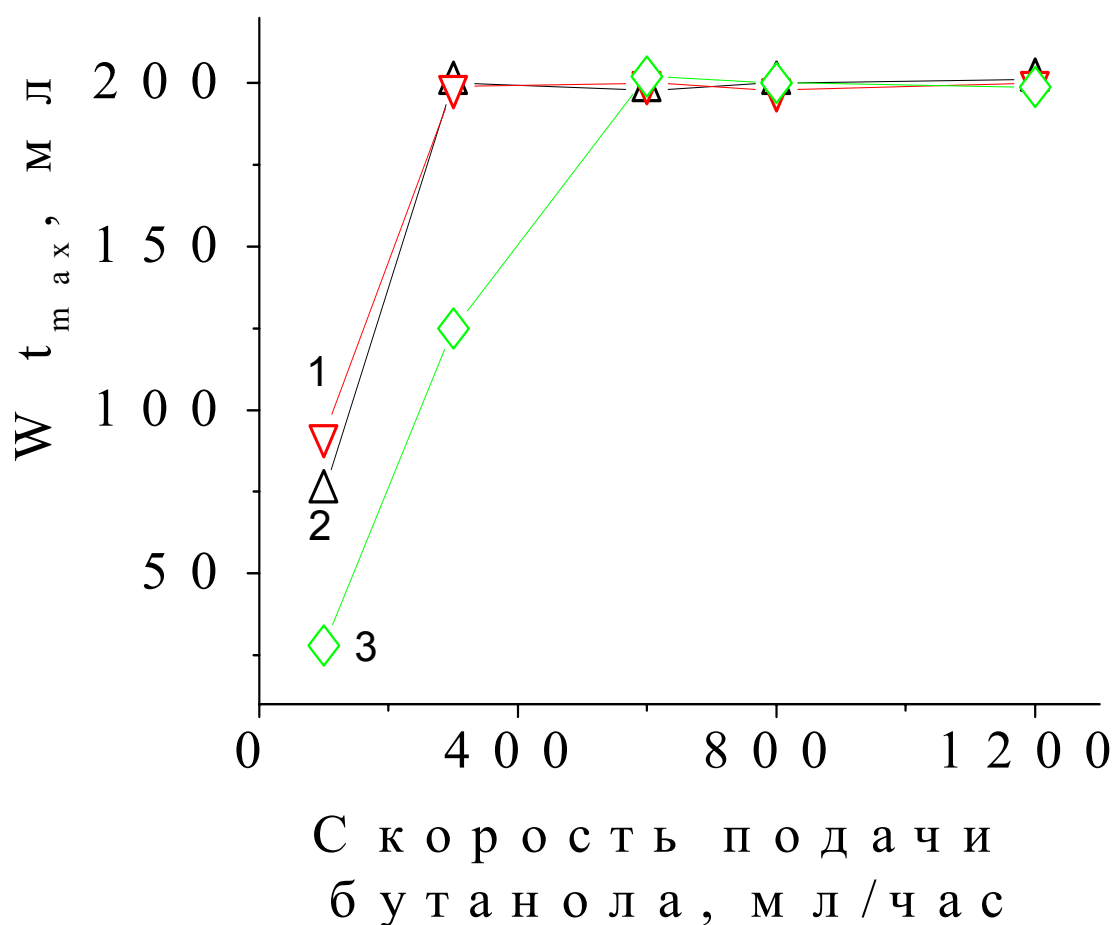


Рис. 29. Зависимость произведения скорости потока на времена выхода концентраций бутиллевулината (1), 5-бутоксиметилфурфуrolа (2) и 5-ГМФ (3) на максимум от скорости потока бутанола (W).

В рамках этой схемы – k_1 – константа скорости образования 5-ГМФ из фруктозы, $k_2 = k_3$ (5-ГМФ) = $D_{5\text{-ГМФ}}W/V$ – эффективная константа скорости удаления 5-ГМФ из водной фазы, $k_3 = k_3$ фруктозы = $D_{\text{фруктозы}}W/V$ – аналогичная константа скорости удаления фруктозы из водной фазы. Схеме (13) соответствует очевидное кинетическое уравнение (14) для концентрации A и его решение (15):

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_3)[A] \quad (14)$$

$$A = A_0 e^{-(k_1 + k_3)t} \quad (15)$$

Для продукта P_2 , образующегося из A по схеме параллельных реакций, решение хорошо известно [106]:

$$P_2 = \frac{k_3 A_0}{k_1 + k_3} (1 - e^{-(k_1 + k_3)t}) \quad (16)$$

Запишем кинетическое уравнение для промежуточного продукта P_1 :

$$\frac{dP_1}{dt} = k_1[A] - k_2[P_1] = k_1 A_0 e^{-(k_1 + k_3)t} - k_2[P_1] \quad (17)$$

Решение уравнений такого типа находится в виде функции (18) путем ее подстановки в уравнение (17):

$$P_1 = Q(t) e^{-k_2 t} \quad (18)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{dQ}{dt} e^{-k_2 t} - Q(t) k_2 e^{-k_2 t} = k_1 A_0 e^{-(k_1+k_3)t} - k_2 Q(t) e^{-k_2 t} \quad (19)$$

откуда нетрудно получить выражение для $Q(t)$:

$$\frac{dQ}{dt} e^{-k_2 t} = A_0 k_1 e^{-(k_1+k_3)t} \quad (20)$$

$$\frac{dQ}{dt} = A_0 k_1 e^{-(k_1+k_3-k_2)t} \quad (21)$$

$$\frac{1}{A_0 k_1} (Q - Q_0) = -\frac{e^{-(k_1+k_3-k_2)t}}{k_1 + k_3 - k_2} \quad (22)$$

$$Q(t) = \frac{-A_0 k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-(k_1+k_3-k_2)t} + const \quad (23)$$

а его подстановка в (17) дает выражение для зависимости $P_1(t)$:

$$P_1 = Q(t) e^{-k_2 t} = e^{-k_2 t} \left(const - \frac{A_0 k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-(k_1+k_3-k_2)t} \right) \quad (24)$$

Значение константы интегрирования определяется из граничного условия $P_1(0) = 0$, после чего получаем окончательное выражение для зависимости $P_1(t)$:

$$P_1 = \frac{A_0 k_1}{k_1 + k_3 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-(k_1 + k_3)t}) \quad (25)$$

Используя полученное выражение для P_1 , нетрудно получить кинетическое уравнение для продукта С (5-бутоксиметилфурфурол) (26) и его интегральную форму (30) с учетом граничного условия (29):

$$\frac{dC}{dt} = k_2 [P_1] = b_1 e^{-k_2 t} - b_1 e^{-(k_1 + k_3)t} \quad (26)$$

$$W = \frac{dC}{dt} = \frac{A_0 k_1 k_2}{k_1 + k_3 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-(k_1 + k_3)t}) \quad (27)$$

$$C(t) = \frac{-A_0 k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{A_0 k_1 k_2}{(k_1 + k_3 - k_2)(k_1 + k_3)} e^{-(k_1 + k_3)t} + const \quad (28)$$

$$C(0) = 0 \Rightarrow const = \frac{A_0 k_1}{(k_1 + k_3 - k_2)} \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_3}\right) \quad (29)$$

$$C(t) = \frac{-A_0 k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{A_0 k_1 k_2}{(k_1 + k_3 - k_2)(k_1 + k_3)} e^{-(k_1 + k_3)t} + \frac{A_0 k_1}{(k_1 + k_3 - k_2)} \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_3}\right) \quad (30)$$

В рамках проведенного эксперимента регистрируются мгновенные концентрации продукта С в органической фазе, выходящей из реактора непрерывным потоком, а не в водной статической фазе. Выражения (27,

30) характеризуют накопление продукта С в однофазной статической системе, и для их пересчета в концентрацию С в потоке органической фазы необходимо найти связь этих параметров. Допустим, в качестве первого приближения, что вещество С целиком переходит из водной фазы в органическую. Тогда концентрация в органической фазе будет определяться уравнением (31):

$$C_{\text{org}} = dm_c / dV_{\text{org}} = V_{\text{react}} * dC_{\text{aq}} / dV_{\text{org}} = \\ = V_{\text{react}} * (dC_{\text{aq}} / dt) / (dV_{\text{org}} / dt) = W_c * V_{\text{react}} / W_{\text{поток}} = W_c / u_{\text{поток}}, \quad (31)$$

Где $u_{\text{поток}}$ – приведенная скорость потока, используемая при описании кинетики процессов в проточных реакторах [106]. Таким образом, концентрация вещества в потоке экстрагента определяется скоростью его образования, а не концентрацией в водной фазе. Если в реакторе устанавливается экстракционное равновесие, а коэффициент распределения экстрагируемого вещества больше единицы, то выражение для концентрации в органической фазе будет включать постоянный коэффициент α , меньший единицы:

$$C_{\text{org}} = \alpha * W_c / u_{\text{поток}} \quad (32)$$

Его значение для дальнейших выводов, как будет показано ниже, значения не имеет. Таким образом, выражение для концентрации анализируемого вещества в органической фазе проточного реактора будет иметь следующий вид:

$$C_{org} = \frac{\alpha u_{\text{номок}} A_0 k_1 k_2}{k_1 + k_3 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-(k_1 + k_3)t}) \quad (33)$$

Эта зависимость имеет экстремальный характер, и положение максимума определяется равенством нулю производной функции, а все коэффициенты, введенные для связи C_{org} и W_c , теряются при решении этого уравнения:

$$\frac{dW}{dt} = 0 = -k_2 e^{-k_2 t} + (k_1 + k_3) e^{-(k_1 + k_3)t} \quad (34)$$

откуда нетрудно получить

$$\frac{k_1 + k_3}{k_2} = \exp((k_1 + k_3 - k_2)t_{\max}) \quad (35)$$

и выражение для времени выхода концентрации продукта в органической фазе на максимум:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_1 + k_3) - \ln k_2}{k_1 + k_3 - k_2} \quad (36)$$

Подставим в это выражение значения констант:

$$k_3 = k_{\text{Э}}^{\text{инт}} = D^{\text{инт}} \frac{W_{\text{потока}}}{V_{\text{реактора}}} = D^{\text{фруктозы}} \frac{W_{\text{потока}}}{V_{\text{реактора}}}, \quad (37)$$

$$k_2 = k_{5\text{-ГМФ}}^{\text{Э}} = D^{5\text{-ГМФ}} \frac{W_{\text{потока}}}{V_{\text{реактора}}}, \quad (38)$$

и получим:

$$t_{\text{max}} = \frac{\ln(k_1 + D^{\text{фруктозы}} \frac{W}{V}) - \ln(D^{5\text{-ГМФ}} \frac{W}{V})}{k_1 + D^{\text{фруктозы}} \frac{W}{V} - D^{5\text{-ГМФ}} \frac{W}{V}} \quad (39)$$

При достаточно больших значениях W величиной k_1 , константой скорости образования 5-ГМФ, можно пренебречь, и это позволяет получить в явном виде выражение для произведения скорости потока на время достижения максимума концентрации продукта:

$$W_{\text{потока}} t_{\text{max}} = V \frac{\ln D^{\text{фруктозы}} - \ln D^{5\text{-ГМФ}}}{D^{\text{фруктозы}} - D^{5\text{-ГМФ}}} \quad (40)$$

В соответствии с этим уравнением, произведение $[W \cdot t_{\text{max}}] \leq V$, а при близких коэффициентах распределения 5-ГМФ и фруктозы это произведение приближается к объему реактора. Действительно, экспериментально определенное произведение этих величин близко к объему реактора (200 и 250 мл, соответственно, рис. 29).

Покажем, что в соответствии с (39) рассмотренные производные возрастают при увеличении $W_{\text{потока}}$. Домножим выражение для t_{max} (39) на $W_{\text{потока}}$ и рассмотрим поведение этой функции при достаточно больших значениях k_1 :

$$W_{\text{потока}} t_{\text{max}} = WW \frac{\ln(k_1 + D^{\text{фруктозы}} \frac{W}{V}) - \ln(D^{5-\text{ГМФ}} \frac{W}{V})}{k_1 V + D^{\text{фруктозы}} W - D^{5-\text{ГМФ}} W} \quad (41)$$

Нетрудно показать, что эта функция возрастает при увеличении $W_{\text{потока}}$, [107] что и наблюдается экспериментально (рис. 29).

Таким образом, предложенная модель вполне успешно описывает основные закономерности изучаемой системы. На основе модели можно объяснить сравнительно невысокие общие выходы конечных продуктов, которые практически не превышают 0,40 – 0,45 моль в пересчете на моль сахарозы. Основная часть фруктозы выводится из реакционной среды, не успевая превратиться в 5-ГМФ. Действительно, дополнительное подкисление полученного бутанольного экстракта (0,3 М серная кислота) и его кипячение приводят к увеличению общего выхода продуктов 0,6 – 0,7 моль в пересчете на моль сахарозы, что подтверждает факт экстракции бутанолом фруктозы или промежуточных продуктов ее превращения.

Заметим, что в случае $k_3=0$, когда фруктоза не экстрагируется, выражение для произведения $W^* t_{\text{max}}$ приобретает другой вид, не соответствующий экспериментальной кривой (рис. 29):

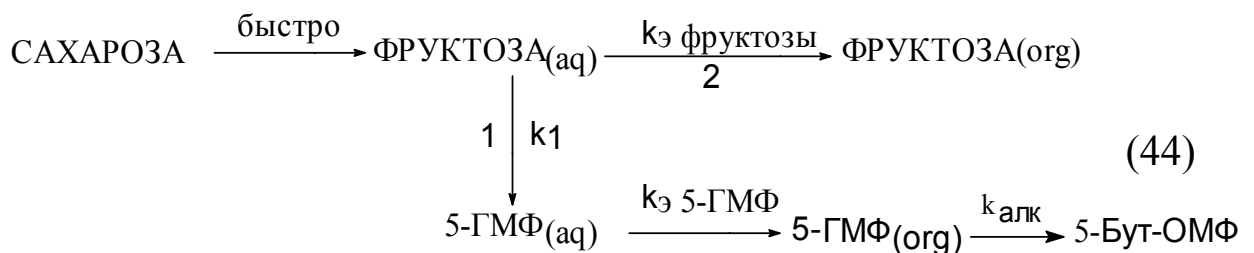
$$t_{\text{max}} = \frac{\ln k_1 - \ln(D^{5-\text{ГМФ}} \frac{W}{V})}{k_1 - D^{5-\text{ГМФ}} \frac{W}{V}} \quad (42)$$

$$W_{\text{потока}} t_{\text{max}} = V \frac{\ln k_1 - \ln(D^{5-\text{ГМФ}} \frac{W}{V})}{k_1 \frac{V}{W} - D^{5-\text{ГМФ}}} \quad (43)$$

При малых скоростях потока бутанола константами $\ln k_1$ и $D_{5-\text{ГМФ}}$ можно пренебречь. Таким образом, эта зависимость переходит к логарифмической при больших скоростях потока, и никогда не выходит на плато.

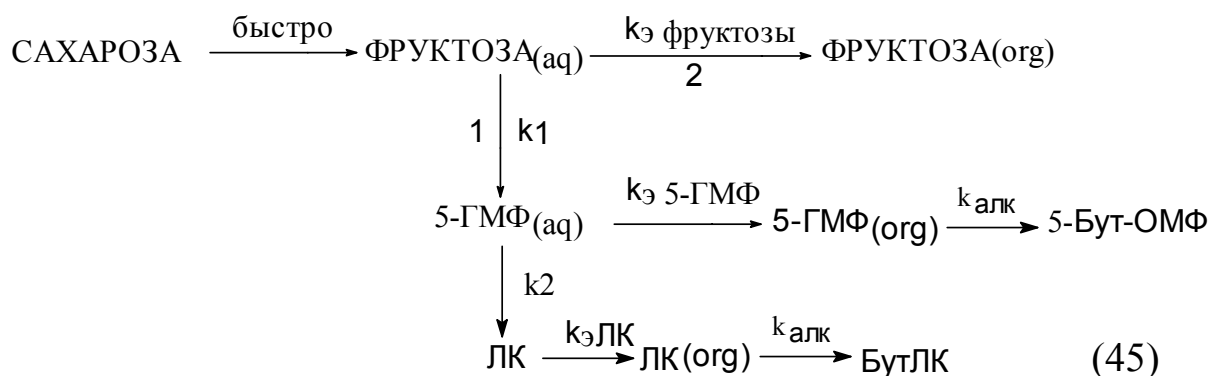
Представленные формально-кинетические закономерности описывают простейшую из интересующих нас систем – процесс экстракции 5-ГМФ в предположении, что это – единственный продукт. Более сложные схемы, включающие образование 5-бутоксиметилфурфурола и бутиллевулината, мы рассмотрим на качественном уровне, так как, с одной стороны, решение соответствующих систем значительно усложняется, а с другой – представляется очевидным, что усложнение схемы последовательно-параллельных реакций приводит к увеличению числа свободных констант, изменение соотношений между которыми может быть использовано для объяснения данных рис. 29.

Следующая по сложности схема (44) включает стадию алкилирования 5-ГМФ с образованием бутоксиметилфурфурола:



В рамках этой схемы алкилирование протекает быстро в органической фазе, находящейся в реакторе; в этом случае при постоянном соотношении 5-ГМФ и 5-Бут-ОМФ кривые накопления обоих соединений будут иметь одинаковый характер, определяемый уравнением (40).

Представленная ниже схема (45) включает образование бутиллевулината в результате регидратации 5-ГМФ в водной фазе и быстрого алкилирования ЛК в органической фазе:



В этом случае 5-ГМФ распределяется по двум маршрутам, и если стадия его образования лимитирует процесс, то накопление бутиллевулината, образующегося в быстрых последующих стадиях, будет протекать по зависимостям аналогичным таковым для 5-ГМФ.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что экстракция интермедиатов – фруктозы или других предшественников 5-ГМФ – объясняет как низкий выход целевых продуктов, так и основные кинетические закономерности изученного процесса. Рассмотренные кинетические закономерности описываются в рамках простейшей схемы, включающей экстракцию интермедиатов, из которых образуется 5-ГМФ. Действительно, добавки серной кислоты в экстракт и дополнительная конверсия полупродуктов в бутаноле позволяют достичь выхода эфиров 5-ГМФ и ЛК до 0,6 – 0,7 моль в расчете на моль сахарозы. Полученные

результаты показывают, что для увеличения выхода целевых продуктов путем их экстракции из реакционной массы необходимо подбирать условия, препятствующие удалению предшественников 5-ГМФ.

Обобщенные данные по конверсии сахарозы в потоке бутанола при различных условиях приведены в таблице 14.

Таблица 14.

Условия проведения кислотно-каталитического превращения сахарозы в потоке бутанола и полученные результаты.

Продукт	Скорость потока бутанола, мл/час	Концентрация свободной кислоты, М	Максимальная концентрация продукта, г/л	Время достижения максимума, мин	Выход, моль/моль сахарозы
5-бутоксиметилфурфурол	600	0,2	6,5-7,5	15-20	0,11
	600	0,4	9,0-10,5	20-25	0,13
	600	0,6	13-15	22-28	0,16
	600	0,8	20-23	20	0,32
	100	0,8	7,0	45	0,03
	300	0,8	11,0	40	0,10
	600	0,8	20-23	20	0,32
	800	0,8	8,0	15	0,18
	1200	0,8	5,0	10	0,18
	0*	0,2	33,4	300	0,40
Бутиловый эфир ЛК	600	0,2	0,5	10	0,02
	600	0,4	3,5	20	0,06
	600	0,6	3,0	15-20	0,08
	600	0,8	6,0	20	0,13
	100	0,8	9,0	55	0,04
	300	0,8	8,0	40	0,09
	600	0,8	6,0	20	0,13
	800	0,8	7,0	15	0,12
	1200	0,8	5,5	10	0,06
	0*	0,2	31,3	300	0,35

* – результаты эксперимента, проведенного в статических условиях (глава 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы кислотно-каталитической конверсии углеводов в леулиновую кислоту и 5-гидроксиметилфурфурол при умеренных температурах (около 100⁰С) перспективны для практической реализации. Для их эффективного осуществления требуются высокоактивные кислотные катализаторы – концентрированные растворы сильных минеральных кислот, а так же необходима разработка методов регенерации этих катализаторов.

Результаты проведенного исследования показали, что серная кислота не уступает по селективности каталитического действия соляной кислоте, а проблема ее регенерации успешно решается применением добавок сульфата натрия. В этом случае леулиновую кислоту можно экстрагировать из кислой реакционной среды бутанолом, а потери серной кислоты за счет экстракции не превышают 3 – 5 %.

Результаты исследования процесса конверсии углеводов в двухфазной системе (водный раствор бисульфата натрия – углевод – бутанол) показали, что в качестве основных продуктов образуются соответствующие эфиры – бутиллеулинат и бутоксиметилфурфурол. В этих условиях селективность процесса превращения фруктозы (суммарный выход эфиров ЛК и ГМФ достигает 0,83 моль в расчете на моль фруктозы) превышает соответствующие выходы леулиновой кислоты в водной среде. Таким образом, выведение целевых продуктов из реакционной массы экстракцией позволяет увеличить селективность процесса.

Процессы получения леулиновой кислоты, 5-гидроксиметилфурфуrolа и их производных из углеводов конкурируют с образованием гуминовых веществ – продуктов глубокой дегидратации субстратов и продуктов. Проведенное сопоставление скорости и селективности образования ЛК из глюкозы под действием различных

катализаторов – соляной, серной и фосфорной кислот – при одинаковом значении H^0 показывает, что значительное влияние на процессы дегидратации оказывает активность воды в растворе, и недостаточные ее значения снижают выходы ЛК и ГМФ за счет образования гуминов. Аналогичные эффекты наблюдаются и при использовании высоких концентраций бисульфата натрия в качестве катализатора.

Предложена кинетическая модель для описания процесса конверсии сахарозы в потоке экстрагента. Установлено, что поток бутанола экстрагирует из реакционной среды вместе с целевыми продуктами фруктозу или продукты ее частичной дегидратации, что препятствует получению высоких выходов бутоксиметилфурфурола и бутиллевулината. Тем не менее, добавки серной кислоты в экстракт и дополнительная конверсия полупродуктов в бутаноле позволяют достичь суммарного выхода эфиров 5-гидроксиметилфурфурола и леулиновой кислоты до 0,6 – 0,7 моль в пересчете на моль сахарозы.

ВЫВОДЫ

1. Выход левулиновой кислоты из глюкозы увеличивается при повышении Функции кислотности Гаммета и увеличении активности воды. Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что для эффективного образования ЛК необходима достаточно высокая активность не только протона, но и воды, для предотвращения побочных процессов глубокой дегидратации углеводов в гуминовые вещества.
2. Сопоставлена эффективность каталитического действия различных неорганических кислот при постоянной функции кислотности Гаммета в процессе превращения глюкозы в ЛК. Скорость накопления ЛК снижается в ряду катализаторов соляная > серная > фосфорная, а ее максимальный выход практически совпадает для соляной и серной кислот.
3. Предложен новый способ получения левулиновой кислоты из сахарозы в присутствии соляной кислоты, позволяющий в полтора раза увеличить выход целевого продукта, от 5 до 8 раз сократить продолжительность процесса и на порядок снизить продолжительность экстракции левулиновой кислоты.
4. Разработана регенерируемая кислотно-каталитическая система синтеза ЛК из углеводов при умеренных температурах на основе серной кислоты и сульфата натрия, при использовании которой достигается эффективная экстракция продуктов, и значительно снижаются потери катализатора.
5. Разработан одностадийный способ получения простых эфиров 5-гидроксиметилфурфуrolа, основанный на кислотно-каталитической конверсии углеводов в двухфазной системе вода – алифатический спирт (C₄ – C₅).

6. Предложена адекватная кинетическая модель кислотно-каталитической конверсии сахарозы в потоке бутанола, экстрагирующего целевые продукты из каталитически активной водной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leonard R. H. Levulinic acid as a basic chemical raw material. // *Ind. and Engineering Chem.* 1956. Vol. 48. No. 8. P. 1331 – 1336.
2. Sumiki Y., Kojima A. Preparation of levulinic acid and its utilization. I. Levulinic acid from agricultural produce waste. // *J. Agr. Chem. Soc. Japan.* 1944. Vol. 20. P. 651 – 652.
3. Mckenzie B.F. Levulinic acid. // *Organic Synthesis. An annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals.* 1929. P. 50 – 51.
4. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: «Лесная промышленность». 1989. 340 с.
5. Lichtenthaler F.W. Towards improving the utility of ketoses as organic raw materials. // *Carbohydrate Research.* 1998. Vol. 313. P. 69 – 89.
6. Левитин Б.М. Левулиновая кислота, ее свойства, получение и применение. М.: Отделение научно-технической информации и технико-экономических исследований микробиологической промышленности. 1978. 34 с.
7. John C., Speck Jr. The Lobry de Bruyn–Alberda van Ekenstein transformation. // *Advan. In Carb. Chem. And Biochem.* 1958. Vol. 13. P. 63 – 103.
8. Harris D. W., Feather M. S. Studies on the mechanism of the interconversion of D-glucose, D-mannose and D-fructose in acid solution. // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. No. 1. P. 178 – 181.
9. Kyoko K., Keiko H. Transformation of carbohydrates. I. Transformation and degradation of sugars in diluted strong acid solution. // *Yakugaku Zasshi.* 1972. Vol. 92. No. 9. P. 1133 – 1139.
10. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Fifth edition. VCH publ., Wienheim / New York. 1989. Vol. A 5. P. 85 – 120.

11. Pethybridge A.D. A study of the rate of inversion of sucrose in aqueous solutions of some strongly dissociated acids. // J. Chem. Soc. 1969. No. 9. P. 1345 – 1350.
12. Barnett J.W., O' Connor J. Solvent effects on the acid-catalysed inversion of sucrose. // J. Chem. Soc. 1971. No. 6. P. 1163 – 1165.
13. Pigman W., Horton D. The carbohydrates – chemistry and biochemistry. Vol. 4. Academic press. New York – London. 1971. 243 p.
14. Wolfrom M.L., Schuetz R.D. Chemical Interaction of amino compounds and sugars. III. The conversion of D-glucose to 5-HMF. // J. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. P. 514 – 517.
15. Shaw P.E. Acid-catalyzed dehydration of D-fructose. // Carbohydrate Research. 1967. Vol. 5. P. 266 – 273.
16. Kuster B.F.M., Temmink H.M.G. The influence of pH and weak-acid anions on the dehydration of D-fructose. // Carbohydrate Research. 1977. Vol. 54. P. 183 – 191.
17. Kuster B.F.M., van der Baan H.S. The influence of the initial and catalyst concentration on the dehydration of D-fructose. // Carbohydrate Research. 1977. Vol. 54. P. 165 – 176.
18. Kuster B.F.M. The influence of water concentration on the dehydration of D-fructose. // Carbohydrate Research. 1977. Vol. 54. P. 177 – 183.
19. Seri Kei-ichi, Inoue Y., Ishida H. Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-HMF in organic solvent. // Chem. Lett. 2000. No. 1. P. 22 – 23.
20. Rice F.A.H., Fishbein L. Effect of aqueous sulfuric acid on sugar. II. Spectrophotometric studies of the hexoses. // J. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. P. 3731 – 3734.

21. McKibbins S.W., Harris J.F., Saeman J.F., Neil W.K. Kinetics of the acid catalyzed conversion of glucose to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and levulinic acid. // Forest product journal. 1962. Vol. 66. No. 1. P. 17 – 23.
22. Sunjic V., Horvat J., Klaic B. Levulinska kiselina. II. Bazna sirovina iz vlastitih izvora. // Kem. Ind. 1984. Vol. 33. No. 11. P. 599 – 606.
23. Thomas R.W., Schuetts H.A. Levulinic acid. I. Producing from carbohydrates. // J. Am. Chem. Soc. 1931. Vol. 53. P. 2324 – 2328.
24. Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Кузнецов Б.Н. Влияние температуры и продолжительности термokatалитического процесса на выход левулиновой кислоты из целлюлозы и древесины осины в присутствии серной кислоты. // Химия растительного сырья. 1998. № 1. С. 11 – 16.
25. Ефремов А.А., Первышина Г.Г., Кузнецов Б.Н. Получение левулиновой кислоты из отходов растительного сырья древесного происхождения. // Химия растительного сырья. 1997. № 2. С. 23 – 27.
26. Carlson L.J. Process for the manufacture of levulinic acid. US. Pat. 3065263. 1962.
27. Harris. J. Acid hydrolysis and dehydration reaction for utilizing plant carbohydrates. // Appl. Polym. Symp. 1975. No. 28. P. 131 – 144.
28. Leonard R.H. Method of making levulinic acid. US. Pat. 2840605. 1958.
29. Sasseurath C. P. Preparation of levulinic acid from hexose-containing materials. US Pat. 3258481. 1966.
30. Nee C.I., Yse J.W. Furfural and levulinic acid prepared concomitantly from bagasse pith. // Taiwan Sugar. 1975. Vol. 22. No. 2. P. 49 – 53.
31. Ишмухамедова М.С., Минина В.С., Усманов Х.У. Способ получения левулиновой кислоты. Авт. Свид. СССР. № 312845, БИ № 26, 1971.
32. Мельников Н.П., Левитин Б.М., Сергеева Л.А. Способ получения левулиновой кислоты. Патент СССР № 463657. БИ № 10. 1975.
33. Scheuing G., Konz W. Process for the production of levulinic acid. US Pat. 2305738. 1942.

34. Fang Q., Hanna M.A. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum. // *Biores. Technol.* 2002. Vol. 81. P. 187 – 192.
35. Vincenty C., Lassalle J.T., Goodman S. Process for producing levulinic acid. US. Pat. 3267136. 1966.
36. Тарабанько В.Е., Левитин Б.М. Технологический регламент опытно–промышленного производства левулиновой кислоты. Красноярск.: ИХПОС СО РАН. 1992.
37. Чалов Н.В., Козлова Л.В., Короткова Н.В. Маломодульный гидролиз полисахаридов целлолигнина сосны 0.25 и 0.29 % серной кислотой при 230⁰С. // *Гидролизная и лесохимическая промышленность.* 1987. Вып. 7. С. 15 – 18.
38. Шильникова Л.Л. Разработка технологии комплексной переработки растительного сырья с получением фурфурола и левулиновой кислоты: 1964. Отчет № Р–2255 по теме № 18. – Л.: ВНИИГС.
39. Мельников Н.П. Разработка технологии получения левулиновой кислоты с целью уточнения исходных данных комплексной переработки растительного сырья по схеме фурфурол – левулиновая кислота с получением головного продукта – левулиновой кислоты. 1966. Отчет № Р–2444. Л., ВНИИГС.
40. Токарев Б.И., Шарков В.И. Исследование образования оксиметилфурфурола при гидролизе целлюлозы. // *Научные труды Ленинградской ЛТА.* 1963. Вып. 102. С. 153 – 165.
41. Fitzpatrick S.W. Lignocellulose degradation to furfural and levulinic acid. US. Pat. 4897497. 1990.
42. Fitzpatrick S.W. Production of levulinic acid from carbohydrate–containing materials. US. Pat. 5608105. 1997.
43. Dunlop A.P. Process for producing levulinic acid. US. Pat. 2813900. 1957.

44. Ghorpage V.M. Method and apparatus for producing of levulinic acid via reactive extrusion. US. Pat. 5859263. 1999.
45. Касимов Р.Г. Способ получения левулиновой кислоты. Авт. Свид. № 227318. БИ № 30. 1969.
46. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н., Козлов И.А. Способ получения левулиновой кислоты. Пат. РФ № 2174509. БИ № 28. 2001.
47. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: «Мир». 1970. 136 с.
48. Thompson A. Method of making levulinic acid. US. Pat. 2206311. 1938.
49. Richard A. Levulinic acid from sucrose using acidic ion exchange resins. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1975. Vol. 14. No 1. P. 40 – 43.
50. Bryan C. R. Process for the production of levulinic acid. US Pat. 2738367. 1956.
51. Carlini C. Selective saccharides dehydration to 5-HMF by heterogeneous niobium catalysis. // Applied Catalysis A: General. 1999. Vol. 183. No. 2. P. 295 – 302.
52. Benvenuti F., Carlini C. Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-HMF from carbohydrates. // Applied Catalysis A General. 2000. Vol. 193. No. 1 – 2. P. 147 – 153.
53. Lourvanij K., Rorrer G.L. Reactions of aqueous glucose solutions over solid–acid Y–zeolite catalyst at 110 – 160 °C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. Vol. 32. No. 1. P. 11 – 19.
54. Тимохин Б.В., Баранский В.А., Елисеева Г.Д. Левулиновая кислота в органическом синтезе. // Успехи химии, 1999. Т. 68. № 1. С. 80 – 92.
55. Sherman E. Recovery of levulinic acid. US Pat. 2684981. 1954.
56. Dunlop A.P. Recovery of levulinic acid. US Pat. 2684982. 1954.
57. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Издательство Воронежского университета. 1992. 335 с.
58. Michio H. Method for removing levulinic acid. US Pat. 3663368. 1972.

59. Maccallum D. Recovery of levulinic acid. US Pat. 2257389. 1941.
60. Ефремов А.А., Константинов А.П., Кузнецов Б.Н. Экстракция левулиновой кислоты и левоглюкозенона из водных растворов некоторыми органическими растворителями. // Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 822 – 824.
61. Shu C.K., Lawrence B.M. Process for manufacture of levulinic acid esters // J. Agric. Food Chem. 1995. Vol. 43. P. 782 – 790.
62. Lock T.V. Process for manufacture of levulinic acid esters. US Pat. 2763665. 1956.
63. Reynolds K. Process for manufacture of levulinic acid esters. Br. Pat. 735693. 1957.
64. Huffman T. Process for manufacture of levulinic acid esters. US Pat. 3203964. 1965.
65. Hsu C.C. Process for manufacture of levulinic acid and esters. US Pat. 4236021. 1980.
66. Faron W.A., Cuzens S.E. Method for the production of levulinic acid and its derivatives. US Pat. 6054611. 2000.
67. Haury V. E. Manufacture levulinic acid and its esters. US Pat. 2917537. 1959.
68. Cox J.G., Dodds L.M. Manufacture of esters of levulinic acid. US Pat. 2029412. 1934.
69. Moyer W. Method of recovery of levulinic acid. US Pat. 2270328. 1942.
70. Ramos–Rodrigues E. Method of separating levulinic acid as an alkaline–earth levulinate from hexose–containin carbohydrate substrates. US Pat. 3663612. 1972.
71. Cox J.G., Dodds L.M., Clearence C. The solubility of calcium levulinate in water. // J. Am. Pharm. Assoc. 1934. Vol. 7. P. 662 – 664.

72. Brown D.W., Floyd A.J., Kinsman R.G., Roshan–Ali. Dehydration reaction of fructose in nonaqueous media. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1982. Vol. 32. No. 10. P. 920 – 924.
73. Drechsler G., Kopperschlager G. Uber die reaktion von furfuolderivaten mit acrylnitril in alkalischem medium. // J. Fur praktische chemie. 1965. Vol. 27. P. 258 – 274.
74. Beilstein handbook of organic chemistry. IV edition. 1960 – 1979. Vol 18. part 1. P. 131.
75. Ghorpade V., Hanna M. Industrial application for levulinic acid. <http://www.Levulinic.com>.
76. Fleche G. Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural. US Pat. 4339387. 1982.
77. Gaset A. Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural. US Pat. 4590283. 1986.
78. Меламед Д.Э., Левитин Б.М. Получение и применение 5-оксиметилфурфуrolа. // Гидролизная промышленность, 1983. Вып. 7. С. 28 – 30.
79. Newth F.H. The formation of furan compounds from hexoses. // Adv. Carbohydr. Chem. 1951. Vol. 6. P. 83 – 103.
80. Lewkowski J. Synthesis, chemistry and application of 5-HMF and its derivatives. <http://www.arkat.org/arkat/journal/part12/Lewkowski/>.
81. Кочетков Н.А., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И. Химия углеводов. М.: Химия, 1967. С. 37 – 75.
82. Feather M. S., Harris J. F. On the mechanism of conversion of hexoses into 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde and metasaccharinic acid. // Carbohydrate Research. 1970. Vol. 15. P. 304 – 309.
83. Anet E.F.L.J. 3-Deoxyglycosuloses and the degradation of carbohydrates // Advan. In Carbohydrate Chem. 1964. Vol. 19. P. 181 – 218.

84. Haworth W.N., Jones W.G.M. The conversion of sucrose into furan compounds, 5-hydroxymethylfuraldehyde and some derivatives. // J. Chem. Soc. 1944. Vol. 66. P. 667 – 670.
85. Antal M.J., Mok W.S.L., Richards G.N. Mechanism of formation of 5-hydroxymethylfurfural from D-fructose and sucrose. // Carbohydrate Research. 1990. Vol. 199. No. 1. P. 91 – 109.
86. Lichtenthaler F.W. Sugar-derived building blocks. Part 26. Hydrophilic pyrroles, pyridazines and diazepinones from fructose and isomaltulose. // Green Chemistry. 2001. Vol. 3. P. 201 – 209.
87. Kuster B.F.M. Manufacture of 5-Hydroxymethylfurfural. // Starch/Starke. 1990. Vol. 43. P. 312 – 314.
88. Klass D.L. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals. Academic Press, San Diego / London. 546 p.
89. Гринь С.А., Цимбалаев С.Р., Гельфанд С.Ю. Стационарная кинетическая модель накопления 5-оксиметилфурфурола в модельных средах и образцах яблочного сока. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 176 – 182.
90. Гринь С.А., Цимбалаев С.Р., Гельфанд С.Ю. Кинетический изотопный эффект в реакции дегидратации фруктозы в 5-оксиметилфурфурол. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 3. С. 488 – 489.
91. Гринь С.А., Цимбалаев С.Р., Гельфанд С.Ю. Исследование скорости превращения фруктозы в 5-гидроксиметил-2-фуральдегид в нестационарных условиях. // Журнал прикладной химии. 1994. Т. 67. № 9. С. 1514 – 1519.
92. Moye C.J., Krzeminski Z.S. The formation of 5-hydroxymethylfurfural from hexoses. // Austr. J. Chem. 1962. Vol. 16. No. 2. P. 258 – 269.
93. Feather M.S., Harris J.F. Dehydration reactions of carbohydrates. // Advan. In Carbohydrate Chem. Biochem. 1973. Vol. 28. P. 161 – 224.

94. Horvat J., Klaic B., Metelko B., Sunjic V. Mechanism of levulinic acid formation. // *Tetrahedron Lett.* 1985. Vol. 26. P. 2111 – 2114.
95. van Dam H.E., Kieboom A.P.G., van Bekkam H. Mechanism of levulinic acid formation. // *Starch/Staerke.* 1986. Vol. 38. P. 95.
96. Barry C.P., Honeyman J. Fructose and its derivatives. // *Adv. In Carb. Chem.* 1952. Vol. 7. P. 53 – 98.
97. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: “Высшая школа”. 1999. 439 с.
98. Справочник химика. Второе издание. Л.: “Химия”. 1964. Том 3. С. 117 – 118.
99. Белл Р. Протон в химии. М.: «Мир». 1977. 234 с.
100. Paul M.A., Long F. A. H^0 and related indicator acidity function. // *Chemical Reviews.* 1957. Vol. 57. P. 1 – 47.
101. Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Aralova S.V., Kuznetsov B.N. Kinetics of the levulinic acid formation from the carbohydrates at moderate temperatures. // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, Vol. 75, No. 1, P. 117 – 126.
102. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: “Атомиздат”. 1976. 597 с.
103. Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М.: “Мир”. 1966. 324 с.
104. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н., Захарова О.В. Исследование процессов кислотно–каталитической дегидратации углеводов в присутствии бутанола при умеренных температурах. // *Химия растительного сырья.* 2001. №2. С. 5 – 15.
105. Moye C.J. Non–aqueous solvents for carbohydrates. // *Adv. In Carbohydrate Chem. Biochem.* 1972. Vol. 27. P. 85 – 124.
106. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: “Высшая школа”, 1978. 366 с.

107. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: “Наука”. 1970.
720 с.